

50376
1975
51

n° d'ordre : 320

50376
1975
51

THESE

PRESENTEE A
L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

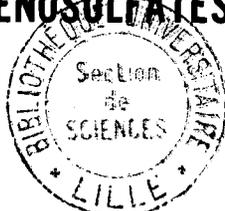
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard PALAVIT

**HYDROGENOSULFATE DE MANGANESE : SYNTHESSES, STRUCTURE, REACTIVITE,
INSERTION DES HYDROGENOSULFATES DANS LA SERIE MSO_3X**



SOUTENUE LE 1er mars 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J. HEUBEL	Président
	JP. BEAUFILS	} Examineurs
	M. DELHAYE	
	S. NOEL	
	J. BERNARD	Membre Invité

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 Jean-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

PROFESSEUR 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
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT 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
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. SEGUIER 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. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ 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. COUTURIER Daniel	Chimie
M ^{lle} 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
M ^{me} 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. CAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
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 ^{lle} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{lle} LEGRAND Denise	Mathématiques
M ^{lle} 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	Sciences Appliquées
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 Economique et Sociales

M. MESSELEIN 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
Mme 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	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mon Maître
Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de

L I L L E

Hommage de ma profonde et respectueuse
reconnaissance.

A ma famille

Témoignage de ma profonde affection.

Que Monsieur le Professeur HEUBEL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, veuille trouver ici ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir confié ce travail et pour l'intérêt constant qu'il a porté lors de sa réalisation, ceci malgré ses occupations nombreuses.

A Monsieur le Professeur BEAUFILS, j'exprime mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je remercie Monsieur le Professeur DELHAYE, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de Thiais de bien vouloir examiner ce travail et de m'avoir permis de réaliser une partie de celui-ci dans son Laboratoire de Spectroscopie Raman.

Que Monsieur le Professeur BERNARD, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Besançon, qui me fait l'honneur de juger ce travail y trouve le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Depuis mon entrée au Laboratoire, Monsieur NOEL a su m'accorder en toute occasion sa bienveillante attention. Il a bien voulu participer à ce Jury, je l'en remercie bien amicalement.

Madame GORREX, a réalisé avec soin et diligence l'impression de ce mémoire, nous tenons à la remercier.

Introduction

L'acide sulfurique étant un diacide peut donner deux séries de sels :

- . Les hydrogénosulfates
- . Les sulfates.

Si les sulfates sont abondamment décrits dans la littérature, on ne possède par contre que peu de renseignements sur les hydrogénosulfates et d'une façon générale, sur les dérivés acides de H_2SO_4 , exception faite des sels alcalins d'ammonium et de nitrosyle (1). En dehors de cette série, seul $Ba(HSO_4)_2$ a été isolé avant le début de nos recherches (69 a). Depuis et simultanément avec les nôtres (71 c) (71 b) (73 d) des travaux analogues faits au laboratoire, puis en dehors ont permis d'isoler $Al(HSO_4)_3$ (71 a) et $In(HSO_4)_3$ (73a). Si l'on excepte ces publications un terme global et imprécis définit les principaux sels acides dérivés de l'acide sulfurique : "les sulfates acides". Ces sels sont pour la plupart mis uniquement

en évidence lors de l'étude de diagramme ($\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) (1) (73c) (52a) et à notre connaissance aucune étude importante n'a jamais été entreprise sur les phases pures.

Cette bibliographie assez mince, si l'on excepte les sels alcalins, ne comporte à notre connaissance, aucun travail sur les hydrogénosulfates de métaux de transition. C'est cette lacune que nous avons cherché à combler en préparant l'hydrogénosulfate de manganèse et celui de nickel. Les préparations étant semblables ainsi que la thermolyse nous avons préféré approfondir les investigations sur le premier (structure, réactivité, données thermochimiques et électrochimiques) pour ouvrir une voie plutôt que de présenter un exposé répétitif moins élaboré. En même temps nous avons examiné le sulfate acide $\text{MnSO}_4, 3\text{H}_2\text{SO}_4$.

Le mémoire présenté au lecteur peut s'ordonner de la manière suivante :

. Le premier chapitre traite exclusivement des préparations de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ et $\text{MnSO}_4, 3\text{H}_2\text{SO}_4$. Le premier peut être obtenu par hydrolyse de $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ mais les deux peuvent être atteints par exploitation mutuelle $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ (52a). Ce travail étant en grande partie publié (73d) nous n'en avons rappelé que l'essentiel. D'autre part, pour ne pas alourdir l'exposé nous avons reporté en fin de mémoire la synthèse de $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ lui aussi original. La même voie est possible pour $\text{Ni}(\text{HSO}_4)_2$. Elle n'a pas été développée.

. L'étude structurale constitue l'essentiel du 2ème chapitre. La diffraction X sur monocristaux est la première étape. Elle fournit les données géométriques indispensables à l'interprétation des spectres de vibration et permet de caractériser l'existence de l'ion HSO_4^- . Nous abordons aussi dans ce chapitre le problème de la liaison hydrogène.

. Deux types de caractères chimiques ont retenu notre attention : d'une part la thermolyse par comparaison avec celle des autres hydrogénosulfates, d'autre part, le caractère acide ; nous avons cherché à les interpréter en utilisant les fonctions thermodynamiques. Ceci nous

a obligé à déterminer un certain nombre de données thermochimiques en raison de la nouveauté du sujet. Tous ces résultats sont rassemblés dans le 3ème chapitre qui se termine par un examen du comportement de l'hydrogénosulfate dans le méthanol où l'ion HSO_4^- peut, moyennant certaines conditions, être mis en évidence.

. Le quatrième chapitre envisage l'ion HSO_4^- comme terme de la série SO_3X^- avec $\text{X}^- = \text{OH}^-$ et introduit une étude comparative des constantes de force de la liaison SX ce qui revient à placer les hydrogénosulfates dans un contexte beaucoup plus général.

. Enfin, le dernier chapitre rappelle sous forme condensée les principaux résultats et les conclusions auxquelles permet d'aboutir ce travail. Pour ne pas nuire à l'unicité du sujet nous avons délibérément placé en annexe la préparation de $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ et MnS_2O_7 qui sont utiles à la compréhension de l'ensemble du mémoire et qui ont été publiés par ailleurs (69f) (71b). Il en est de même de l'appareillage et des techniques analytiques utilisés. Le lecteur intéressé voudra bien s'y reporter.

CHAPITRE I

PREPARATION de $Mn(HSO_4)_2$

Si ce composé n'est pas connu c'est probablement parce qu'il est impossible d'aboutir aux hydrogénosulfates d'éléments de transition par les méthodes simples utilisées pour les alcalins : dissolution dans l'acide sulfurique de sels commerciaux, sulfate, chlorure, carbonate, puis précipitation. La raison majeure en est que les sels d'éléments de transition sont très peu solubles, au moins à température ambiante, dans H_2SO_4 . Kendall et Davidson (21a) font remarquer qu'il est impossible, à température ordinaire, de dissoudre des quantités suffisantes de sulfate dans H_2SO_4 concentré (par exemple 0,29 % en mole pour $NiSO_4$, 0,0096 % pour $ZnSO_4$) ; ces valeurs sont largement inférieures aux quantités stoechiométriques nécessaires à l'obtention d'un hydrogénosulfate. L'analyse des précipités ne correspond pas à une formule simple. Il fallait donc employer des méthodes basées sur des principes différents.

L'une d'elles est l'hydrolyse ménagée du chlorosulfate de manganèse, suggérée par une réaction analogue des sels alcalins (68 c).

Elle nous a obligés à préparer et à caractériser le réactif de départ qui était lui aussi inconnu, mais nous a permis d'isoler et d'identifier avec certitude l'hydrogénosulfate.

L'autre est basée sur l'utilisation du ternaire $MnSO_4$, H_2SO_4 , H_2O grâce auquel on aboutit au même résultat, mais avec des produits commerciaux.

I - HYDROLYSE MENAGEE

On fait passer de l'azote successivement dans une solution sulfurique réglée pour une tension d'équilibre de 6 mm Hg, puis à travers un lit de $Mn(SO_3Cl)_2$. La masse d'échantillon utilisée est de l'ordre de 1,5 g. Les détails de manipulation sont décrits en partie annexe.

L'hydratation a tendance à se localiser à la partie inférieure ; une agitation est indispensable pour éviter la formation d'agglomérats dont la partie centrale resterait anhydre ; elle est faite manuellement à intervalles réguliers. Par spectroscopie IR de la phase gaz effluente, seul le chlorure d'hydrogène est mis en évidence. Les résultats analytiques du solide de fin de réaction (lorsque le test au chlorure s'avère négatif) montrent que les rapports S^{6+} / Mn^{2+} et H^+ / Mn^{2+} sont très voisins de 2.

Cependant pour avoir un bilan pondéral correct il faut admettre la présence d'une quantité d'eau de l'ordre de deux molécules par mole de $Mn(HSO_4)_2$, ce qui peut être dû à l'existence d'un hydrate avec $n > 1$ ou plutôt à la formation locale de solution saturée.

masse introduite en g	$S^{VI} \times 10^3$	$Mn^{2+} \times 10^3$	Bilan en g
1,000	7,11	3,50	0,889

Quoiqu'il en soit, cette quantité d'eau peut être facilement éliminée par thermolyse. Cette réaction d'hydrolyse nous semble exclure la possibilité d'une formation de $MnSO_4 \cdot H_2SO_4$. L'hydrolyse du sel de nickel correspondant nous a conduit de même à : $Ni(HSO_4)_2$ (69b).

II - EXPLOITATION DU DIAGRAMME TERNAIRE $MnSO_4 - H_2O - H_2SO_4$

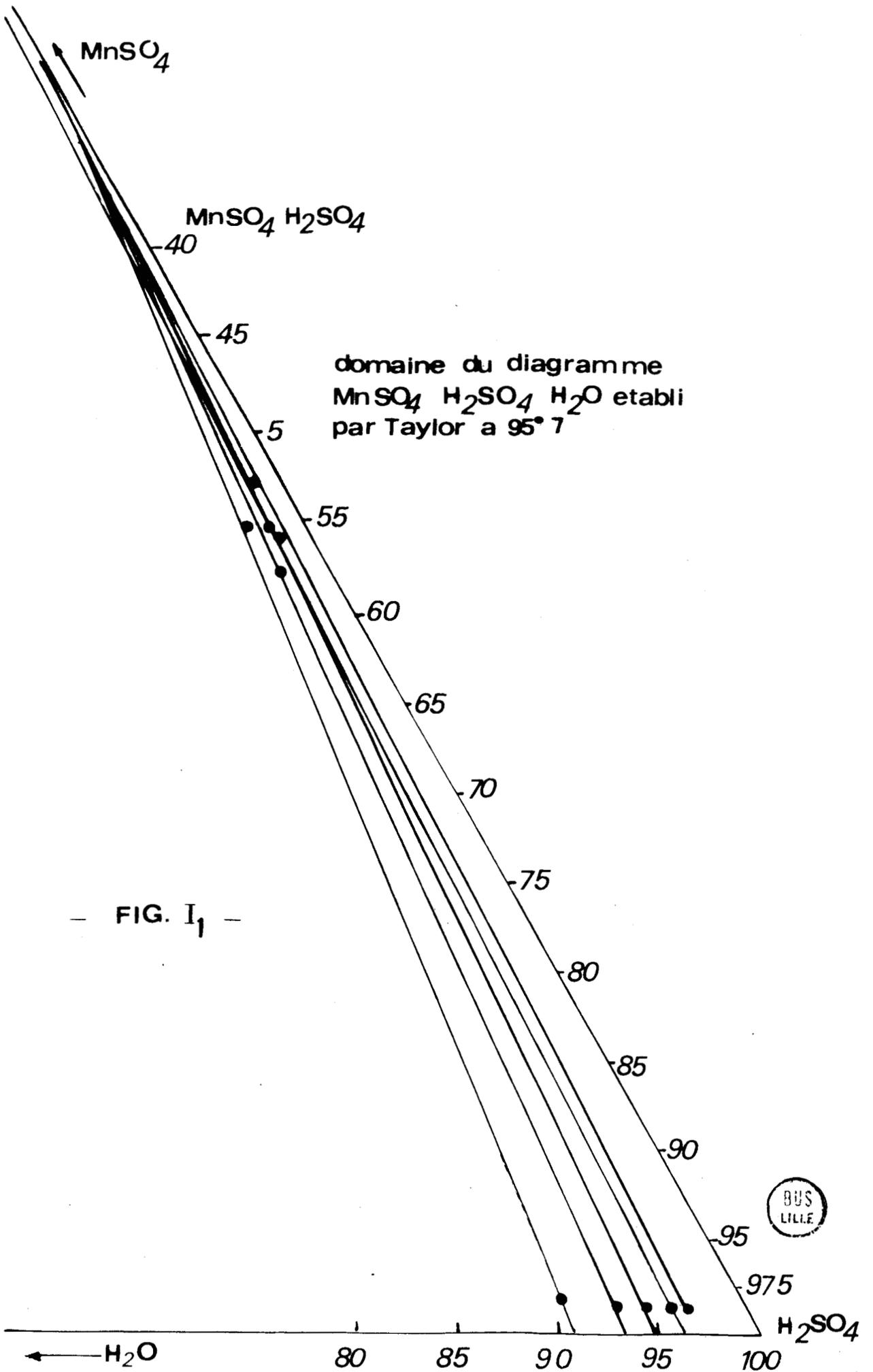
Taylor a publié en 1952 les données sur ce ternaire à 0, 20, 25, 45, 65 et 95°7 en utilisant la méthode des restes (52a).

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

Il est certain que l'auteur n'a analysé les corps de fond qu'en présence de quantités non négligeables de solution mère, ce qui donne à ses extrapolations une dispersion telle qu'il entame une discussion sur la nature exacte de ce corps de fond (fig. I 1).

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

Pour éliminer cet acide, nous avons lavé le résidu de filtration brut en choisissant un bon solvant de H_2SO_4 stable à 95°7 C : le nitrométhane dans lequel $Mn(HSO_4)_2$ est insoluble. Ce solvant doit être soigneusement desséché (62 a) (teneur en eau < 100 ppm), sinon on obtient un mélange sel anhydre + monohydrate. Les lavages doivent être faits rapidement avec CH_3NO_2 préchauffé et en évitant tout abaissement de température qui favoriserait la formation de $MnSO_4 \cdot 3 H_2SO_4$, phase stable dans le diagramme à 65°C.



— FIG. I₁ —

Le dosage donne les résultats suivants :

Masse soumise à l'hydrolyse (g)	$S^{VI} \cdot 10^3$		$H^+ \cdot 10^3$		$Mn^{2+} \cdot 10^3$		Bilan
	Théor.	trouv	théor.	trouv	théor.	trouv	
1,000	8	8	8	7,9	4	3,91	0,985
1,000	8	8,07	8	7,9	4	4	0,990

- T A B L E A U I 2 -

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

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

D'après les données qualitatives de Taylor $MnSO_4$, H_2SO_4 est stable dans H_2SO_4 à 98,6 % entre 95°C et l'ébullition. Nous en avons tiré une préparation de monocristaux par refroidissement lent et contrôlé.

Il nous a semblé intéressant d'isoler le composé $MnSO_4 \cdot 3H_2SO_4$ qui peut être obtenu par exploitation du diagramme à une température plus basse, comme nous l'évoquons précédemment. Le mode opératoire utilisé est identique ; seul diffère la méthode de purification : nous devons, en effet, effectuer de nombreux brassages avec l'anhydride sulfureux liquide.

CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE

I - CRISTALLOGRAPHIE

1) Préparation et récupération des monocristaux.

On prépare une solution saturée de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ dans H_2SO_4 100 % à 180°C . La solution est séparée du corps de fond par filtration (appareillage décrit en partie annexe).

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

L'opération la plus délicate est la récupération de ces monocristaux. En effet, un brusque refroidissement de la solution entraîne une précipitation, soit de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ pulvérulent, soit de

$\text{MnSO}_4 - 3\text{H}_2\text{SO}_4$ si la température s'abaisse en dessous de 96°C . Nous éliminons rapidement à environ 150°C et à l'abri de l'humidité la solution mère à l'aide d'une pipette à piston. Lorsque le maximum de solution est retiré, nous injectons du nitrobenzène déshydraté chauffé préalablement à 150°C , ce qui permet un lavage des cristaux, puis nous amenons lentement l'ensemble à la température ambiante. Une fine couche de nujol est alors versée sur le nitrobenzène. Ces deux liquides n'étant pas miscibles, il nous est facile de pomper la couche inférieure, c'est-à-dire le nitrobenzène et de récupérer alors des cristaux dans une huile, ce qui constitue une protection provisoire et permet une manipulation plus aisée. En effet, les cristaux, qui sont toujours légèrement mouillés de solution mère, sont très hygroscopiques et deviennent opaques instantanément au contact de l'humidité de l'atmosphère.

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

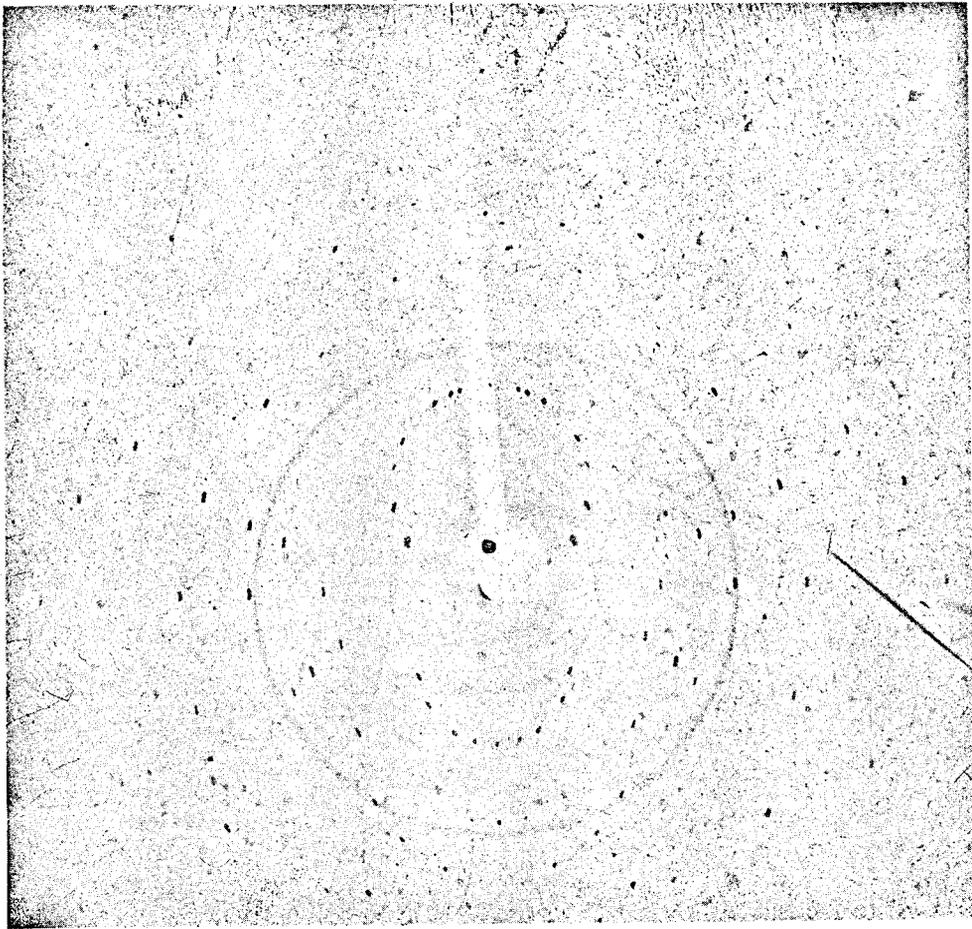
Par le même procédé de cristallisation, nous obtenons une quantité suffisante de très petits monocristaux pour faire un test d'identification par thermogravimétrie.

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

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

2) Détermination de la masse volumique :

Nous avons utilisé la méthode pycnométrique avec immersion dans le tétrachlorure de carbone (voir partie annexe). Pour nous assurer que l'hydrogénosulfate de manganèse n'est pas soluble dans CCl_4 nous avons fait un test de recherche du S^{VI} : 2g de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ sont introduits dans 100 cc de CCl_4 . L'ensemble est maintenu à l'abri de l'humidité et agité pendant quelques jours. L'action d'un sel de baryum



— FIG II_{1a} —



BUS
LILLE

— FIG II_{1b} —

sur une fraction du filtrat ne donne aucun précipité ; dans l'autre partie du filtrat il ne subsiste aucun solide après évaporation du tétrachlorure. $Mn(HSO_4)_2$ est donc insoluble dans CCl_4 .

Par application de la formule (partie annexe)

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

nous avons trouvé une masse volumique de 2,389 g/cm³.

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

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

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

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

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

La strate 0 a la symétrie $C_{2\ell}$

Les strates 1 et 2 ont la symétrie C_{ℓ}

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

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

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

Le cliché de Laue obtenu dans de telles conditions fait apparaître une symétrie par rapport au centre (Fig. II 1 b). Une rotation du cristal de 90° fait apparaître une symétrie verticale sur le cliché (Fig II 1 a). La classe est donc $2/m$, le système est monoclinique.

— TABLEAU II, —

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



4) Etude du réseau :

a). *Mode du réseau :*

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

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

Le mode de réseau est donc primitif.

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

b). *Détermination du groupe spatial :*

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

$hk1$	pas de condition
$ho1$	$h + l = 2n$
oko	$k = 2n$

Ces résultats nous conduisent à envisager comme groupe spatial le groupe $P_2 1/n$. Ce groupe n'est pas reporté dans les tables internationales de cristallographie (3) puisqu'il correspond au $P_2 1/c$, mais avec une orientation différente.

Ainsi, nous avons dû utiliser une chambre de précession : lorsque le cristal est installé sur la chambre, l'axe d'ordre 2 est d'abord déterminé par étude de clichés de Laue et amené parallèlement au faisceau de rayon X ; après ce réglage, nous avons réalisé les clichés de différentes strates intéressantes ; leur examen confirme l'ap-

partenance de l'hydrogénosulfate de manganèse au groupe cristallographique $p2_1/c$. Les paramètres non affinés sont :

$$\begin{aligned} a &= 5,51 \text{ \AA} \\ b &= 8,40 \text{ \AA} \\ c &= 8,23 \text{ \AA} \\ \beta &= 116^\circ \end{aligned}$$

$d = 2,389 \text{ g/cm}^3$; par conséquent, nous devons admettre la présence de 2 molécules par maille.

II - SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

- 1) Application des données cristallographiques à l'étude spectroscopique :

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

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

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

L'étude spectroscopique complète à l'état solide repose sur la structure déterminée à partir de résultats de diffraction X. Plus on aura de données structurales sur le cristal, plus ce travail pourra être affiné. Ainsi, le dénombrement des vibrations par la théorie

des groupes implique la connaissance précise de la maille, et de la position des divers groupements au sein de celle-ci. L'étude du monocristal en polarisation, nécessite, quant à elle, de repérer précisément les axes cristallographiques d'un gros monocristal et de le tailler soigneusement de façon précise par rapport à ceux-ci.

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

a) . Groupe facteur

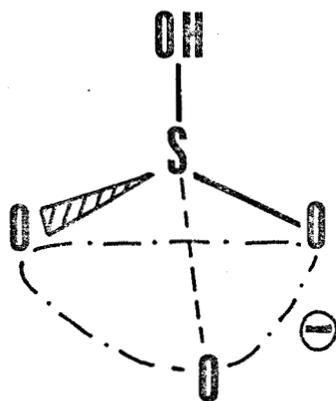
C'est le groupe quotient du groupe d'espace. Chaque élément de ce groupe facteur est formé par la classe triplement infinie de toutes les opérations du groupe d'espace qui ne diffèrent entre elles que par une translation. Le groupe d'espace étant C_{2h}^5 (notation de Schoenflies), le groupe facteur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

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

OH = 1 seule particule

b) Recherche du groupe ponctuel

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



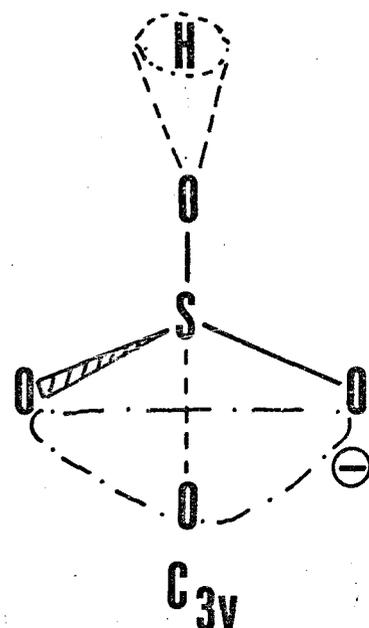
C_{3v}

ion (57 a).

Plusieurs auteurs (57 a)(62b) limitent cet abaissement de symétrie au groupe ponctuel C_{3v} , c'est à dire qu'ils considèrent que le centre de gravité du groupement OH est très voisin de l'axe ternaire et que ce groupement est assimilable à une seule particule.

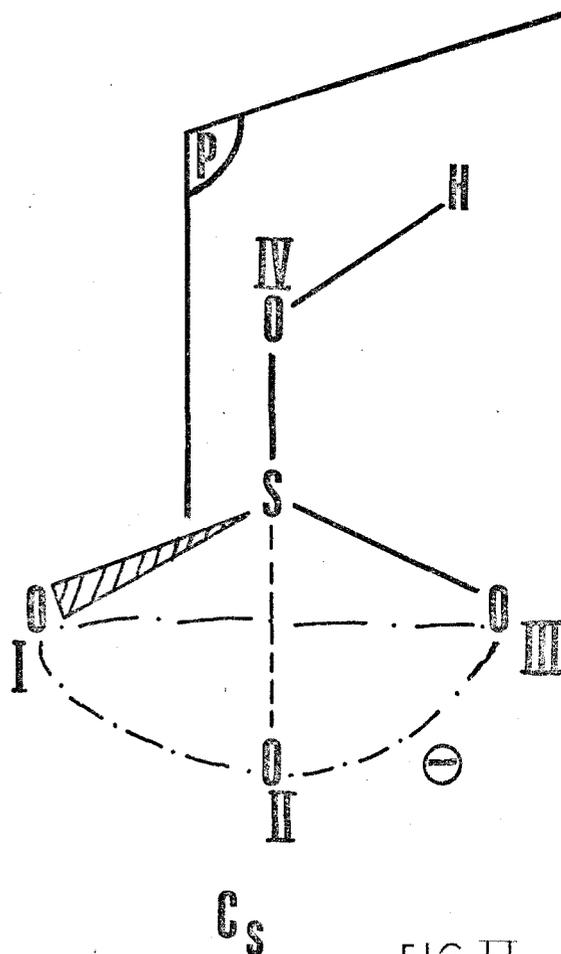
Le modèle C_{3v} pourrait être maintenu pour l'ion HSO_4^- dans la mesure où H, individualisé cette fois, se trouve sur l'axe C_3 , ceci dans la mesure où l'on admet l'alignement des atomes de soufre, oxygène et hydrogène, ou leur angulation, mais avec libre rotation de la liaison OH autour de la liaison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

En toute rigueur, en s'appuyant sur des considérations structurales, l'atome d'hydrogène doit nécessairement se différencier de l'atome d'oxygène, puisqu'il est proposé une valeur voisine de 1 Å (55a) pour la longueur de la liaison O-H. D'autre part, l'hypothèse considérée précédemment de l'alignement des trois atomes n'est pas acceptable étant donné l'hybridation des orbitales de l'oxygène, hybridation qui impose une liaison S-O-H angulaire. Un effet de résonance entre les trois autres atomes d'oxygène répartit également



- FIG II 2 b -

$HO_{IV}SO_{III}$ dans un plan



- FIG II 2 c -

la charge négative et place préférentiellement l'atome d'hydrogène dans un plan O_3-S-O_4 (ou dans les deux autres possibilités équivalentes), et interdit donc la libre rotation.

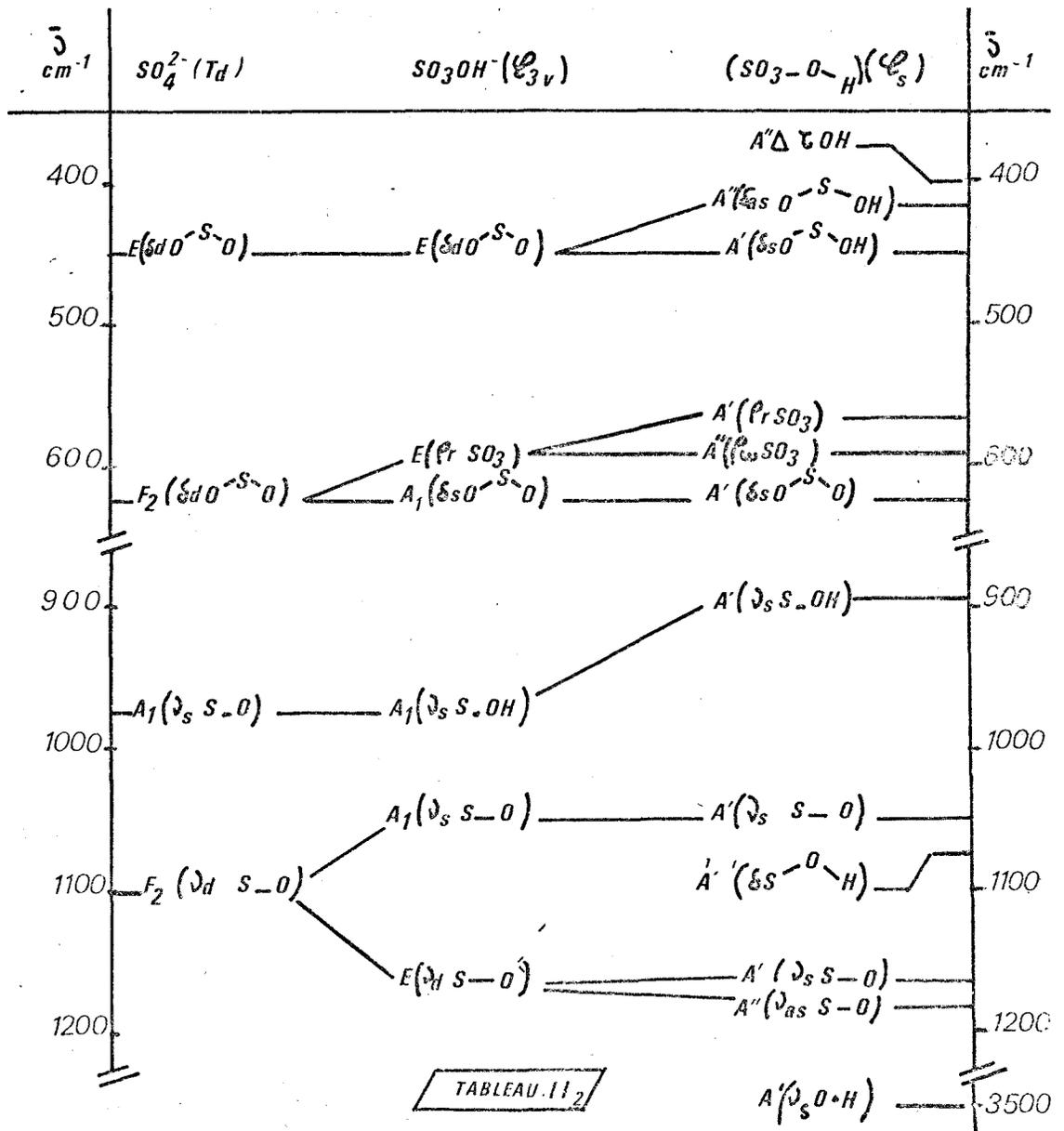
Dans ce cas, le groupe ponctuel de l'ion hydrogénosulfate est C_s .

Une justification supplémentaire de l'abandon du modèle proposé par Gillespie et Siebert réside dans le fait que seules six fréquences fondamentales apparaîtraient alors ($3A_1 + 3E$) pour C_{3v} , ce qui ne correspond pas à ce que nous observons (comme nous le verrons par la suite).

c) Tableau de relation

L'abaissement de symétrie, à partir de C_{3v} , nous conduit donc au groupe de symétrie C_s . Nous devons alors observer 9 raies dont 6 proviennent de la levée de dégénérescence des modes d'espèce E

correspondance
entre les groupes
de symétrie
 T_d, C_{3v} et C_s



(tableau II-2) comme l'indique Nakamoto (4). D'autre part, la présence de l'atome d'hydrogène impose 3 modes nouveaux : respectivement la vibration d'élongation symétrique de la liaison O-H(A'), la vibration de déformation coplanaire de l'angle S-O-H (A') et la vibration de déformation hors du plan de cet angle (A''), qui peut être aussi considérée comme une torsion oscillation de O-H autour de l'axe S-O. Ainsi, doivent apparaître 8 raies polarisées d'espèce A' et 4 raies dépolarisées d'espèce A'' pour les modes fondamentaux normaux de vibration.

d) Discussion du groupe de site :

Le groupe de site est un sous groupe du groupe moléculaire (46a) ; par conséquent le cristal ne peut posséder une symétrie supérieure à Cs ; d'autre part, le centre de gravité de l'ion hydrogénosulfate doit se trouver dans les sites compatibles avec la symétrie C_{2h}, c'est à dire Ci et Cl.

Le fait que le nombre de molécules par maille est de 2, entraîne évidemment dans cette maille la présence de 2 atomes de manganèse, 4 atomes de soufre, 16 d'oxygène ainsi que 4 d'hydrogène.

On doit envisager les sites cristallographiques suivants (3)

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

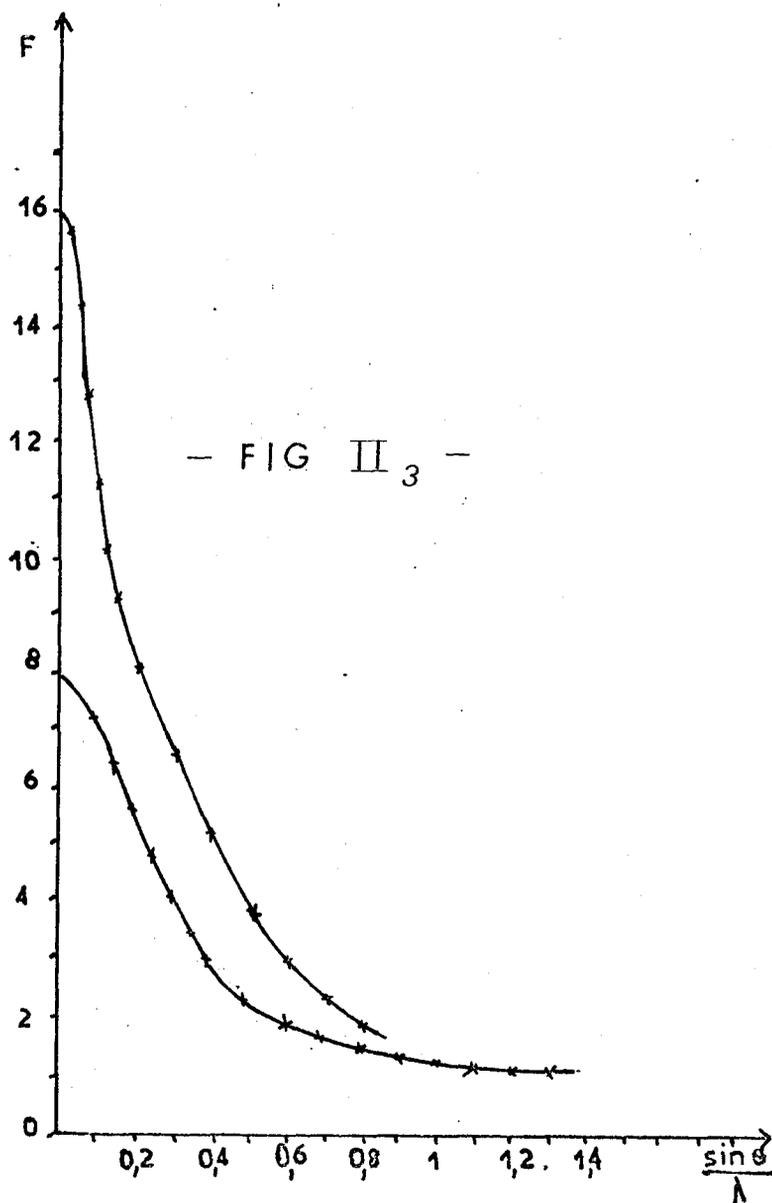
hkl = pas de conditions

hol $l = 2n$

oko $k = 2n$

2d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	} $hkl : k + l = 2n$
2c	$\bar{1}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	
2b	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	
2a	$\bar{1}$	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	

On peut considérer que les atomes de manganèse sont placés dans des positions particulières de multiplicité deux. De plus, l'examen, pour hkl quelconque, de la condition $k + l = 2n$, ne nous permet pas de prévoir si les autres positions particulières seront occupées préférentiellement par des atomes d'oxygène ou de soufre ; en effet, l'observation de la courbe : facteurs de diffusion = $f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$



(fig II-3) montre que les facteurs de l'oxygène (58d) et du soufre (55d) ne peuvent différer notablement que pour des valeurs faibles de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et donc n'intéresser qu'un nombre très restreint

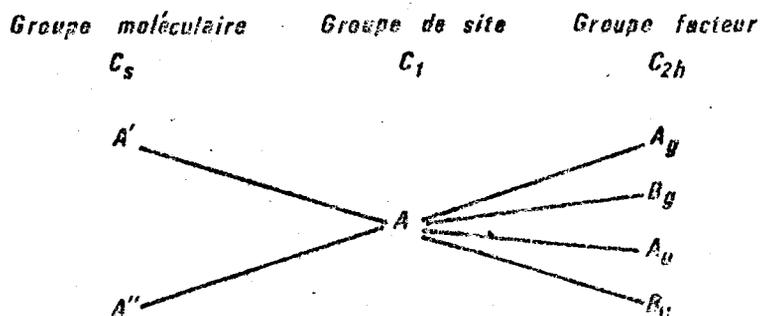
de tâches de diffraction. Dans ces conditions, et compte tenu du nombre élevé d'atomes par maille, on peut admettre que la plupart de ces atomes seront placés dans des positions générales, ce qui conduit vraisemblablement à un groupe de site C_1 pour l'hydrogénosulfate de manganèse.

e) *Corrélation* :

Le tableau de corrélation (II-3) est donc le suivant (55b)

- T A B L E A U II - 3 -

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



Les modes normaux de vibration sont donc : (tableau II - 4)

T A B L E A U II - 4 -

Modes normaux	Nombre total des modes normaux	Modes acoustiques	Vibrations externes		vibrations internes	activité
			Translations	librations		
A_g	18	0	3	3	12	α_{xx}, α_{yy}
B_g	18	0	3	3	12	α_{zz}, α_{xy} α_{yz}, α_{xz}
A_u	18	1	2	3	12	μ_z
B_u	18	2	1	3	12	μ_x, μ_y

2) Attribution pour HSO_4^- monomère

Dans la littérature, des attributions sont proposées pour les spectres de HSO_4^- Raman ou infrarouge obtenus pour des solutions aqueuses d'hydrogénosulfate de sodium (57a)(61b) et pour des solutions aqueuses d'acide sulfurique (62b), ou pour un composé fondu, mais à une température telle que son point de décomposition soit dépassé (62 c). On trouve également des travaux (64a) portant sur les variations des spectres infrarouges et Raman de NH_4HSO_4 et RbHSO_4 reliées aux transitions ferroélectriques. Ces travaux ne comportent aucune attribution. Il en est de même des spectres d'hydrogénosulfates relevés dans un fichier de spectres (52b)(60a) Un peu plus récemment, Giguere et Savoie (64b) proposent une attribution pour HSO_4^- tirée du spectre du monohydrate de l'acide sulfurique à -180°C . Après la publication de notre mémoire (71c) est parue une étude du spectre Raman de NH_4HSO_4 (72b).

Le tableau suivant (II-5) rassemble les diverses propositions d'attribution pour l'ion HSO_4^- :

- T A B L E A U II-5 -

	(a)	(b)	(c)	
S-OH wag.	411	429	409	OH wagging (sym.)
			457-471	OH wagging (antisym.)
			(470)?	SO_3 bend. (tot.sym.)
SO_3 asym. bend	594	594	575/560	SO_3 bend. (sym.)
SO_3 sym. bend	594	594	599	SO_3 bend. (antisym.)
			640	OH torsion oscil.
S-OH stretch.	895	887	890	OH stretch.
SO_3 sym. stretch	1040	1051	1047/1061	S-O stretch. (tot.sym.)
			1280	S-OH bend.
SO_3 asym. stret.	1195	1200	1203	S-O stretch. (sym.)
			1280	S-O stretch. (antisym.)
			2840	O-H stretch.

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

(tableau II-2) comme l'indique Nakamoto (4). D'autre part, la présence de l'atome d'hydrogène impose 3 modes nouveaux : respectivement la vibration d'élongation symétrique de la liaison O-H(A'), la vibration de déformation coplanaire de l'angle S-O-H (A') et la vibration de déformation hors du plan de cet angle (A''), qui peut être aussi considérée comme une torsion oscillation de O-H autour de l'axe S-O. Ainsi, doivent apparaître 8 raies polarisées d'espèce A' et 4 raies dépolarisées d'espèce A'' pour les modes fondamentaux normaux de vibration.

d) Discussion du groupe de site :

Le groupe de site est un sous groupe du groupe moléculaire (46a) ; par conséquent le cristal ne peut posséder une symétrie supérieure à Cs ; d'autre part, le centre de gravité de l'ion hydrogénosulfate doit se trouver dans les sites compatibles avec la symétrie C_{2h}, c'est à dire Ci et Cl.

Le fait que le nombre de molécules par maille est de 2, entraîne évidemment dans cette maille la présence de 2 atomes de manganèse, 4 atomes de soufre, 16 d'oxygène ainsi que 4 d'hydrogène.

On doit envisager les sites cristallographiques suivants (3)

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

hkl = pas de conditions

hol l = 2n

oko k = 2n

2d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	}	} hkl : k + l = 2n
2c	$\bar{1}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	}	
2b	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	}	
2a	$\bar{1}$	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	}	

- TABLEAU II₆ -

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



- XO_3 stretch. symétriques :

1 030 cm^{-1} pour $HClO_4$

1 050 cm^{-1} pour HSO_4^-

950 cm^{-1} pour HPO_4^{--}

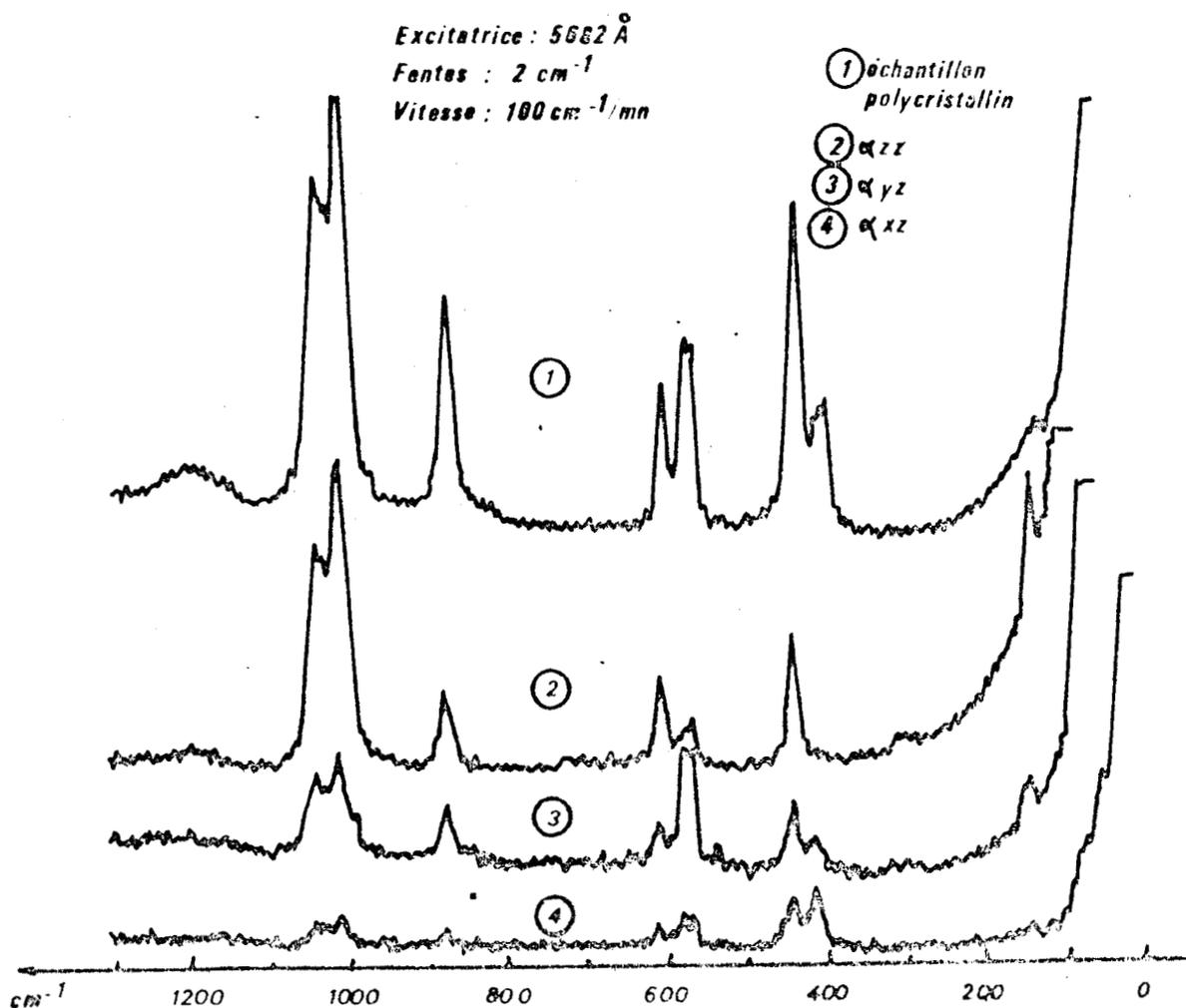
De même les vibrations attribuées aux déformations du squelette XO_3 sont placées dans des positions proches : entre 520 et 575 cm^{-1} pour HPO_4^{--} et entre 525 et 585 cm^{-1} pour $HClO_4$, ce qui nous permet déjà de considérer que les fréquences situées à 565, 585 et 615 cm^{-1} dans le spectre de HSO_4^- peuvent être attribuées à ces modes.

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

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

Nous avons donc dû faire une étude comparative avec un autre hydrogènesulfate, qui donne aisément des monocristaux et fond sans décomposition. Nous avons choisi NH_4HSO_4 de même groupe spatial C_{2h}^5 (16 molécules par maille) (58 b) et possédant le même groupe de site, c'est à dire C_1 afin de pouvoir étendre les résultats obtenus au sel de manganèse. Nous remarquons que dans nos conditions expérimentales seul l'effet de site est observé ; l'effet de couplage ne peut être détecté avec l'appareillage utilisé ; cependant, il faut considérer, conformément au tableau II-3 de corrélation, que chaque raie Raman correspond au doublet $A_g + B_g$; de même chaque bande

d'absorption infrarouge est un doublet $A_u + B_u$. Les spectres sont reportés dans la figure II-4.



— FIG II₄ —

Les résultats des mesures de polarisation sont consignés dans le tableau II - 7 .



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

$\Delta\nu$ cm^{-1}	Polarisation		Intensités des raies observées			
	état fondu		Monocristal			Poudre polycristalline
			$y(zz)x$ \bar{x}	$y(yz)x$ \bar{x}	$y(xz)x$ \bar{x}	
145	-		32	8	4	5
407	} Dp	}	~ 0	}	18	28
418						24
447	P		43	21	14	70
576	} Dp	}	15	40	14	39
589						42
610	P		28	14	7	30
883	P		25	15	5	47
1022	P		100	32	9	100
1044	P		71	25	7	70
1194	Dp		~ 6	3	~ 2	~ 9

- TABLEAU II₇ -

x Notation de Porto.

Ils confirment l'attribution partielle précédent et permettent en particulier de lever l'indétermination sur les modes ρ_r et ρ_ω SO_3 ainsi que de compléter l'attribution des modes $\Delta\tau\text{OH}$, $\delta \text{O}-\text{S}-\text{OH}$ et $\delta \text{S}-\text{O}-\text{H}$.

Nous reportons le tableau de résultats et l'attribution proposée par (72b) (II-8).

Table 1. Internal molecular frequencies at room temperature, cm^{-1} .

XX		YY		ZZ		XZ		XY		YZ	
ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
404 s	13			404 s	16	410 sh					
445		446 s		443 vs	15	419 448		419 18 449 14		418 446 16	$\nu_2 \text{SO}_4^{2-}$
578		575 582		586 16		576 s 583 sh		585		575 s 583 s	$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$
609 s	10	611 s 11		612 wsh		611		615		615 19	
		750 vw									S-O-H torsion
881 s	18	887 s 18		883 s		880 17		883 w		882 19	$\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$
1014 vs 1043 vs		1017 vs 1046 vs		1014 s 1043 s		1017 1044		1017 1047		1018 1046	$\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$
1155 1188 sh				1160 w		1160 w 1213		1168			$\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$
1250 sh 1275 sh		1235 sh 1280 sh		1220 sh 1275 wsh		1230 sh 1281 w		1230 wsh 1280 w		1235 w	S-O-H bend
1438		1445 w		1438 95		1435 w		1435		1430 w	$\nu_4 \text{NH}_4^+$
1630 w 1685		1630 vw 1680 w		1630 vw 1680		1685 w		1685 w		1635 vw 1680 w	$\nu_2 \text{NH}_4^+$
1900 vw,b		1860 vw,b 2423 w 2540 w		1900 vw,b				1900 vw,b 1420 vw			$\nu_1 + \nu_3 \text{SO}_4^{2-}$
2856 w 2920 vw 3160 ~ 95		2870 ~ 600 3160 ~ 100		2860 vw 3175 ~ 140		1870 vw 3180 w 3280 w		2855 w 80 3095 wsh 3210 w		2890 vw 3190 vw 3260 w	O-H str. and $2 \nu_4 \text{NH}_4^+$ ν_1 and $\nu_3 \text{NH}_4^+$ $2 \nu_2 \text{NH}_4^+$

s: strong, w: weak, vw: very weak, b: broad, sh: shoulder.

- TABLEAU II 8 -

Les auteurs proposent une hypothèse différente de la nôtre, à savoir qu'ils considèrent pour ce composé un assemblage d'ions sulfate dont la cohésion est maintenue par des liaisons O - H ... O : c'est pourquoi ils font apparaître dans leur attribution les modes normaux de SO_4^{2-} . Signalons que cette étude porte uniquement sur l'état monocristallin.

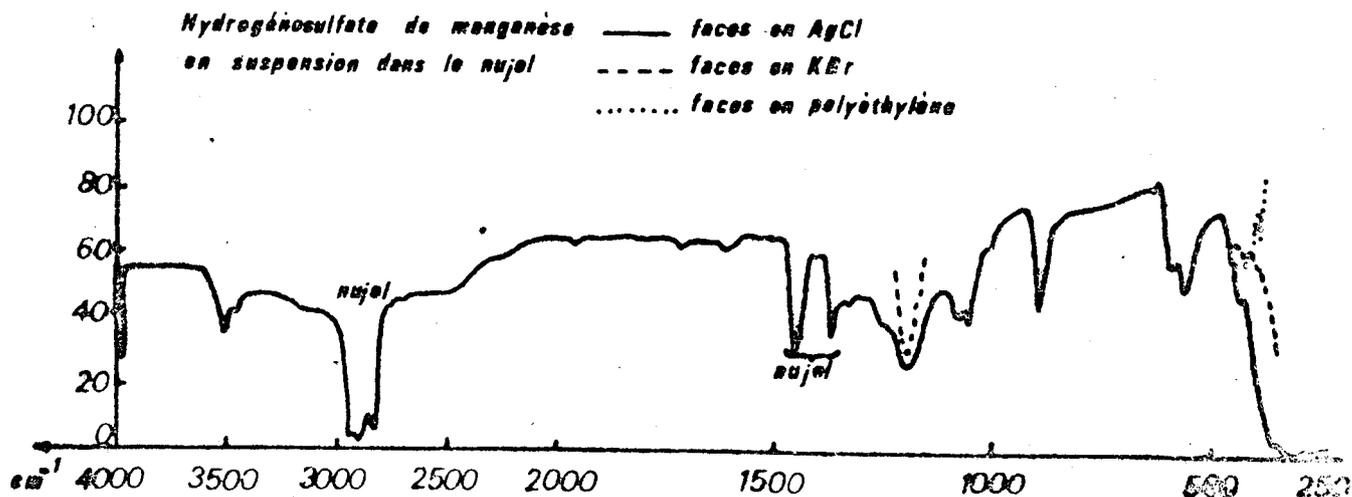
Le tableau II 9 résume nos propositions pour l'hydrogénéosulfate de manganèse, dont le spectre infrarouge est donné (fig II 5).

En regard, nous avons placé les fréquences correspondantes de l'hydrogénéosulfate d'ammonium. Les résultats de notre étude portant sur d'autres hydrogénéosulfates alcalins et de baryum (tableau II 9)

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

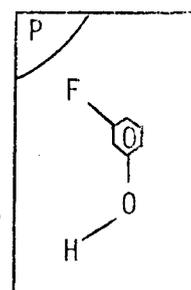
BUS
LILLE

s'intégrant parfaitement dans cet ensemble.



- FIG II₅ -

Par contre, il nous est impossible d'admettre que la fréquence attribuée par Giguère à une torsion-oscillation de la liaison OH puisse se trouver à 640 cm^{-1} dans l'hydrogénosulfate. En effet, les fréquences dues à une rotation empêchée de la liaison OH autour de l'axe S-O ne peuvent être aussi élevées, puisque la littérature donne par exemple, pour une même vibration dans CH_3OH la valeur 250 cm^{-1} (50a). Pour le métafluorophénol, composé possédant une forme voisine du nôtre, la raie à 320 cm^{-1} est attribuée à la fréquence de torsion la plus élevée (59a). Il apparaît donc que les fréquences d'une torsion augmentent avec la masse du squelette, mais ne peuvent atteindre les valeurs proposées par Giguere et Chaptman. D'ailleurs, l'attribution de Giguere et Savoie s'appuie sur le fait que le composé deutéré présente le même mode à 460 cm^{-1} ; cette fréquence (spectre reproduit fig II 6), est également attribuée dans DSO_4 au mode de déformation totalement symétrique de SO_3 ; mais si l'on regarde le spectre de l'acide deutéré monohydrate, à -180° , on observe une bande très large dans la zone de 600 cm^{-1} avec un épaulement qui se situe justement vers 650 cm^{-1} . Cet épaulement pourrait être la fréquence inchangée du composé hydrogéné.



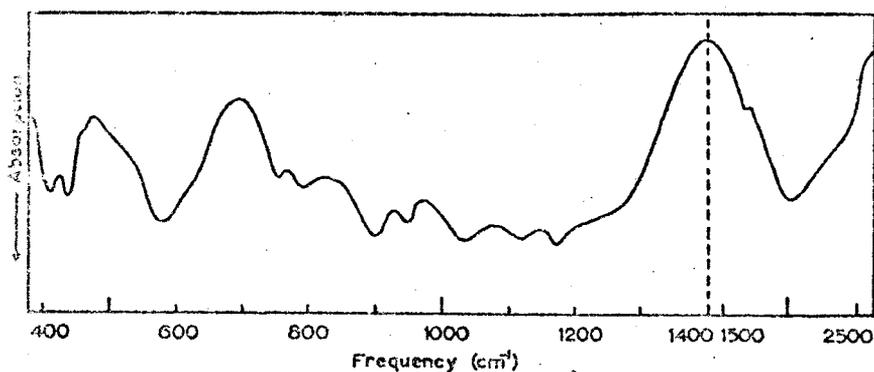


FIG. 7. Infrared-absorption spectrum of the deuterated monohydrate of sulfuric acid at -180°C .

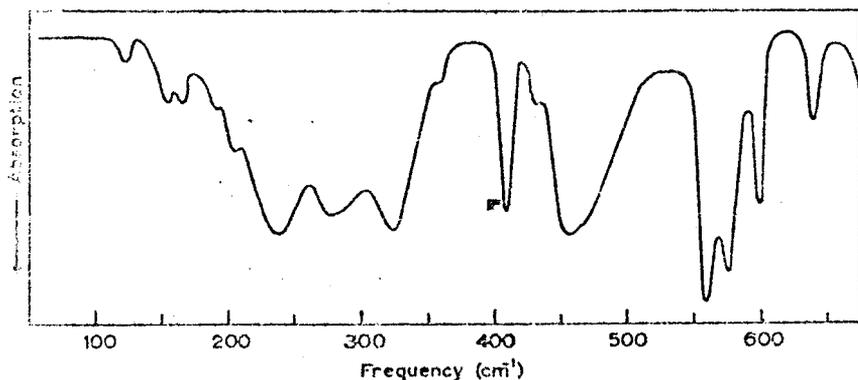


FIG. 6. Absorption spectrum in the far infrared of sulfuric acid monohydrate at -180°C .

- FIG II₆ -

En raison de l'abaissement de fréquence par deutération, Chapman attribue la fréquence 970 cm^{-1} dans Na_2HPO_4 à la déformation hors du plan de l'angle P-O-H ; il nous semble plutôt que cette fréquence devrait être attribuée à la déformation de l'angle P-O-H dans le plan, puisque dans HSO_4^- on trouve vers 1050 cm^{-1} une raie polarisée attribuable à ce mode.

3) Etude de la liaison hydrogène O-H - - - O

Pour aborder le problème des vibrations de la liaison O-H - - - O, l'étude à l'état solide en suspension dans le nujol est insuffisante parce que ce dernier présente justement une bande d'absorption dans la région intéressante ; il nous faut donc recourir à l'utilisation du fluorolub qui laisse alors apparaître deux bandes larges respectivement situées à 2940 cm^{-1} et 3180 cm^{-1} ; pour un tel mode ν_s O-H, nous pouvions dans nos conditions expérimentales nous attendre à observer une seule fréquence . En effet, la littérature signale un phénomène analogue pour les composés du même type (68d) : la

fonction potentielle pour les liaisons O-H - - - O présente deux minima et les travaux effectués par CANNON (58c) ont tenté d'expliquer ce phénomène. Il se produit vraisemblablement un transfert du proton à travers la barrière de potentiel par effet "tunnel", ce qui expliquerait le dédoublement et la largeur des bandes.

Dans la littérature, on trouve une valeur très voisine de 3700 cm^{-1} pour les fréquences ν_s des liaisons O-H pratiquement libres et nous constatons donc, étant donné le déplacement observé de cette fréquence, que nous sommes en présence de liaisons hydrogène dans $\text{Mn}(\text{H SO}_4)_2$.

Nakamoto (55 a) a relié le déplacement de la fréquence $\nu_s \text{ OH}$ à la longueur d'une liaison hydrogène, ce qui va nous permettre d'aborder la résolution de ce problème. En effet, la résolution structurale nécessiterait pour être rigoureuse la mise en oeuvre de techniques très spécialisées comme par exemple la diffraction des neutrons. Dans notre cas, nous emploierons des résultats spectroscopiques qui devraient nous permettre d'évaluer les distances OH ---- O et O-H, ainsi que l'angle $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ par l'utilisation de relations empiriques (55.) ; de même, nous essaierons d'envisager des modèles différents de l'ion HSO_4^- monomère, dimère ou chaîne par exemple, modèles qui pourraient être constitués par l'existence de ces liaisons hydrogène, notablement plus énergétiques que de simples liaisons intermoléculaires.

a) Evaluation de la distance O-H et de l'angle $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

L'exploitation de la courbe longueur de la liaison OH $\overset{\circ}{\text{O}}$ (en Å) en fonction du nombre d'ondes (en cm^{-1}) (55a) va déjà nous fournir une estimation de la distance entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène ; cependant, nous devons prendre une valeur moyenne pour la fréquence utilisée, comme d'ailleurs l'ont fait BLING, HADZI et NOWAK (60b) pour KHSO_4 ; dans notre cas, la valeur moyenne de la fréquence est 3060 cm^{-1} ce qui nous donne 2,73 Å pour la distance OH $\overset{\circ}{\text{O}}$ et 0,99 Å pour la distance O-H. D'après CHIDAMBARAM (68e) la valeur moyenne de l'angle $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ est donnée par l'expression :

$$\begin{array}{l} \text{angle } \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{H} \text{---} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} = 277,7 - 40,08 R (0-0) \\ \text{soit} = 277,7 - 40,08 \times 0,99 = 168^\circ \end{array}$$

ce qui vérifie l'approximation fréquemment faite d'une liaison OHO linéaire.

b) *Influence possible de l'existence des liaisons hydrogène sur la forme structurale de l'hydrogènesulfate.*

Dans l'étude spectroscopique précédente, nous avons voulu caractériser la présence du groupement HSO_4 ; de ce fait, nous avons travaillé dans des conditions telles (en solution ou à l'état fondu) qu'elles nous permettaient de considérer l'ion HSO_4^- monomère (et isolé) et ainsi attribuer les différents modes internes. L'existence des liaisons hydrogène peut avoir une incidence sur l'assemblage des groupements HSO_4 dans l'étude à l'état solide.

Nous pouvons donc envisager plusieurs hypothèses :

- . HSO_4^- monomère, hypothèse déjà prise en considération
- . $(\text{HSO}_4)_2^{2-}$ dimère
- . $[(\text{HSO}_4)_2]_n^{2-}$ chaîne

a) Dimère cyclique

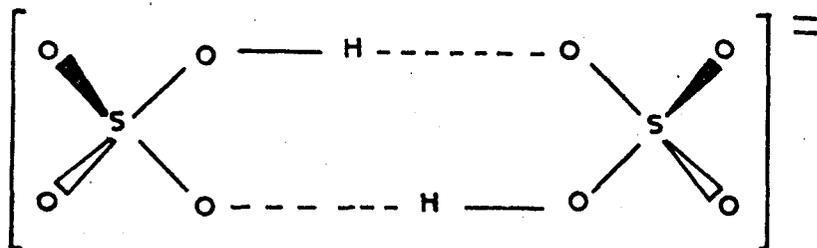
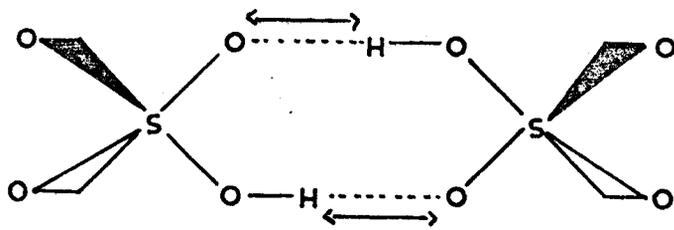
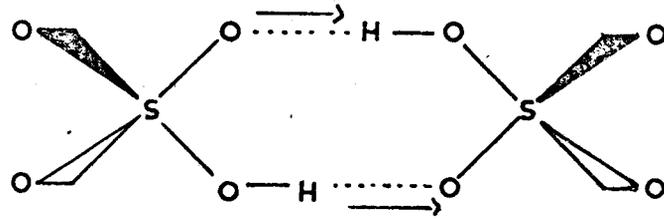


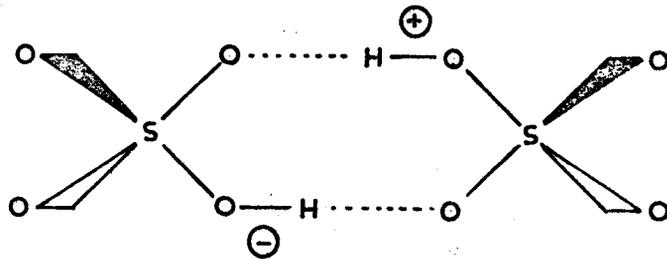
fig II 7



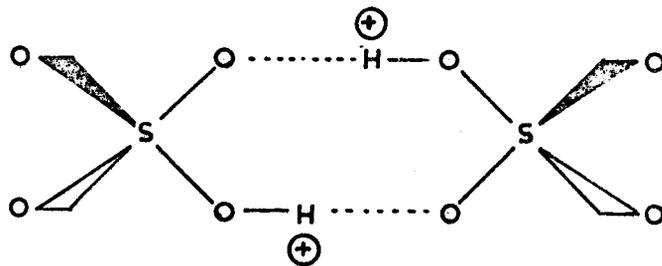
Ag



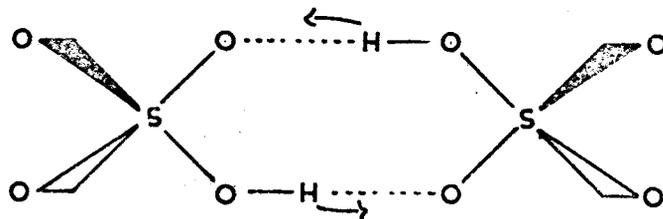
B_u



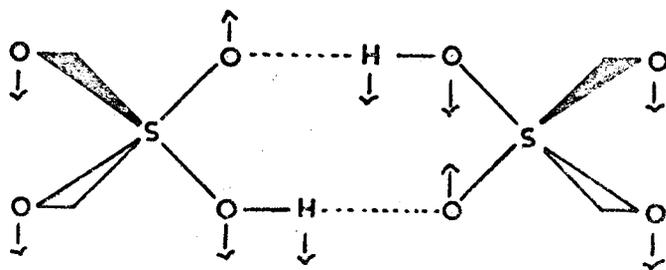
B_g



A_u



Ag



A_u



◦ Groupe moléculaire

La symétrie de cet ion "dimère isolé" est $C_{2h}(EC_2i\sigma_h)$

◦ Le groupe facteur

Le groupe spatial reste le même $P_{2I/C}(C_{2h}^5)$. Le groupe facteur est donc C_{2h} .

◦ Groupe de site

Les seuls sites possibles sont C_I ou C_i . Si on considère $2(SO_4H)_2^{2-}$ par maille, il faut :

$$s = \frac{\text{ordre du groupe facteur}}{\text{ordre du groupe de site}} = 2, \text{ ce qui entraîne, l'ordre}$$

du groupe facteur étant 4, un ordre égal à 2 pour le groupe de site. Ceci montre que si une telle hypothèse est réalisée, le centre de gravité doit se trouver obligatoirement dans un site C_i seul sous groupe de C_{2h} qui possède l'ordre 2.

◦ Dénombrement

Modes internes

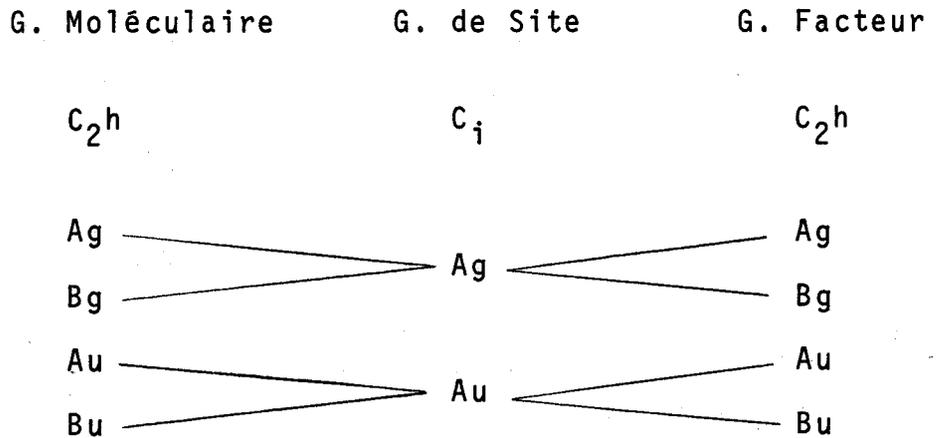
- pour l'ion dimère isolé

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	n
Ag	I	I	I	- I	10
Bg	I	- I	I	- I	5
Au	I	I	- I	- I	6
Bu	I	- I	- I	I	9
N_R	12	0	0	8	
$X_{(R)}$	30	0	0	8	

$$\nu = 10 A_g + 5 B_g + 6 A_u + 9 B_u$$

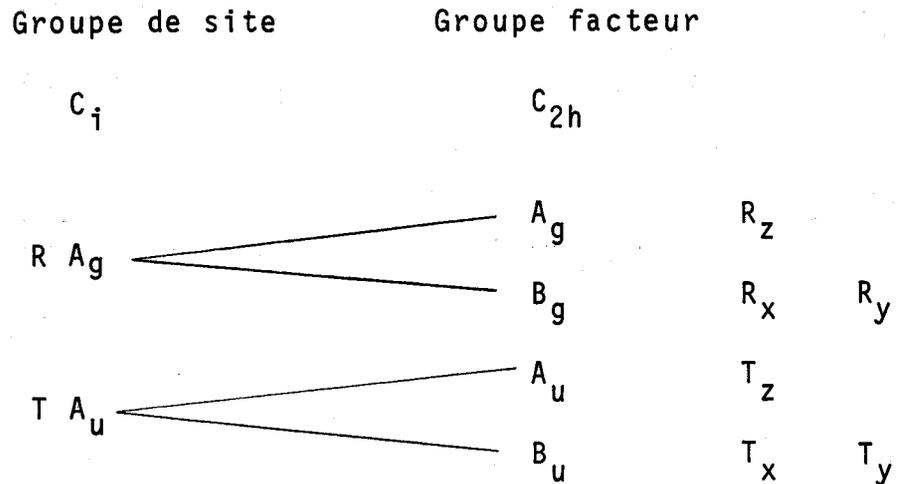
Nous représentons fig. (II 8) les 6 mouvements dus à 0 - H ----0.

- pour le cristal



soit $\alpha = 15 A_g + 15 B_g + 15 A_u + 15 B_u$

Modes externes



- Librations

$$3 A_g + 3 B_g$$

- *Translations*

$$3 A_u + 3 B_u$$

soit en tenant compte des 3 modes acoustiques
($1 A_u + 2 B_u$), $2 A_u + 1 B_u$.

B) Chaîne

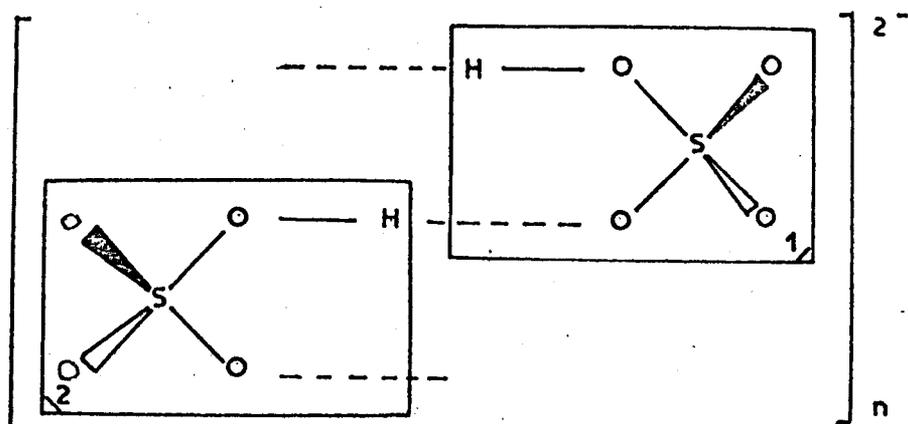


fig II 9

• Groupe moléculaire

Nous devons dans ce cas considérer le motif (fig. II 9) dimère non bouclé qui se répète dans la chaîne. Ce motif "isolé" possède la symétrie C_s (E, σ)

• Groupe facteur

Nous conservons le même groupe facteur C_{2h}

• Groupe de site

Le groupe de site de chaîne est C_1 puisque C_s n'existe pas comme site cristallographique dans C_{2h}^5 et que C_i n'est géométriquement pas possible.

• Dénombrement

Modes internes

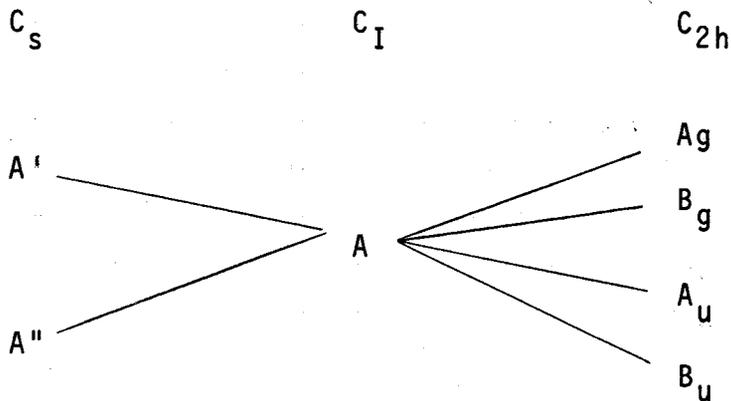
- pour le motif de chaîne isolé

C_s	E	σ	n
A'	I	I	19
A''	I	- I	11
N_R	12	8	
X	30	8	

$$\sigma_V = 19 A' + 11 A''$$

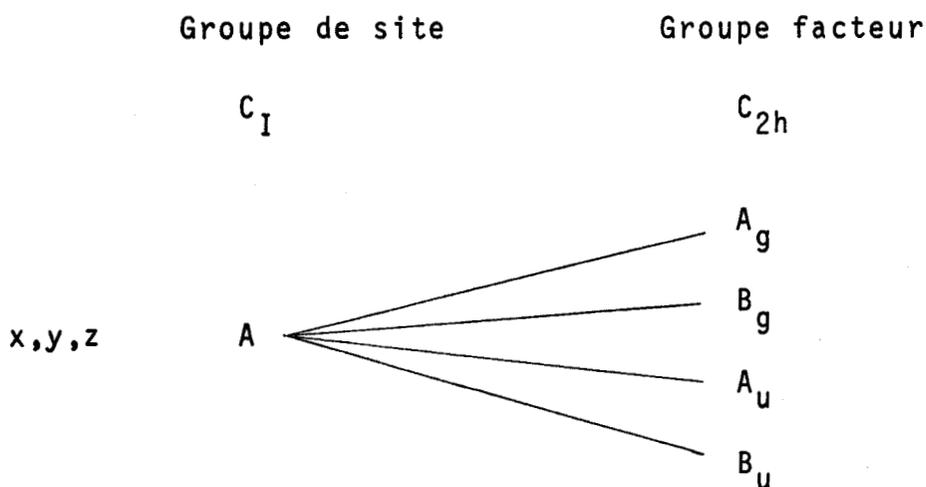
Ce nombre de vibrations s'explique par le fait que les 2 groupements I et II du motif de chaîne vont vibrer avec un léger décalage ce qui entraînera des dégénérescences accidentelles. On double donc le nombre des vibrations observées pour le monomère et on y ajoute les fréquences dues à O-H---O. Néanmoins, il faut remarquer que les fréquences dégénérées seront trop proches pour être décelables.

- pour le cristal



$$\sigma = 30 A_g + 30 B_g + 30 A_u + 30 B_u$$

Modes externes



- *Librations*

Une seule rotation est possible autour de l'axe de chaîne

$$\sigma \text{ rot} = 1 A_g + 1 B_g + 1 A_u + 1 B_u$$

- *Translations*

$$3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$$

soit en tenant compte des 3 modes acoustiques
($1 A_u + 2 B_u$)

$$3 A_g + 3 B_g + 2 A_u + 1 B_u$$

Nous rassemblons les résultats des différentes hypothèses dans le tableau suivant (II-10).



	RAMAN			INFRA ROUGE		
	Internes	Translation	Rotation	Internes	Translation	Rotation
Monomère { site C_1 { Mol. C_s	12 A_g 12 B_g	3 A_g 3 B_g	3 A_g 3 B_g	12 A_u 12 B_u	2 A_u 1 B_u	3 A_u 3 B_u
dimère { site C_i { mol. C_{2h}	15 A_g 15 B_g		3 A_g 3 B_g	15 A_u 15 B_u	2 A_u 1 B_u	
Chaîne { site C_1 { Mol. C_s	30 A_g 30 B_g	3 A_g 3 B_g	1 A_g 1 B_g	30 A_u 30 B_u	2 A_u 1 B_u	A_u B_u

c) Résultats et discussion

Les résultats sont consignés dans le tableau II-11.

Infra rouge +200 °K	Raman	
	198°K	293°K
	26 cm ⁻¹	
49 cm ⁻¹	49 cm ⁻¹	40 cm ⁻¹
68 cm ⁻¹	-	-
75 cm ⁻¹	75 cm ⁻¹	69 cm ⁻¹
83 cm ⁻¹	83 cm ⁻¹	-
93 cm ⁻¹	-	-
111 cm ⁻¹	111 cm ⁻¹	98 cm ⁻¹
117 cm ⁻¹	118 cm ⁻¹	114 cm ⁻¹
127 cm ⁻¹	127 cm ⁻¹	130 cm ⁻¹
134 cm ⁻¹	133 cm ⁻¹	
142 cm ⁻¹	-	-
151 cm ⁻¹	-	-
158 cm ⁻¹	-	-
-	182 cm ⁻¹	
198 cm ⁻¹	194 cm ⁻¹	192 cm ⁻¹
	200 cm ⁻¹	

- T A B L E A U II-11 -

Dans le domaine des basses fréquences se situent à la fois les mouvements liés au groupement (O-H).....0 et les mouvements d'ensemble de rotation et de translation. Nous y observons des concordances entre les nombres d'onde des raies en diffusion et en absorption ; de plus la raie située à 49 cm⁻¹ (à 200°K) glisse fortement lorsque la température varie (glissement de 49 à 40 cm⁻¹). Elle est donc attribuable à un mouvement de libration.

L'hypothèse de la forme "dimère" implique la règle de mutuelle exclusion en ce qui concerne les modes externes : les mouvements de

libration se classent alors en Ag et Bg, les mouvements de translation en Au et Bu. La concordance, préalablement signalée, nous conduit donc à rejeter l'hypothèse du dimère.

Si la littérature est abondante, d'une manière générale, sur la liaison hydrogène (10)(11)(12)(13)(14)(15)(69h), elle ne signale que quelques travaux récents concernant ce type de liaison dans les composés à l'état solide (73f)(74b)(67f). Se basant sur ces données nous attribuons les raies visibles à la fois en Raman et en infrarouge, situées à $75-83 \text{ cm}^{-1}$, $111-117 \text{ cm}^{-1}$, 200 cm^{-1} , aux modes de vibrations du groupement (OH)-----O, c'est à dire respectivement $\gamma(\text{twist})$, $\gamma(\text{OH})\text{---}0$ $\nu(\text{OH})\text{---}0$. Les symboles utilisés sont les mêmes que ceux représentant les mouvements de l'acide formique en chaîne (67f). De plus l'absorption importante correspondant à ces modes est en faveur de cette attribution.

Ces résultats nous permettent de proposer une structure en chaîne des ions HSO_4^- dans le cristal d'hydrogénosulfate de manganèse.

CONCLUSION

Cette étude montre l'importance de la liaison S-OH. Il nous paraît intéressant de voir l'incidence sur cette liaison d'un changement de cation dans les composés MHSO_4 .

Pour effectuer une comparaison, avec nos propres résultats et comme un seul exemple de sel de la série des métaux de transition nous paraissait insuffisant, nous avons isolé suivant des techniques analogues à celles décrites précédemment l'hydrogénosulfate denickel inconnu (1969 b). Comme ces manipulations consistaient en une répétition nous avons renoncé à développer, dans le cadre de ce travail les études autres que spectroscopiques effectuées sur le sel de nickel. Nous avons pensé que l'électronégativité qui, bien que ne faisant pas intervenir tous les facteurs correctifs envisageables, pouvait être considérée comme un critère valable de classement.

- T A B L E A U II-12 -

	H ₃ O ⁺	K ⁺	Na ⁺	Rb ⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ⁺
S-OH(I.R. Raman)	890 (64b) 905	850 (64b) 871 (62c)		870(64a)	900(71c)	900(71c)	885	883(64a)	878(71c)
S-F(I.R.)(1970c)	-	728	740	-		835	865	-	740 (69d) 765
S-Cl(I.R. Raman)	-	393 (71d)	411(71d)	-	-	370	398(67b)	381(71d)	390(71d)
S-O-S(I.R. Raman)	-	730(61c)	741(61c)	-	-	794(71b)	750(71b)	-	-



L'une des caractéristiques des hydrogénosulfates qui nous semble directement liée à l'influence du cation est la longueur de la liaison S-OH ; en effet plus le cation est électronégatif, plus l'atome de soufre central aura tendance à acquérir une polarité positive : ainsi la longueur de la liaison S-OH doit diminuer lors du passage aux cations de transition. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de la position de la fréquence de vibration symétrique S-OH. Dans le tableau II-12 nous consignons les différentes valeurs de cette fréquence relevées pour quelques hydrogénosulfates caractéristiques. A titre de comparaison, nous mettons en regard les fréquences de vibrations symétriques :



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

En conclusion, cette étude spectroscopique, appuyée sur l'étude cristallographique, nous a permis l'attribution complète des modes internes de HSO_4^- . De plus, elle résoud le problème théorique des liaisons hydrogènes dans ce type de solide. Ces résultats permettent donc de considérer $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ comme un hydrogénosulfate et d'en entreprendre l'étude de sa réactivité.

CHAPITRE III

REACTIVITE de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$

INTERPRETATION

Nous avons envisagé dans ce chapitre deux types de transformations de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$: d'une part la thermolyse, de l'autre un certain nombre de réactions dues à son caractère acide.

On verra aisément dans la suite de l'exposé que les résultats expérimentaux ne peuvent pas toujours faire toute la lumière sur le déroulement réel des réactions. Ainsi par exemple la décomposition thermique supporte deux interprétations dont l'expérience directe ne peut dire laquelle correspond à la réalité.

Seule l'utilisation des fonctions thermodynamiques nous a permis de résoudre les problèmes posés. D'où la structure particulière de ce chapitre.

La première partie est essentiellement consacrée à l'acquisition des données thermochimiques.

Dans la deuxième, nous utilisons les fonctions pour compléter les résultats expérimentaux directs.

Enfin, dans la troisième nous nous attachons à démontrer l'existence de l'ion HSO_4^- en solution dans le méthanol, à indiquer les conditions dans lesquelles on peut le mettre en évidence et les raisons pour lesquelles on pense généralement qu'il est instable.

I - DETERMINATION DES DONNÉES THERMOCHIMIQUES

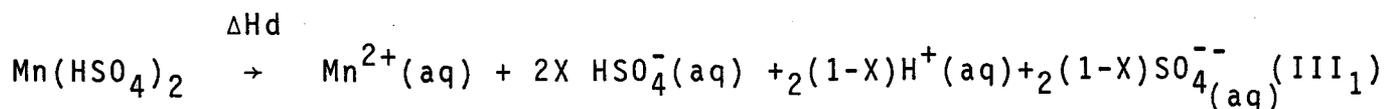
La littérature ne propose bien entendu aucune donnée thermochimique pour $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ et nous avons donc dû mesurer l'enthalpie standard de formation, l'entropie standard et les valeurs de la capacité calorifique molaire à pression constante de l'hydrogènesulfate de manganèse.

Nous avons déterminé les mêmes grandeurs pour $\text{Mn S}_2\text{O}_7$: elles seront indispensables à l'interprétation des réactions.

1) Enthalpie standard de formation

a) $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$

Ces déterminations ont été réalisées en milieu aqueux ou acide. L'enthalpie de formation d'un sel, déterminée à partir des enthalpies de dissolution en milieu aqueux, nécessite la connaissance des enthalpies de formation des ions dissous et dans certains cas celle de l'eau liquide. La réaction permettant de déterminer l'enthalpie de dissolution aqueuse correspond quantitativement à l'équation suivante (pour un hydrogènesulfate de métal bivalent)



car, en toute rigueur, il faut tenir compte de



Pour chaque manipulation, nous avons donc calculé le degré de dissociation de cet équilibre en utilisant les équations d'Henderson et ainsi déterminé les concentrations respectives en ions HSO_4^- , SO_4^{--} et H^+ .

La mesure de ΔH_d est réalisée à l'aide d'un appareil thermokinégraph décrit en annexe.

ÉTALONNAGE : L'étalonnage est obtenu par simulation. On mesure, au moyen d'une thermistance formant une branche d'un pont de Weathstone l'élévation de température produite dans la cellule par dissipation d'une énergie d'origine électrique parfaitement connue. Nous nous plaçons dans des conditions telles que cette énergie soit voisine de celle produite par la dissolution du solide. Afin de contrôler cet étalonnage, nous réalisons des dissolutions de composés dont les enthalpies sont connues (KCl et KNO_3). La concordance des résultats est excellente.

MESURES ET RESULTATS : Nous obtenons une valeur de ΔH_d égale à $- 22 \text{ kcal mole}^{-1} \pm 0,6$, ce qui conduit en considérant que la dilution est infinie à l'enthalpie standard de formation de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ par utilisation de la loi de HESS ; les enthalpies standards de formation des espèces formées dans le milieu réactionnel sont empruntées aux tables thermochimiques (68a). La valeur de l'enthalpie standard de formation de l'hydrogénosulfate de manganèse est donc :

$$\Delta H_f^\circ = - 458 \text{ kcal/mole.}$$

Afin de contrôler l'exactitude de cette valeur, nous avons utilisé une méthode d'estimation des enthalpies normales de formation des sels d'oxacides (72c), la relation :

$$\Delta H_f^\circ = n_a A + n_c C + (2n_c)^2 + n_a^2 \quad (\text{III}_3)$$

avec n_a et n_c représentant respectivement le nombre d'anions et de cations dans la molécule ; A et C sont deux constantes caractéristiques des anions et des cations : dans notre cas, on donne (72c) pour :

$$\text{HSO}_4^- \quad A = - 173 \text{ kcal} \text{ et} \quad \text{Mn}^{2+} \quad C = - 125 \text{ kcal}$$

Ceci conduit donc à la valeur ΔH_f° pour $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ égale à - 463 kcal/mole ce qui est en très bon accord avec la valeur déterminée au moyen des chaleurs de dissolution.

b) $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$

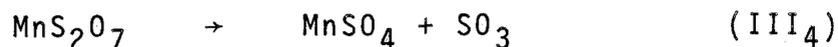
Dans ce cas, l'enthalpie de dissolution est de $- 55 \pm 2$ kcal mole⁻¹. L'application de la loi de HESS nous donne la valeur de l'enthalpie de formation du solvate :

$$\Delta H_f^\circ = - 844 \text{ kcal mole}^{-1}$$

c) MnS_2O_7

Pour le disulfate de manganèse nous pouvons parvenir à ΔH_f° en utilisant la mesure effectuée pour l'enthalpie de décomposition au moyen du DSC1 Perkin Elmer :

la réaction



se produit à partir de 220°C (71b) et son enthalpie ΔH_r à cette température est de 24,2 kcal mole⁻¹.

par application de la relation :

$$\Delta H^{\circ}_f \text{MnS}_2\text{O}_7 = - \Delta H_r_{493^{\circ}} + \Delta H^{\circ}_f \text{MnSO}_4 \text{ solide} + \Delta H^{\circ}_f \text{SO}_3 \text{ gaz} + \int_{298^{\circ}\text{K}}^{493^{\circ}\text{K}} \text{Cp} (\text{MnSO}_4) dT$$

$$+ \int_{298^{\circ}\text{K}}^{493^{\circ}\text{K}} \text{Cp} (\text{SO}_3) dT - \int_{298^{\circ}\text{K}}^{493^{\circ}\text{K}} \text{Cp} (\text{MnS}_2\text{O}_7) dT \quad (\text{III}_5)$$

(La valeur de la chaleur spécifique à pression constante du disulfate de manganèse est donnée plus loin), nous obtenons :

$$\Delta H^{\circ}_f \text{MnS}_2\text{O}_7 = - 368,4 \text{ kcal mole}^{-1}$$

Une vérification, en utilisant la formule de Le Van (72c) conduit à la valeur - 375 Kcal mole⁻¹.

2) Entropies standard de formation

a) $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$

La détermination des entropies standards ΔS°_f des hydrogénosulfates nécessite la connaissance des entropies absolues S° correspondantes.

En effet, $\Delta S^{\circ}_f = S^{\circ} (\text{composé}) - \sum S (\text{élément})$

Or, nous savons que l'entropie absolue d'une substance à la température T se calcule à l'aide de l'expression :

$$S = \int_0^T \frac{dq_{rév}}{T} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (III_6)$$

si le composé ne comporte pas de transition de phase entre $T = 0^\circ K$ et la température T . Nous avons donc été amenés à mesurer les chaleurs spécifiques des solides à pression constante.

a) Détermination des chaleurs spécifiques

Cette détermination est réalisée avec un appareil DSC1 B Perkin Elmer (voir annexe) ; cet appareil permet d'effectuer des mesures au dessus de $180^\circ K$; comme l'hydrogénosulfate se décompose à une température de l'ordre de $450^\circ K$ dans nos conditions expérimentales, nous effectuons des mesures à des températures distantes de 30° environ entre ces deux valeurs. Afin d'obtenir par extrapolation des informations sur les chaleurs spécifiques dans la zone comprise entre 0 et $180^\circ K$ nous devons nécessairement établir l'équation de variation de C_p en fonction de la température.

. principe de la mesure

avec le DSC1, on obtient une courbe dont l'ordonnée est proportionnelle à $\frac{dH}{dt}$, c'est à dire à C_p pour un gramme de composé; à chaque point en équilibre dynamique, l'ordonnée est égale à :

$$y = k T C_p m \quad (III_7)$$

où k est la constante de calibration.

. étalonnage

Nous utilisons des disques de saphir de masses connues dont les chaleurs spécifiques sont déterminées avec une bonne précision (53a) ; pour le saphir, la déflexion $y' = K T C' p m'$ (III₈) ce qui donne :

$$C_p = \frac{y_m'}{y'_m} C' p \quad (\text{III}_9)$$

. établissement de la loi

Les valeurs des chaleurs spécifiques molaires en fonction de la température sont données par une équation de la forme $C_p = a + bT + cT^2$; afin de tenir compte de toutes nos mesures, et d'apprécier la validité de chaque terme du polynome nous avons utilisé la méthode des moindres carrés.

Pour l'équation, la condition des moindres carrés est représentée par la fonction :

$$U = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (C'_{pi} - C_{pi})^2 \quad (\text{III}_{10})$$

minimum

avec : n = nombre de mesures

C'_{pi} = valeur mesurée

C_{pi} = valeur ajustée avec les calculs.

soit :

$$U = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (C'_{pi} - a - bT_i - cT_i^2)^2 \quad (\text{III}_{11})$$

il faut donc que :

$$- \frac{dU}{da} = \sum_{i=1}^n (C'_{pi} - a - bT_i - cT_i^2) = 0 \quad (\text{III}_{12})$$

$$- \frac{dU}{db} = \sum_{i=1}^n (C'_{pi} - a - bT_i - cT_i^2) (-T_i) = 0 \quad (\text{III}_{13})$$

$$- \frac{dU}{dc} = \sum_{i=1}^n (C'_{pi} - a - bT_i - cT_i^2) (-T_i^2) = 0 \quad (\text{III}_{14})$$

En posant :

$$R_m = \sum_{i=1}^n (T_i)^m \quad (\text{III}_{15})$$

et

$$\theta_m = \sum_{i=1}^n C'_{pi} (T_i)^m \quad (\text{III}_{16})$$

nous obtenons :

$$\begin{cases} aR_0 + bR_1 + cR_2 & = \theta_0 \\ aR_1 + bR_2 + cR_3 & = \theta_1 \\ aR_2 + bR_3 + cR_4 & = \theta_2 \end{cases}$$

sous forme matricielle

$$Ra = \theta \quad (\text{III}_{17})$$

La détermination des coefficients se fera en résolvant :

$$a = \theta R^{-1} \quad (\text{III}_{18})$$

On obtient :

$$\begin{aligned} a &= 8,1 \\ b &= 0,135 \\ c &= 0,000031 \end{aligned}$$

ce qui donne pour C_p l'expression suivante :

$$C_p = 8,1 + 0,135 T + 0,000031 T^2 \quad (\text{III}_{19})$$

soit à 298 K $C_p = 51,08 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$

Vérification par estimation à l'aide de la règle de KOPP :

$$C_p = \sum_i n_i C_{pi}$$

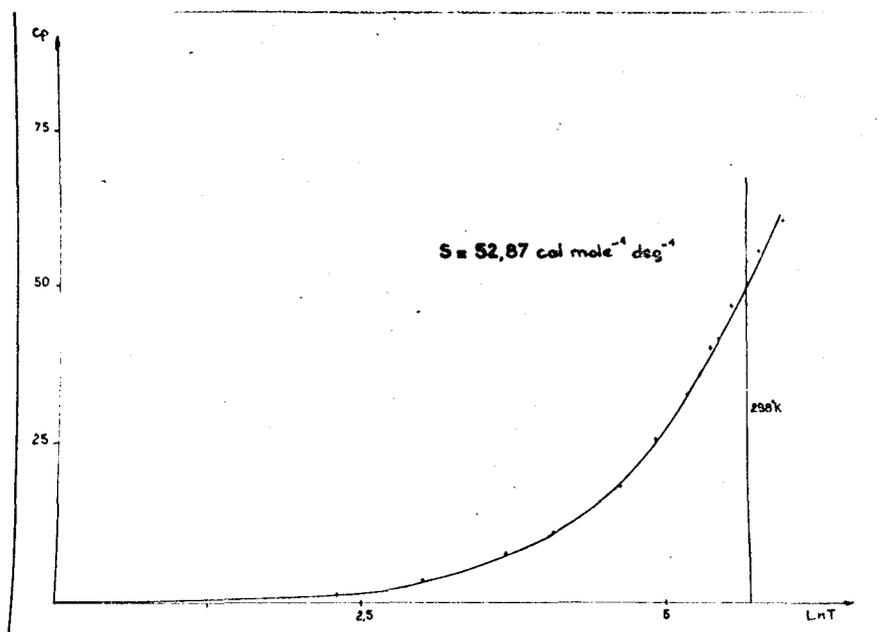
n_i nombre d'atomes de l'élément i
dont la chaleur spécifique atomique
est C_{pi} .

C_{pi}	0	: 4,0	
	S	: 5,4	
	H	: 2,3	(61 d)
	Mn	: 10,4	

soit $C_p = 57,8 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ à 298°K

Nous établissons ensuite le graphe correspondant à la loi $C_p = f(T)$. La courbe est ensuite raccordée graphiquement à la valeur $C_p = 0$ pour $T = 0$.

La valeur de l'aire située sous la courbe $C_p = f(\ln T)$ nous donne la valeur de l'entropie absolue (fig.III₁)



- FIG III₁ -

B) Calcul de l'entropie de formation

L'entropie absolue est de $52,87 \text{ calories deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$, valeur que nous pouvons vérifier. En effet, selon Latimer (52c) l'entropie d'un composé solide peut s'évaluer par addition des contributions entropiques caractéristiques des

atomes ou groupes d'atomes qu'il contient. La seule donnée que nous possédions est l'entropie absolue de l'hydrogénosulfate de sodium : $S^\circ = 36 \text{ calories mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$; la contribution du sodium dans un composé solide (52c) étant de $7,5 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, on en déduit que celle de l'ion HSO_4^- est d'environ $28,5 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$; ce résultat n'est valable que pour un cation uni-valent. Par analogie avec la plupart des ions oxygénés tels que CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ etc ..., nous pouvons admettre que la contribution entropique de l'ion HSO_4^- associé à un ion bivalent dans un composé solide est abaissé d'environ 4 à 5 calories ; dans ce cas, on a donc pour valeur environ $24,5 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$. La contribution entropique du manganèse étant connue (52c), il est possible de calculer l'entropie standard de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$.

$$S_{298^\circ\text{K}}^\circ = 24,5 \times 2 + 10,34 = 59,3 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$

ce résultat est du même ordre que celui que nous obtenons par la mesure.

Par application de l'équation (III₂₀), nous pouvons déterminer l'entropie standard de formation :

$$\Delta S_f^\circ = S_{298^\circ\text{K}}^\circ \text{ Mn}(\text{HSO}_4)_2 - S_{298^\circ\text{K}}^\circ \text{ Mn} - 2S_{298^\circ\text{K}}^\circ \text{ S} \quad (\text{crist})$$

$$- 4S_{298^\circ\text{K}}^\circ \text{ K}_2\text{O} \quad (\text{gaz}) - S_{298^\circ\text{K}}^\circ \text{ H}_2 \quad (\text{gaz}) \quad (\text{III}_{20})$$

Les entropies des éléments à 298°K étant les suivantes (68a) en calories $\text{deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$.

$$S^\circ \text{ Mn} = 7,6$$

$$S_S^\circ (\text{cristallisé}) = 7,62$$

$$S_{O_2}^{\circ} \quad (\text{gaz}) \quad = 49$$

$$S_{H_2}^{\circ} \quad (\text{gaz}) \quad = 31,21$$

On obtient donc :

$$\Delta S_{fMn(HSO_4)_2}^{\circ} \quad = - 197,15 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

solide

b) MnS_2O_7

Nous obtenons l'expression $C_p = f(T)$

$$C_p = - 4,92 + 0,195 T - 9,23 \cdot 10^{-5} T^2$$

La mesure de l'aire située sous la courbe $C_p = f(\ln T)$ nous donne la valeur de l'entropie absolue de MnS_2O_7 .

$$S^{\circ} Mn S_2 O_7 = 38,4 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

Par un calcul analogue à celui mené pour $Mn(HSO_4)_2$ nous aboutissons à l'entropie standard de formation de $Mn S_2 O_7$:

$$\Delta S_f^{\circ} MnS_2O_7 \text{ solide} = - 155,9 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

3) Enthalpies libres standard de formation

a) $Mn(HSO_4)_2$

L'enthalpie libre standard de formation de l'hydrogénosulfate de manganèse est donnée par

$$\Delta G_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} - T \Delta S_f^{\circ} \quad (P \text{ cte}) \quad (III_{21})$$

TABLEAU III 1

	Mn(HSO ₄) ₂ solide	MnS ₂ O ₇ solige	Mn SO ₄ solide	SO ₃ (g)	H ₂ O (g)
C _p	8,1 + 0,135 T +31x10 ⁻⁶ T ²	-4,92 + 0,195T -9,23x10 ⁻⁵ T ²	7,73 + 0,067 T -41,1x10 ⁻⁶ T ²	13,7 + 6,42 x 10 ⁻³ T - $\frac{3,12}{T^2}$ 10 ⁵	7,20+2,7x10 ⁻³ T
S° 298°K	52,9	38,4	26,8	61,2	45,1
ΔS _f ° 298°K	-197,15	-155,9	- 86,5	- 19,45	- 10,6
ΔH _f ° 298°K	-458	-368,4	-254,2	- 94,45	- 57,8
ΔG _f ° 298°K	-399,3	-321,9	-228,5	- 88,5	- 54,6



soit :

$$\Delta G^{\circ}_f \text{Mn}(\text{HSO}_4)_2 = - 458 - 298 (- 0,197) = -399,3 \text{Kcal mole}^{-1}$$

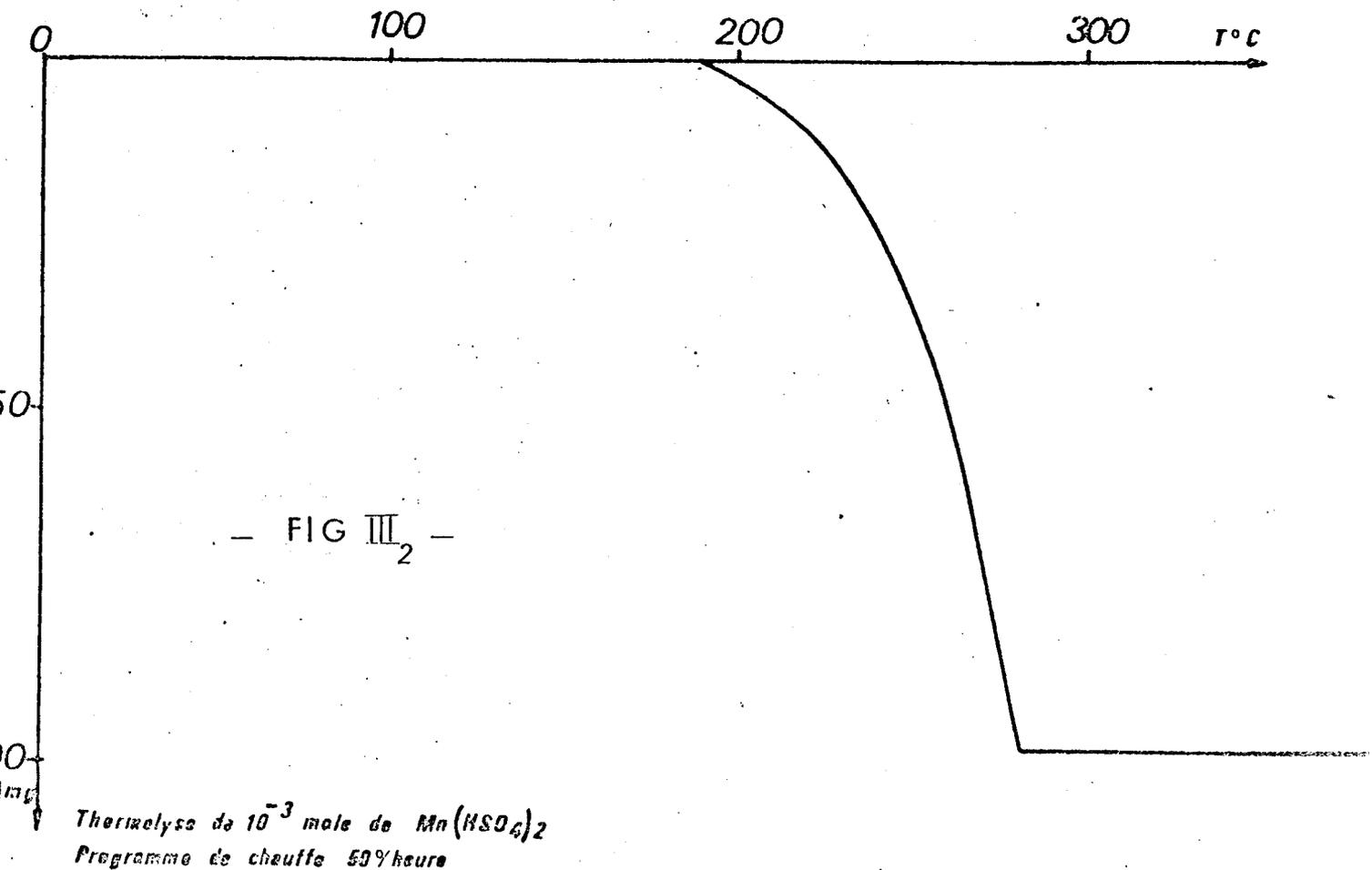
b) $\text{Mn S}_2 \text{O}_7$

$$\Delta G^{\circ}_f \text{Mn S}_2 \text{O}_7 = - 321,9 \text{Kcal mole}^{-1}.$$

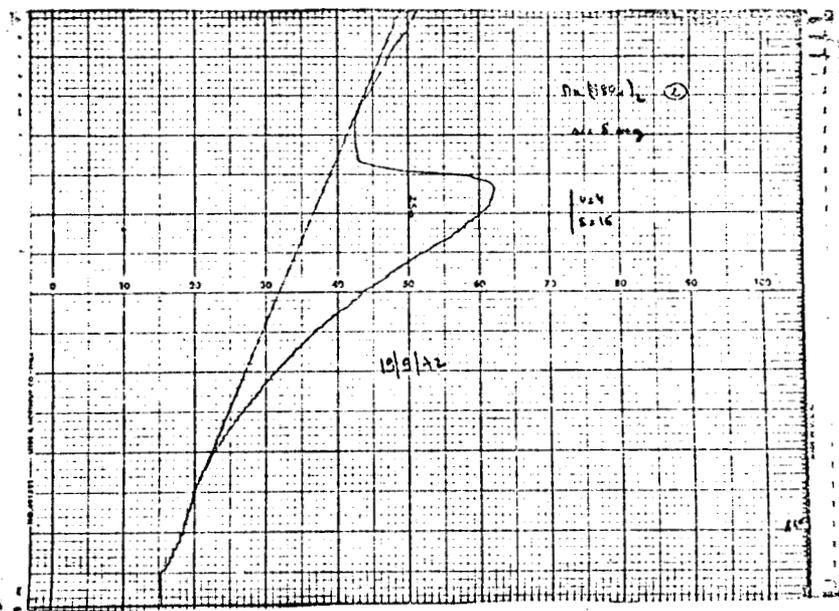
Nous rassemblons dans le tableau III - 1 - nos divers résultats.

II - DECOMPOSITION THERMIQUE .

La courbe de décomposition thermique de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ fig(III₂) établie avec un programme de chauffe de 50°C/heure, réalisée sur thermobalance ADAMEL présente une seule perte entre 200 et 250°C (72d) ; cette perte correspond pondéralement au départ d'une

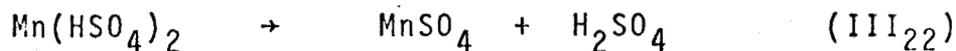


mole d'acide sulfurique par mole d'hydrogénosulfate et le résidu solide obtenu après constance de poids est caractérisé analytiquement et par diffraction X comme étant le sulfate de manganèse pur. La décomposition étudiée par analyse enthalpique différentielle fig(III₃) fait également apparaître un seul pic.

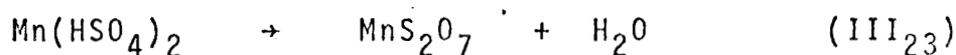


- FIG III₃ -

La réaction globale est donc :



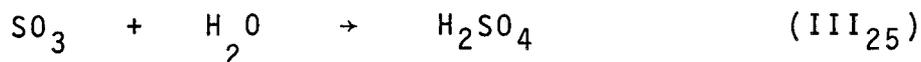
cependant, par analogie avec les hydrogénosulfates alcalins (1) on pourrait admettre que cette réaction globale représente la superposition des deux mécanismes :



et



puisque l'expérience ne peut prouver s'il s'agit de l'élimination d'acide sulfurique ou de trioxyde de soufre et d'eau, en raison de la réaction



fortement déplacée vers la droite dans le domaine de température où l'hydrogénosulfate de manganèse se décompose (8).

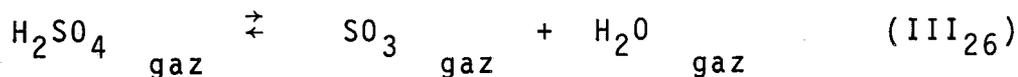
Afin de déterminer le mécanisme exact de la thermolyse, nous allons calculer les enthalpies libres standard des réactions III₂₃, III₂₄ et III₂₅. Les enthalpies libres standard de formation du sulfate de manganèse solide, de l'anhydride sulfurique et de l'eau à l'état gazeux sont calculées à partir des tables thermochimiques (68a) (tableau III₁). La littérature donne pour H₂SO₄ gaz l'expression :

$$\frac{F_{298}^{\circ} - H^{\circ}}{T} = 56,9 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

et

$$S_{298}^{\circ} = 65,4 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (61a).$$

Si à partir de ces expressions, nous pouvons aboutir à C_p^o à 298°K, il nous manque, pour exploiter ces relations la valeur de l'enthalpie standard de formation à 298°K de l'acide sulfurique pris à l'état gazeux, ainsi que la loi de variation de la capacité calorifique molaire dans le même état. La bibliographie signale également la variation de l'enthalpie libre de formation de H₂SO₄ gaz en fonction de la température déterminée à partir de données spectroscopiques (71g). Nous préférons utiliser la relation proposée par (09 a) pour l'équilibre :



$$\log K_c = \log \frac{|\text{SO}_3| |\text{H}_2\text{O}|}{|\text{H}_2\text{SO}_4|} = \frac{22850}{4,571 T} + 0,75 T - 0,00057 T + 4,086 \quad (\text{III}_{27})$$

relation établie entre 330°C et 500°C, que nous ne pouvons qu'extrapoler à la température de décomposition de l'hydrogénosulfate de manganèse, nous obtenons donc pour l'équilibre (III₂₆) à 220°C une enthalpie libre standard de réaction égale à ΔG^o = - 2,96 Kcal. Pour aboutir à l'en-

enthalpie libre standard de formation de H_2SO_4 gaz, nous devons préalablement calculer :

$$\Delta G_f^{\circ}{}_{493^{\circ}K}$$

pour SO_3 et H_2O en utilisant les données reportées dans le tableau III-1 ce qui donne :

$$\Delta G_f^{\circ}{}_{H_2SO_4 \text{ gaz}} = - 140,1 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

A partir de ce résultat, nous pouvons calculer ΔG_r° à $220^{\circ}C$ pour la réaction (III₂₃) par application du calcul suivant :

- . La variation d'enthalpie libre standard d'une réaction à pression constante

$$\Delta G_R^{\circ} = \Sigma \Delta G^{\circ} (\text{produits}) - \Sigma \Delta G^{\circ} (\text{réactifs})$$

- . L'enthalpie libre en fonction de la température est exprimée par l'équation de Gibbs - Helmotz :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} + T \frac{\partial(\Delta G^{\circ})}{\partial T}$$

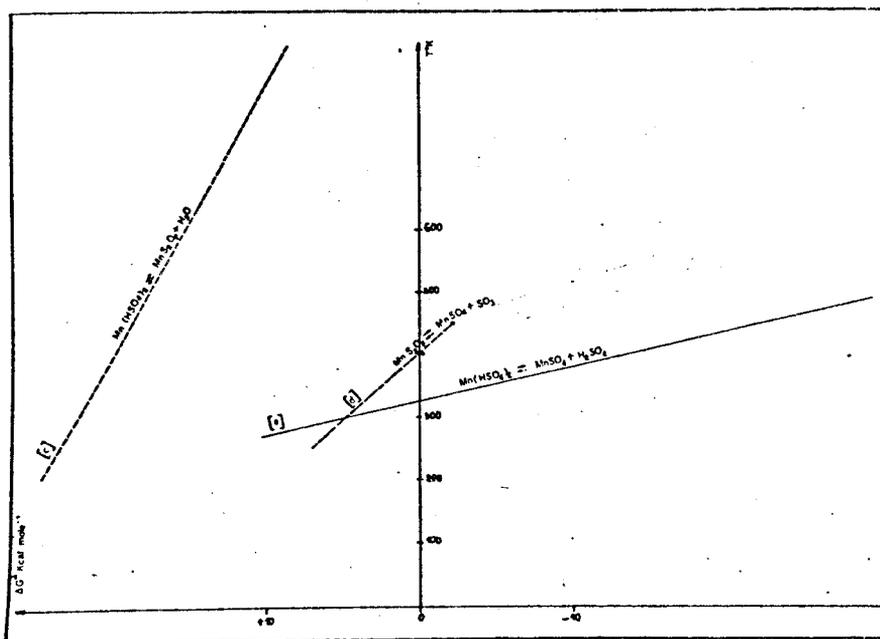
que l'on peut écrire sous la forme :

$$d \left(\frac{\Delta G^{\circ}}{T} \right) = - \frac{\Delta H^{\circ}}{T^2} dT \quad \text{à } (p \text{ cte}) \quad (\text{III}_{28})$$

elle vaut :

$$\Delta G_R^{\circ} = - 31,33 \text{ Kcal mole}^{-1},$$

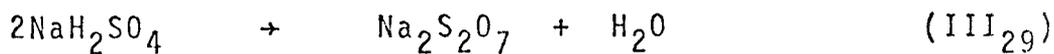
ce qui montre que le mécanisme (III₂₂) peut être retenu pour la décomposition thermique de $Mn(HSO_4)_2$, si l'on fait l'hypothèse que, pour qu'une dissociation puisse avoir lieu, il convient de considérer l'acide sulfurique dans un état standard.



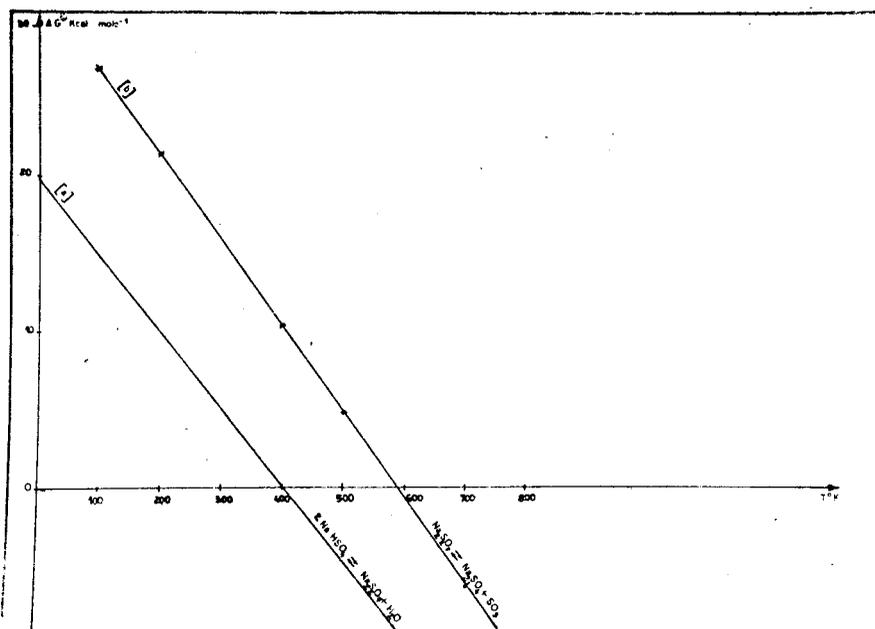
- FIG III₄ -

Sur la figure (III₄) sont reportées les courbes de variation en fonction de T, de l'enthalpie libre standard des réactions (III₂₂, III₂₃, III₂₄) ; nous pouvons ainsi déterminer ΔG° à 493°K pour la réaction III₂₃ : il est de + 17,94 Kcal mole⁻¹ ; ainsi $\Delta G_{493^\circ K}$ n'est négatif que pour de très faibles valeurs de p_{H_2O} (\neq de 10^{-8} atm.) ce qui prouve l'impossibilité du mécanisme suivant III₂₃. Evidemment, il faudrait tenir compte du facteur cinétique, que l'on doit toujours faire intervenir en parallèle avec le facteur thermodynamique lors de l'interprétation d'une réaction. Ainsi, nous nous apercevons que le mode de décomposition proposé dans la littérature pour les hydrogénosulfates alcalins n'est pas généralisable, puisque dans notre cas le disulfate ne se forme pas. Etablissons les courbes (fig. III₅).

$\Delta G^\circ = f(T)$ pour les réactions



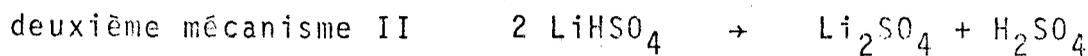
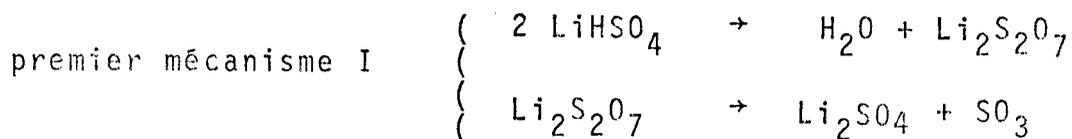
à partir des lois proposées par (35 a).



- FIG III 5 -

Nous montrons que la position relative des courbes (a) et (b) explique la thermolyse en deux étapes des hydrogénosulfates alcalins à l'exception de celui de lithium.

Dans ce cas avec l'élément Li, Lehmann (67c) observe deux modes de décomposition simultanés, c'est à dire :



Nous avons démontré précédemment par des calculs thermodynamiques que la décomposition thermique de l'hydrogénosulfate de manganèse se produit suivant le mécanisme II ; en ce qui concerne $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ (69a) $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ (73c) $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ (71a), $\text{In}(\text{HSO}_4)_3$ (73a) et $\text{Ga}(\text{HSO}_4)_3$ (73b), les auteurs n'observent qu'une seule perte lors de la thermolyse : il est donc vraisemblable qu'à partir de l'élément baryum, seul le deuxième mécanisme rend compte de la décomposition des hydrogénosulfates.

REMARQUE

Nous avons montré que la réaction



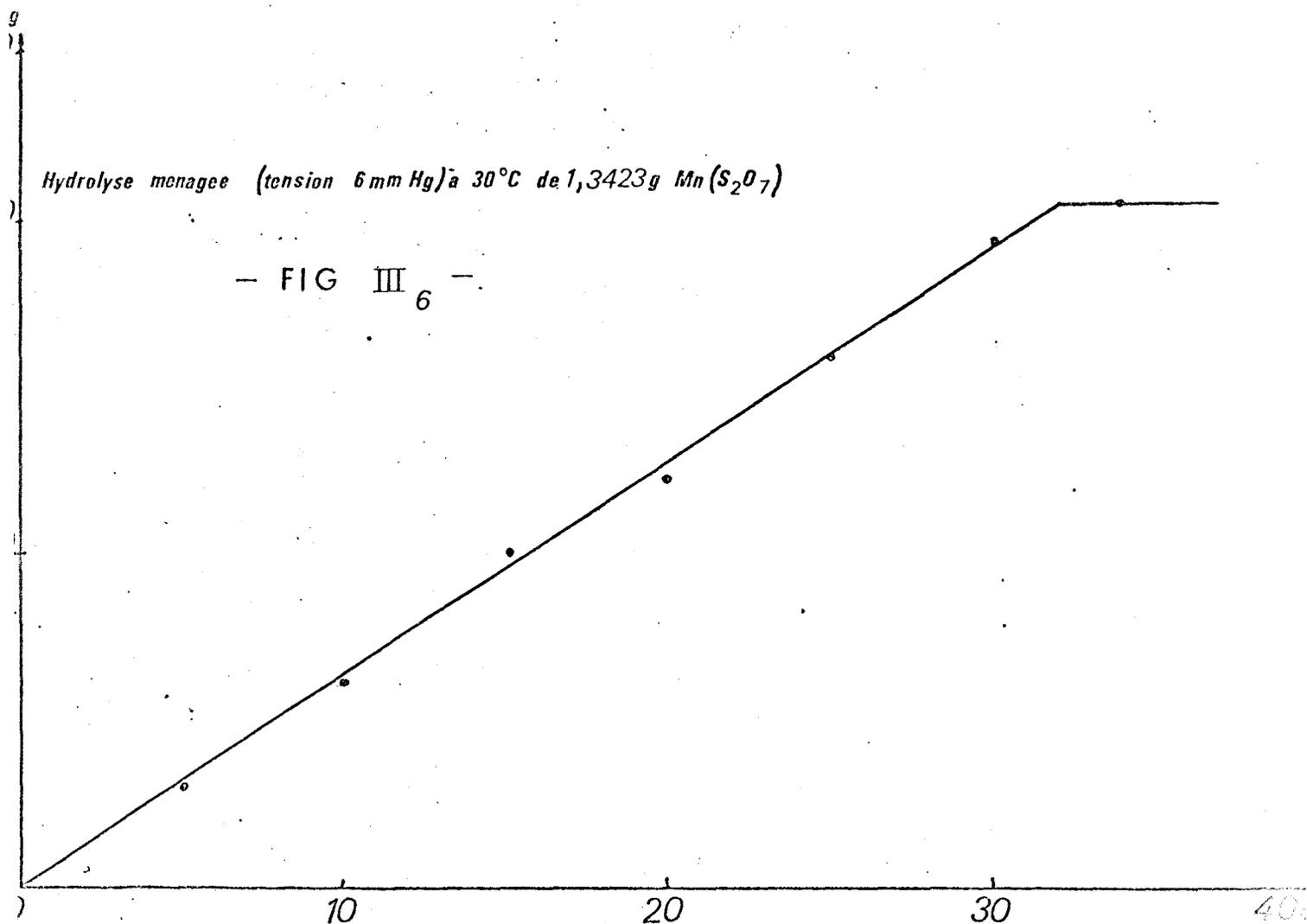
n'était pas thermodynamiquement possible et donc que c'était la réaction inverse qui était spontanée dans les conditions standard. Nous l'avons vérifié, et cela constitue une autre préparation de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$.

L'essai a été conduit en faisant passer à travers un lit de MnS_2O_7 de la vapeur d'eau avec une tension d'équilibre de 6 mm Hg dans un gaz vecteur inerte (appareillage en annexe).

La courbe figure III₆ représente l'augmentation de masse en fonction du temps à tension de vapeur, débit de gaz vecteur et température (30°C) constants, pour une masse de 1,3423 g de $\text{Mn}(\text{S}_2\text{O}_7)$.

Hydrolyse ménagée (tension 6 mm Hg) à 30°C de 1,3423 g $\text{Mn}(\text{S}_2\text{O}_7)$

- FIG III₆ -



Le palier final de la courbe correspond à une augmentation de 36 mg (2H₂O) par millimole de disulfate. Le dosage confirme la formation d'un hydrogénosulfate monohydraté.

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

III - REACTIVITE DE L'HYDROGENOSULFATE DE MANGANESE

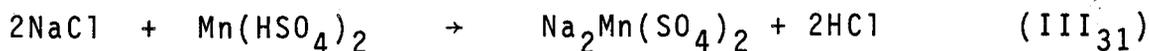
1) Etat solide

Nous ne décrivons dans ce paragraphe que la réactivité à l'état solide, et plus particulièrement les réactions tendant à montrer la mobilité de l'hydrogène et le caractère acide de Mn(HSO₄)₂.

a) Réactivité avec une base très faible : Cl⁻

Ce type de réaction a pour but d'une part de mettre en évidence la mobilité de l'atome d'hydrogène et d'autre part d'essayer d'aboutir à une préparation de sulfates dissymétriques à deux cations.

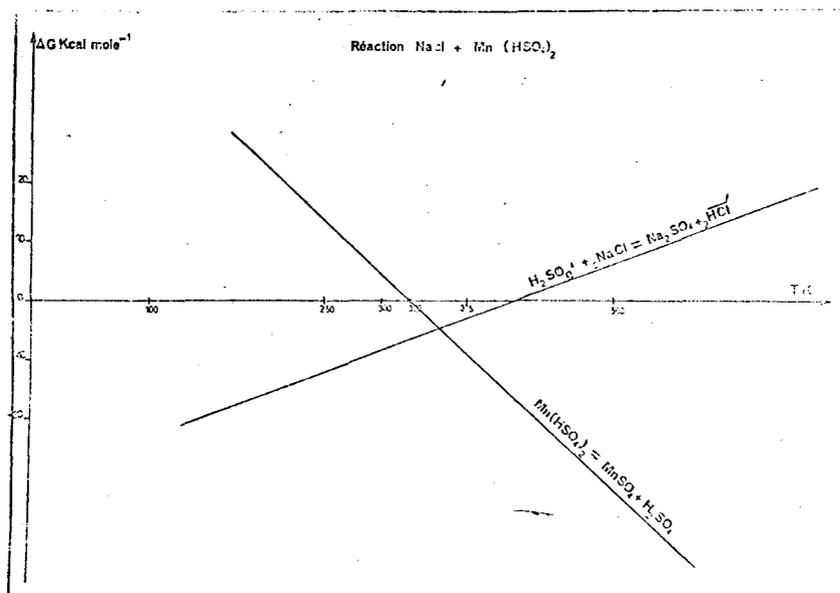
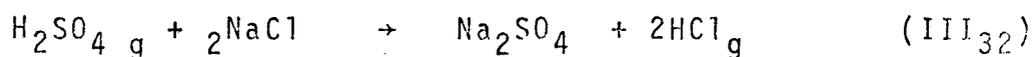
Nous avons fait réagir des donneurs de cations volatils comme N₂O₄, NOCl etc... de la température ambiante jusqu'à 50° environ; aucune transformation n'a été mise en évidence; nous avons alors envisagé la réaction avec le chlorure de sodium en imaginant



cependant, pour qu'une réaction se produise, (mise en évidence d'un dégagement de chlorure d'hydrogène) il faut se placer à une température voisine de 150°C.

Les réactifs sont maintenus en contact pendant un temps très long et soumis périodiquement à broyage. Lors de l'analyse, on

constate qu'aucune perte de soufre ne s'est produite. Dans le diffractogramme du résidu, d'ailleurs complexe, on caractérise avec certitude le chlorure de sodium et le sulfate de manganèse ; par contre, on ne trouve pas le sulfate double $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ dont le spectre a été donné par COT (67a) , c'est à dire que la réaction ne s'est pas déroulée suivant III₃₁ . La présence de NaCl provient de l'excès introduit, mais celle de MnSO_4 ne peut s'expliquer que par une décomposition préalable de l'hydrogénosulfate suivant le mécanisme III₂₃ qui fournit aussi de l'acide sulfurique ; cet acide sulfurique pourrait réagir ensuite sur le chlorure de sodium pour donner lieu au dégagement de HCl ; c'est à dire :



— FIG III₇ —

Il nous est donc possible de déterminer ΔG_R° 298°K pour la réaction (III₃₁).

En effet, l'enthalpie de dissolution de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ nous est

fournie par (5) soit + 13 Kcal mole⁻¹, nous pouvons ainsi obtenir l'enthalpie de formation de ce sel double, soit :

$$\Delta H_f^\circ = - 587 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

En outre, l'entropie de formation de ce même composé dans les conditions standard peut être évaluée à - 176,5 cal mole⁻¹ deg⁻¹ par application de la méthode des incréments (52c). Ainsi, nous pouvons calculer l'enthalpie libre standard de formation de ce sel double, soit

$$\Delta G = - 534 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

connaissant :

$$\Delta G_f^\circ \text{ NaCl solide} = - 91,79 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

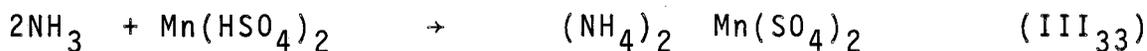
$$\Delta G_f^\circ \text{ HCl gaz} = - 22,77 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta G_f^\circ \text{ Mn(HSO}_4)_2 \text{ solide} = - 399,3 \text{ Kcal mole}^{-1} \quad (68a)$$

nous pouvons déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction (III₃₁) = + 3,34 Kcal et, en première approximation, admettre que la réaction ne peut se produire à température ambiante.

b) Réaction avec une base plus forte : NH_3

Avec l'ammoniac on pouvait s'attendre à :



après mesure de $C_p = f(T)$, nous avons déterminé l'entropie standard du sel double à 298°K et trouvé la valeur $75,5 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$; le calcul nous donne la variation de l'entropie de formation de $(\text{NH}_4)_2 \text{Mn}(\text{SO}_4)_2$; soit $\Delta S_f^\circ = -314 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$.

La valeur de l'enthalpie standard de formation de ce sel double hexahydraté est égale à -968 Kcal (17 a) ; en appliquant la règle de Le Van (72C) , nous trouvons pour ΔH_f° du sel double anhydre la valeur de -542 Kcal . Ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= -542 - 298 (-0,314) \\ &= -448,4 \text{ Kcal mole}^{-1} \end{aligned}$$

Nous pouvons déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction d'addition à 25°C soit

$$-448,4 - (-406,7 - 2 \times 3,98) = -41,1 \text{ Kcal}$$

D'après ce résultat, la réaction devrait être très vive et se dérouler jusqu'à son terme, d'ailleurs lors d'un premier essai réalisé à température ambiante, nous avons observé un fort échauffement et une fixation d'ammoniac supérieure à la quantité stoechiométrique. Nous nous sommes donc placés, pour réaliser l'expérience à -25°C : l'ammoniac dilué par l'azote sec est entraîné après passage sur colonnes à sodium, à travers l'hydrogénosulfate de manganèse placé en lit fixe dans un réacteur du type A décrit en annexe. Après passage de l'ammoniac, pendant plusieurs heures, nous purgeons longuement à l'azote sec en ramenant à l'ambiante la température du réacteur. Le solide obtenu est dosé et les résultats sont reportés dans le tableau.

Masse	$\text{NH}^{4+} \times 10^3$		$\text{S} \times 10^3$		Bilan
	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	
1,000g	7,06	6,98	7,06	7,28	1,003 g

Le diffractogramme du résidu est identique à celui du produit obtenu par deshydratation de $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (70 d).

Nous pouvons donc admettre que $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ se comporte lors de cette réaction comme un acide de Brönsted.

Comme nous disposions d'un nouveau terme de la série des hydrogénosulfates et nous basant sur les résultats de Legrand (71e) concernant les sels de $\text{Na}^+ \text{K}^+ \text{NH}_4^+$, nous avons tenté de synthétiser l'hydrogénéodisulfate de manganèse par action de SO_3 sur $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$.

Malgré un contact d'un quinzaine de jours de l'hydrogénosulfate, avec SO_3 à 45°C aucune réaction n'a pu être décelée.

c) Hydratation de $\text{Mn} (\text{HSO}_4)_2$

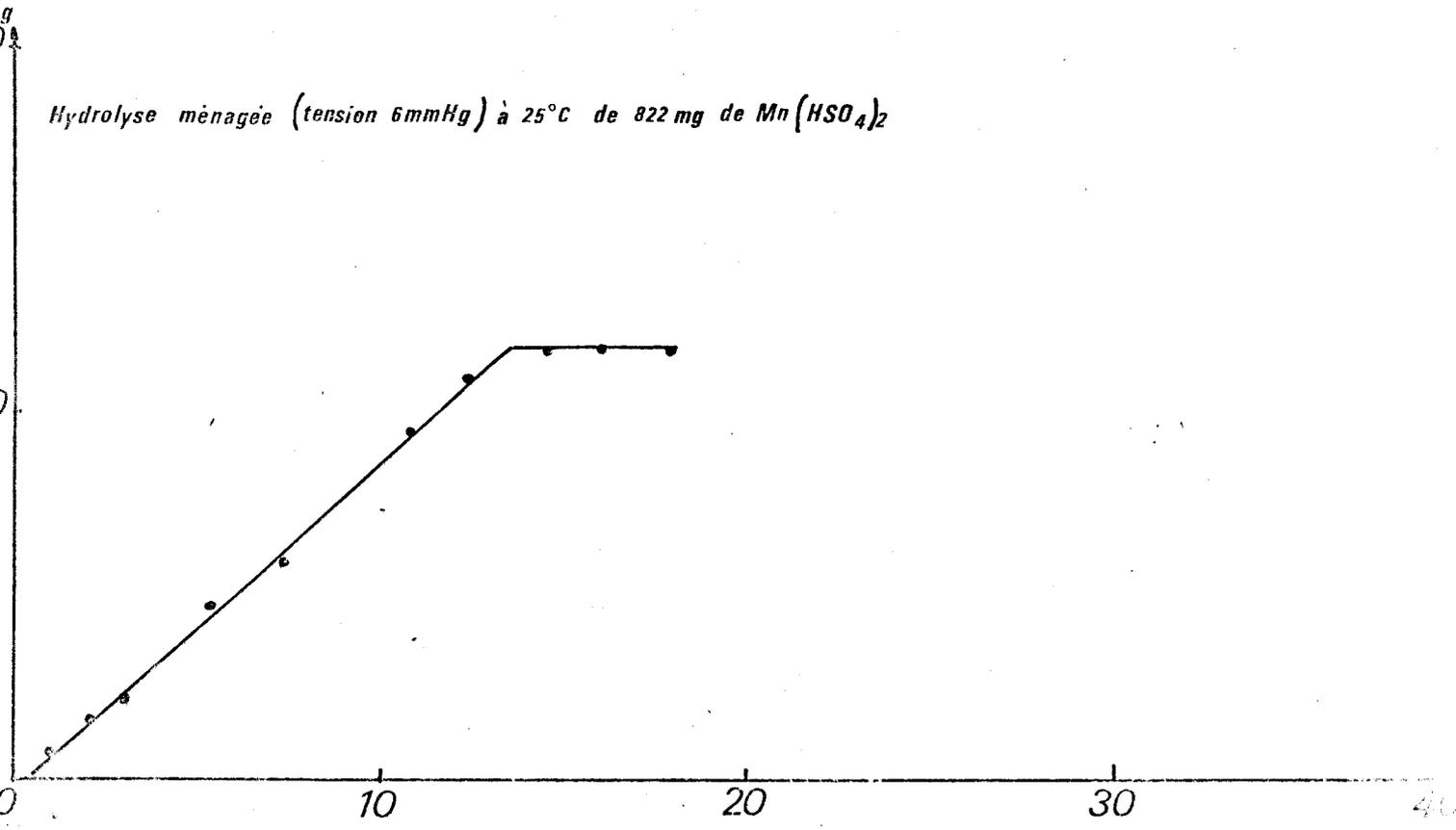
Elle est réalisée avec une tension de vapeur d'eau de 6 mm de mercure. La courbe (augmentation de masse = f (temps) est représentée fig. III₈ .

La courbe ne représente aucune rupture de pente et le palier final correspond à une augmentation de 18 mg ($1 \text{H}_2\text{O}$) par millimole d'hydrogénosulfate. Le terme d'hydratation dans ces conditions est le même que celui obtenu lors de l'hydrolyse de $\text{Mn S}_2 \text{O}_7$.

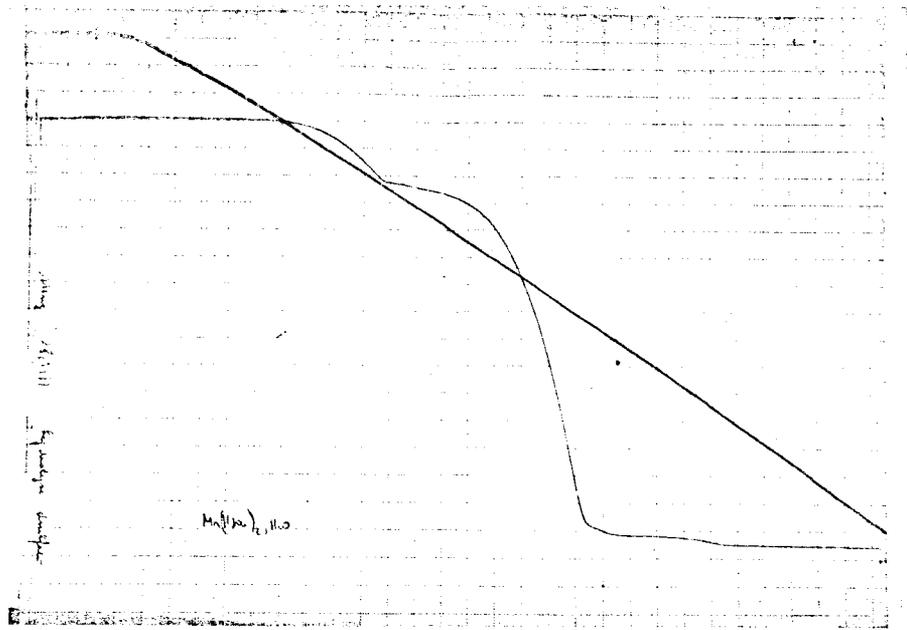
Par décomposition thermique du monohydrate on peut déceler le passage par le sel anhydre avant la dégradation en sulfate.

En effet, on observe une perte de masse voisine de 18 mg/millimole (entre 150 et 190°) qui précède celle due à l'élimination d'une mole d'acide sulfurique par mole d'hydrogénosulfate fig. III₉.

Hydrolyse ménagée (tension 6mmHg) à 25°C de 822 mg de $Mn(HSO_4)_2$



— FIG III 8 —



— FIG III 9 —



2) Comportement de l'hydrogénosulfate en solution -Essai-Interprétation

Nous venons de voir que l'hydrogénosulfate de manganèse présente une faible réactivité à l'état solide et nous avons donc envisagé dans un deuxième temps, sa possibilité de réaction dans un solvant non aqueux.

Si dans la littérature, on trouve facilement des indications sur la solubilité des hydrogénosulfates organiques, il n'en est pas de même pour les quelques hydrogénosulfates minéraux connus ; en effet, le seul solvant qui semble convenir est l'acide sulfurique (exemples : KHSO_4 , $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ voir cristallisation). Pour les autres solvants, on ne trouve que "l'action curieuse exercée par l'alcool qui enlève progressivement de l'acide sulfurique à NaHSO_4 (1)".

Bien qu'une publication assez récente (62 d) soit consacrée à la détermination du pK_a de HSO_4^- dans la DMSO la remarque relevée dans (1) laisse planer un sérieux doute sur l'existence de cet ion en solution, plus particulièrement dans l'alcool.

Il nous a donc paru indispensable de vérifier dans quelles conditions on pouvait être sûr de l'existence de HSO_4^- dans un solvant non aqueux. La présence de cet ion doit nécessairement se traduire dans une réaction de neutralisation par l'existence d'un seul saut de potentiel correspondant à l'équivalence.

a) Choix du solvant :

Nous avons tout naturellement cherché à utiliser les principaux solvants de l'acide sulfurique. Deux conditions ont alors guidé notre choix :

. d'une part, il doit dissoudre des quantités suffisantes de sel pour présenter un intérêt dans l'étude de réactions chimiques ou de synthèses

. D'autre part, la dissociation de l'ion HSO_4^- doit y être la plus faible possible.

Pour ces raisons, nous avons retenu principalement la DMSO, le

méthanol, l'acétone, et l'éthylène-glycol. En fait, dans tous ces solvants, la solubilité sans être négligeable, demeure cependant très faible ce qui nous a conduits à travailler, dans un premier temps dans des conditions proches de la saturation.

Contrairement à ce que nous avons prévu les courbes de neutralisation présentent dans la plupart des cas plusieurs points d'inflexion.

Pour ne pas disperser nos efforts, nous nous sommes intéressés plus spécialement au solvant méthanol et avons d'abord essayé d'expliquer le phénomène précédent.

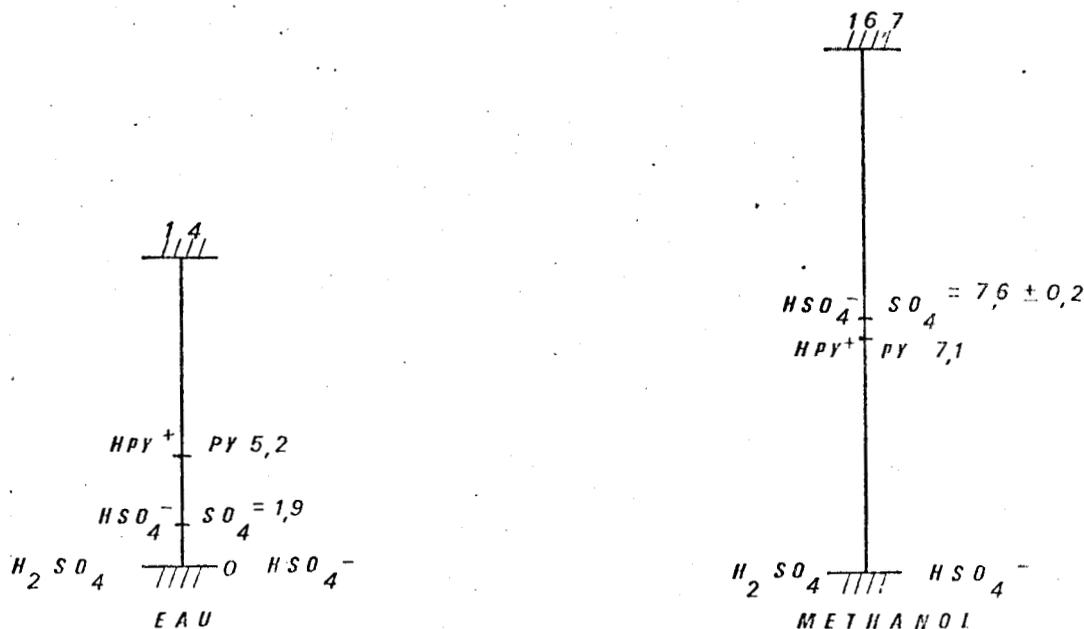
La constante diélectrique du méthanol est 32,6 à 25°C ; il est moins basique que l'eau et la modification du pKa des acides du type HA⁻, type auquel appartient l'ion HSO₄⁻ est :

$$pK_a \text{ dans l'eau} - pK_a \text{ dans le méthanol} = - 5,7 \pm 0,2 \quad (7)$$

ce qui conduit à une valeur du pKa dans le méthanol égal à :

$$+ (1,9 + 5,7) \pm 0,2 = 7,6 \pm 0,2$$

Le pKi est 16,7 : donc HSO₄⁻ sera très peu dissocié dans le méthanol, ce qui répond à une de nos conditions.



b) Etude du comportement de quelques hydrogènesulfates dans le méthanol.

a) KHSO_4

Pour simplifier notre étude, nous avons choisi ce sel en premier, d'une part parce qu'il est considéré universellement comme un hydrogènesulfate, de l'autre parce que le cation ne précipite ni ne s'oxyde en milieu basique.

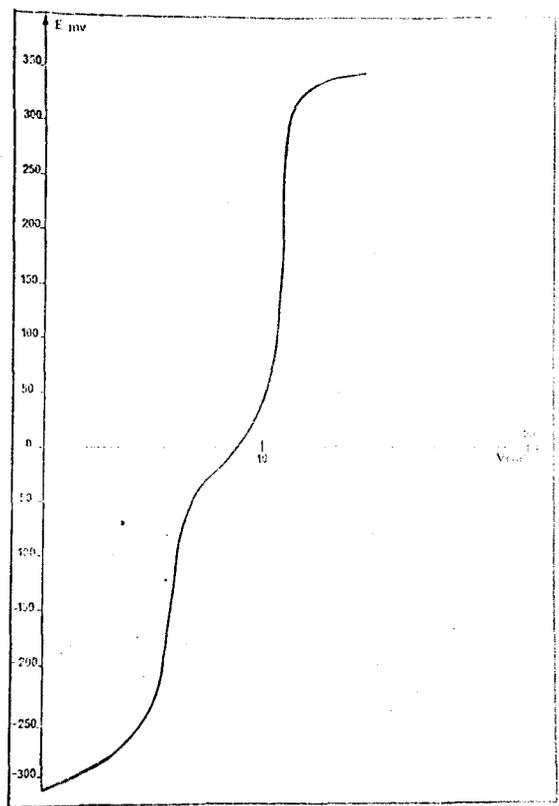
KHSO_4 est introduit en excès dans le méthanol anhydre. Le mélange est brassé pendant une journée à l'abri de l'air; après filtration on récupère un solide A. La solution saturée B est dosée par l'hydroxyde de tétrabutylammonium (N/10) en milieu méthanol-isopropanol (Merck) fig. III₁₀. Dès l'introduction des premières gouttes de titrant, on remarque une précipitation.

— FIG III 10 —

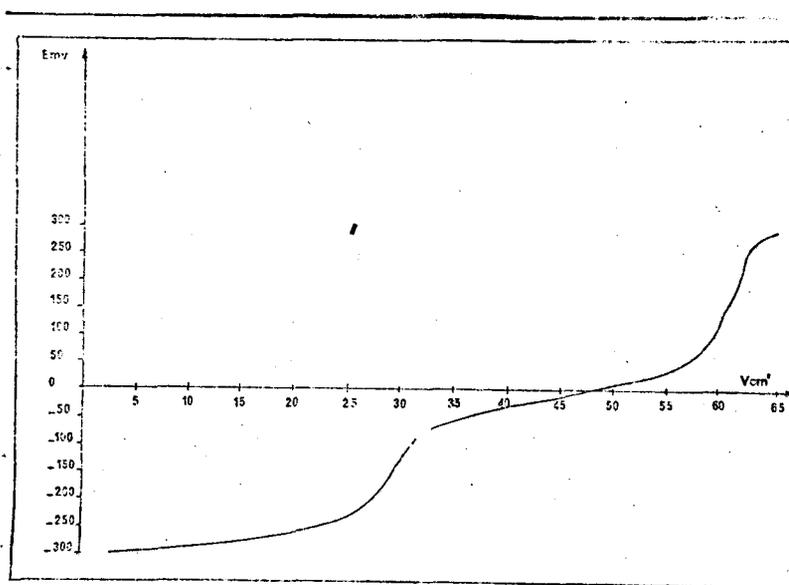
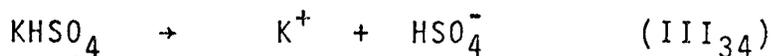
154 mg KHSO_4 / litre

hydroxyde de tétrabutylammonium

10^{-1} N



Nous avons été amenés à doser le solide A ; les résultats analytiques ne peuvent être interprétés qu'en admettant la présence simultanée de KHSO_4 et K_2SO_4 , ce qui implique l'existence en solution d'ions H^+ solvatés par le méthanol en plus de HSO_4^- provenant de la dissociation :



- FIG III 11 -

Dans une deuxième neutralisation (fig III₁₁) réalisée dans les mêmes conditions que la précédente, mais arrêtée à la première équivalence on élimine le précipité par filtration. Le dosage nous permet de conclure qu'il s'agit de sulfate de potassium pur. La titration est alors poursuivie jusqu'à son terme : on n'observe plus de précipitation et la courbe obtenue au cours de cette deuxième expérience est identique à celle reportée fig. III₁₀ 2ème partie.

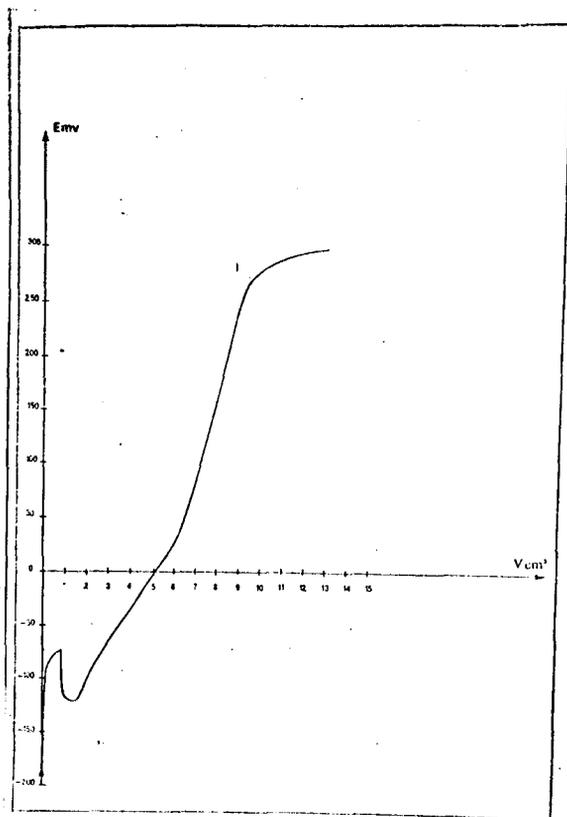
L'utilisation de solutions saturées conduisant toujours à la précipitation du sulfate, nous avons fait plusieurs essais avec des solutions de plus en plus diluées.

— FIG III 12 —

— $KHSO_4$ 100 mg/litre

— hydroxyde de tetrabutylammonium

$10^{-3} N$



Pour une concentration en $KHSO_4$ de 100 mg/litre, la courbe observée (fig. III₁₂) fait apparaître un décrochement après adjonction de 0,9 cc de titrant. Il correspond au début de précipitation du sulfate ; nous pouvons ainsi calculer le produit de solubilité approximatif de K_2SO_4 dans le méthanol : la valeur obtenue est voisine de $4,9 \times 10^{-12}$. Par extrapolation des valeurs de solubilité de K_2SO_4 dans des mélanges eau-méthanol (35b) nous retrouvons une valeur du même ordre pour ce produit de solubilité.

Finalement avec une concentration de départ de $KHSO_4$ égale à $3,68 \times 10^{-4} N$, nous n'observons plus de précipitation lors de l'adjonction d'hydroxyde et la courbe obtenue ne présente plus qu'une seule inflexion fig. III₁₃.

Sur le même graphique, nous avons reporté la courbe obtenue par neutralisation d'une quantité d'acide sulfurique équivalente. Dans ces conditions, nous observons toujours deux vagues

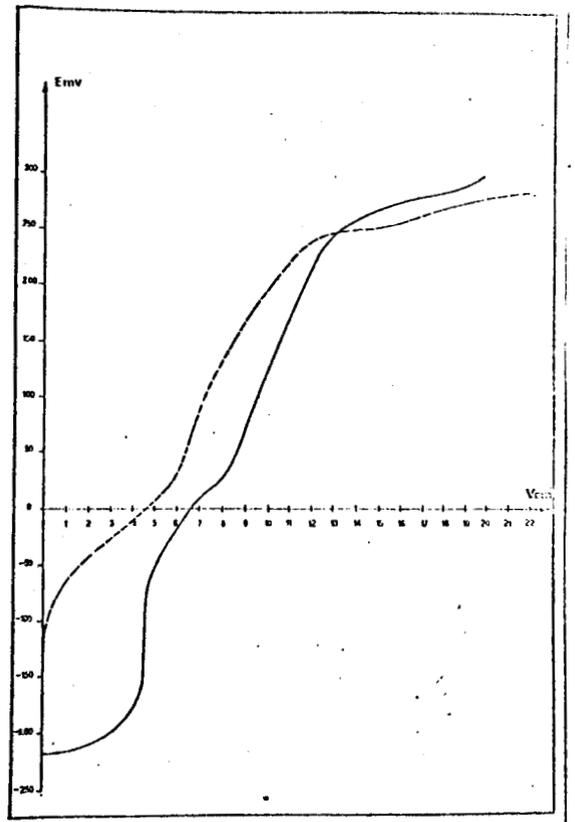
— FIG III 13 —

H_2SO_4 510^{-4} N

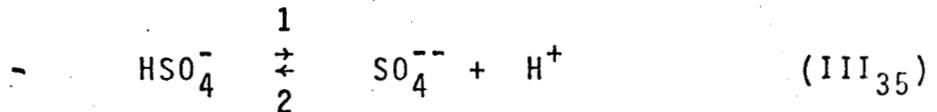
$KHSO_4$ $3,68 \cdot 10^{-4}$ N

Par hydroxyde de tetrabutylammonium

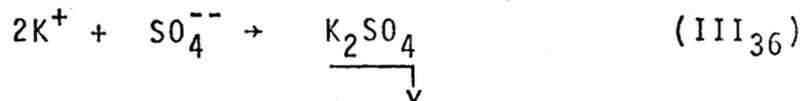
510^{-3} N



Il ressort de cette série de manipulations que si les conditions de dilution sont telles que le produit de solubilité de K_2SO_4 est atteint cette précipitation s'accompagne de la libération de protons. En effet, on ne peut expliquer les deux acidités de forces différentes observées lors de la titration de la solution saturée que par le déplacement de l'équilibre :



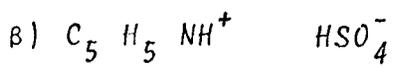
qui malgré une constante très faible produit suffisamment de SO_4^{--} (sens 1) pour précipiter le potassium suivant :



D'autre part, ce résultat implique des valeurs pratiquement égales pour les deux acidités, car étant donné la faible valeur de la solubilité de K_2SO_4 dans le méthanol on peut admettre que tout le potassium présent dans la solution au début de la manipulation se retrouve dans le précipité après la

première équivalence.

Ces résultats nous permettent de conclure à la présence de l'ion HSO_4^- dans l'hydrogénosulfate de potassium de départ; cet ion HSO_4^- peut être considéré comme stable dans le méthanol mais en faible concentration seulement. Néanmoins, pour apporter une preuve plus valable, nous avons voulu étudier un hydrogénosulfate dont le sulfate correspondant est nettement plus soluble dans le méthanol, c'est à dire un hydrogénosulfate organique : nous avons choisi le sel de pyridinium.



L'hydrogénosulfate de pyridinium est préparé suivant la méthode classique par action d'une solution étherée de pyridine sur une solution étherée d'acide sulfurique en excès.

La titration d'une solution méthanolique (10^{-2} N) est réalisée à l'aide de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (N/10). La courbe obtenue est représentée fig. III₁₄.

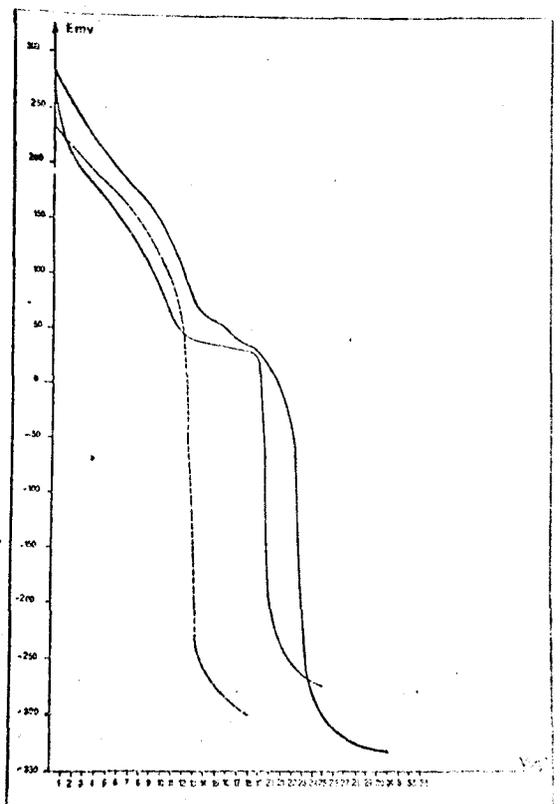
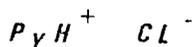
— FIG III 14 —

solution 10^{-2} N d'hydrogénosulfate

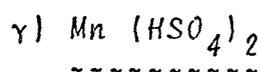
de pyridinium par hydroxyde de

tétrabutylammonium N/10

solution de même concentration



On observe deux inflexions. Dans ce cas, la première est attribuable à la neutralisation de $C_5H_5NH^+$ puisque le pKa de cet acide du type HB^+ prend dans le méthanol la valeur 7,1. La neutralisation de HSO_4^- conduit à une seule inflexion, la deuxième.

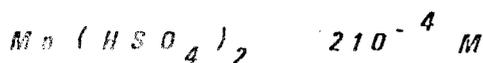


Parvenus à cette étape, il doit nous être possible désormais d'identifier l'ion HSO_4^- , ce qui nous conduit alors à aborder l'étude du sel de manganèse qui nous intéresse plus particulièrement.

La solubilité dans le méthanol de $MnSO_4$ est de l'ordre de celle du sulfate de potassium ; ainsi les remarques faites à propos du comportement de $KHSO_4$ doivent être applicables pour $Mn(HSO_4)_2$.

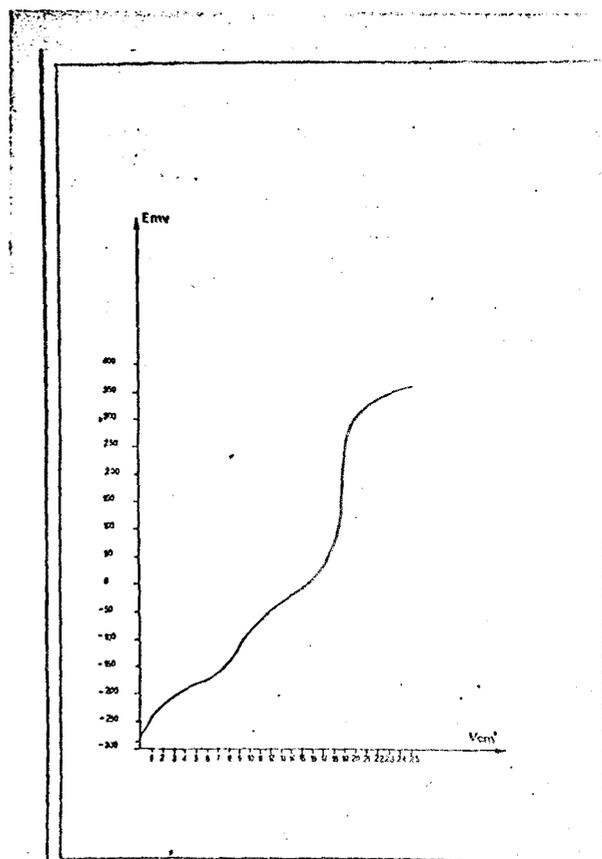
Nous avons réalisé une titration avec une concentration de $0,2 \times 10^{-3}$ moles de $Mn(HSO_4)_2$ par litre (concentration du même ordre que celle utilisée pour $KHSO_4$) ; la courbe obtenue est représentée fig. III₁₅ elle présente deux vagues compte non tenu de l'acidité du cation.

— FIG III 15 —



hydroxyde de tetrabutylammonium

10^{-3} N

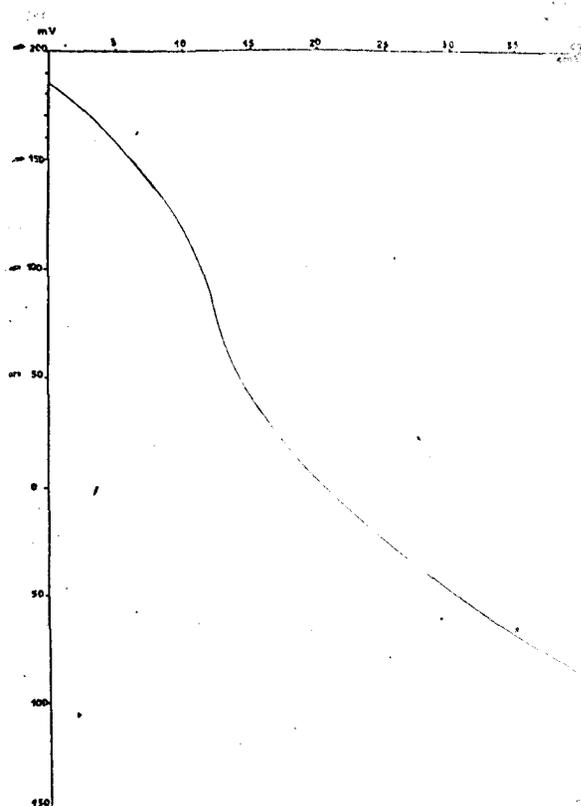


On pourrait donc être tenté de conclure que $Mn(HSO_4)$ est un solvate $Mn SO_4, H_2SO_4$ qui libère H_2SO_4 . Cependant, il est évident que l'on ne peut pas soutenir cette hypothèse puisqu'en effet, il n'est pas possible d'atteindre les valeurs des produits de solubilité de $K HSO_4$ et $Mn (HSO_4)_2$ qui sont nécessaires à une telle explication .

Néanmoins, nous avons réalisé une titration avec une solution plus diluée (10 mg de $Mn(HSO_4)_2$ /litre) fig.(III₁₆) pour le cas où la solubilité de $KHSO_4$ serait inférieure à celle de $Mn (HSO_4)_2$; si nous n'observons cette fois qu'une seule vague avec $Mn(HSO_4)_2$, il faut remarquer que la titration de l'acide sulfurique dans les mêmes conditions fait apparaître également une seule vague ; on peut probablement attribuer ce phénomène à l'effet de dilution d'Ostwald.

— FIG III 16 —

$Mn (HSO_4)_2$ 10 mg / litre
hydroxyde de tetrabutylammonium
 $5 \cdot 10^{-4}$ M



c) Conséquences

D'une manière générale la littérature fait apparaître la faible solubilité des sulfates minéraux dans le méthanol. Si on ne s'intéresse

se qu'au comportement des hydrogénosulfates minéraux on peut vraisemblablement admettre le classement suivant :



comme nous l'avons signalé, l'ion hydrogénosulfate n'est stable dans le méthanol qu'en très faible concentration et généralement il se comportera donc comme le mélange d'acide sulfurique et de sulfate. D'ailleurs, REDDY (62d) travaillant avec l'hydrogénosulfate de sodium dans le solvant DMSO est contraint d'utiliser des concentrations de $5 \cdot 10^{-4}$ M ; il est probablement gêné par le même phénomène, phénomène qui semble se reproduire lors d'études dans d'autres solvants des hydrogénosulfates. Et ainsi lors de toute réaction faisant intervenir un hydrogénosulfate dans un solvant non aqueux il sera souhaitable, pour proposer un mécanisme, d'envisager la réactivité de H_2SO_4 et $\text{SO}_4^{=}$ vis à vis du solvant utilisé.

CHAPITRE IV

RÔLE de HSO_4^-

Nous avons pensé qu'il serait intéressant à ce stade du travail de situer l'ion HSO_4^- dans la chimie des composés dérivés de SO_3 en le faisant entrer dans la catégorie générale des anions SO_3X^- .

En effet, il ressort des données bibliographiques (68c)(69b) que l'ion hydrogénosulfate y occupe une place prépondérante.

Le moyen le plus logique pour aborder ce problème est de pouvoir comparer les énergies des différentes liaisons S - X (X = Cl, I, Br, F, OH) en partant d'un modèle SO_3X^- . Malheureusement, la détermination de telles énergies n'est pas aisée. Nous avons donc été amenés à entreprendre un calcul de constantes de force des liaisons du modèle SO_3X^- (C_3v). Ce calcul partant de valeurs expérimentales aboutit à une valeur directement proportionnelle à l'énergie de liaison.

I - RAPPELS SUR LA METHODE DE DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORCES

On considère une molécule à N atomes comme un système mécanique de N points pesants reliés entre eux par des forces. Il est possible de caractériser ce système par deux fonctions essentielles : l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Les matrices formées par les coefficients de chacune de ces fonctions vérifient l'équation séculaire de Wilson (55b) :

$$|GF - E\lambda| = 0$$

- où
- G est la matrice de l'énergie cinétique dont les éléments sont uniquement fonction des masses et de la géométrie (données cinématiques)
 - F est la matrice énergie potentielle, elle est uniquement fonction de grandeurs dynamiques (constantes de force)
 - E est la matrice unité
 - λ est une matrice diagonale qui contient les valeurs propres λ_i reliées aux nombres d'ondes des vibrations normales suivant :

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2$$

Si la détermination de la matrice G est aisée puisque cette matrice ne dépend que de la géométrie moléculaire, la fonction potentielle contient généralement plus de constantes de forces indépendantes que l'on observe de fréquences de vibration ; il faut donc introduire quelques hypothèses :

- soit augmenter le nombre de données expérimentales,
- soit diminuer le nombre de constantes de forces en négligeant en particulier certaines constantes d'interaction.
- soit employer une résolution paramétrique.

II - CHOIX DU MODELE

1) Coordonnées internes utilisées avec le modèle de symétrie C_s

Dans le chapitre précédent, nous avons admis, pour le groupe molé-

culaire de l'ion HSO_4^- isolé, la symétrie C_s .

$$S - O_1 = S - O_2 = S - O_3 = t$$

$$S - O_4 = r$$

$$O - H = s$$

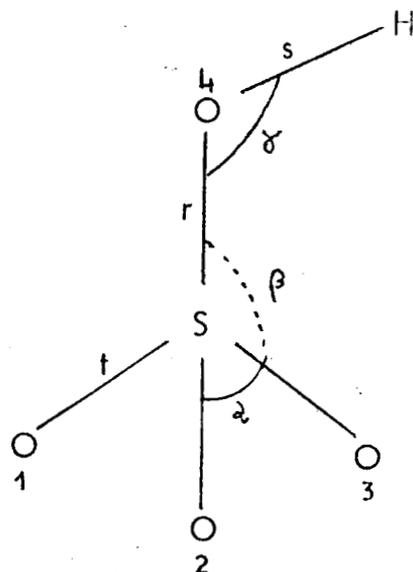
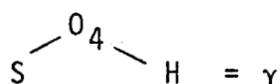
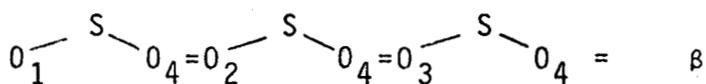
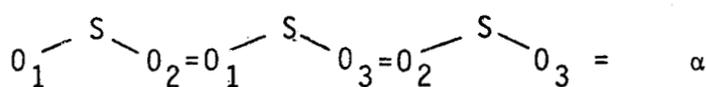


FIG IV₁

Nous ferons intervenir dans ce cas les coordonnées internes Δt , Δr , Δs pour la variation des longueurs des liaisons de valence ; $\Delta \alpha$, $\Delta \beta$, $\Delta \gamma$ pour les déformations des angles valenciels et $\Delta \tau$ pour les coordonnées internes de torsion (fig. IV₁). Il faut donc s'attendre à obtenir des constantes de forces principales et des constantes d'interaction.

Constantes de forces principales :

- constantes de forces d'élongation des liaisons de valence :

$$f_r, f_t, f_s$$

- constantes de forces de déformation angulaire :

$$f_\alpha, f_\beta, f_\gamma$$

- constantes de forces de déformation hors du plan

$$f_\tau$$

Constantes de forces d'interaction :

- interaction liaison - liaison f_{tt} , f_{rt} , etc.
- interactions liaison angle- angle
angles adjacents : $f_{\alpha\alpha}$, $f_{\alpha\beta}$...
angles sans liaison commune : $f'_{\alpha\beta}$, etc.
- interactions angle liaison : $f_{t\alpha}$, $f'_{t\alpha}$ etc.

On s'aperçoit ainsi que le problème devient rapidement compliqué et qu'il va falloir choisir un modèle plus simple.

2) le modèle de symétrie C_{3v}

Nous sommes donc contraints de choisir un modèle C_{3v} pour HSO_4^- c'est à dire considérer un groupement OH ponctuel. Ceci nous apportera une diminution du nombre de coordonnées internes et nous permettra d'augmenter le nombre des équations en insérant l'ion hydrogènesulfate dans un modèle SO_3X ($X = Br, Cl, F, OH$) et en se proposant d'utiliser la méthode de détermination des constantes de forces mise au point par Cerf (72e). Par cette méthode, l'auteur montre qu'il existe une relation $F_x = k_{xx}^2 F'_x$ entre les matrices de constantes de force, lorsqu'on passe d'un halogène simple AX_n à un autre halogénure AX'_n ayant même atome central A.

III - CALCUL

1) détermination des matrices G et F

D'après le schéma du modèle (fig. IV₂), on définit les coordonnées internes Δt , Δr , $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$. En faisant intervenir la symétrie du modèle, il nous est possible d'introduire les coordonnées internes de symétrie, elles sont reliées aux coordonnées internes (R) par l'équation matricielle : $(S) = (U) (R)$ où (U) est une matrice orthogonale

(4)

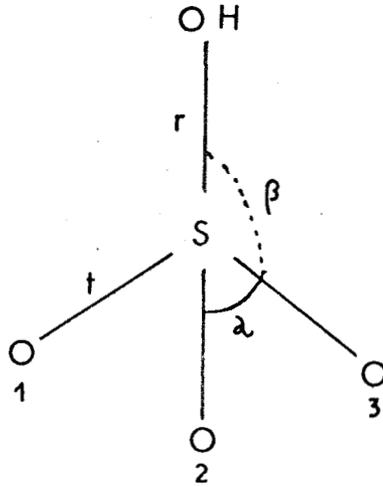


FIG IV 2

Pour la molécule AX_3Y C_{3v} nous obtenons les coordonnées de symétrie S

$$S_1(A_1) = \Delta r$$

$$S_2(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3)$$

$$S_3(A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{23} - \Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$$

$$S_{4a}(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta t_1 - \Delta t_2 - \Delta t_3)$$

$$S_{4b}(E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta t_2 - \Delta t_3)$$

$$S_{5a}(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12})$$

$$S_{5b}(E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{13})$$

$$S_{6a}(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$$

$$S_{6b}(E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \beta_2 - \Delta \beta_3)$$

- TABLEAU IV, -

	1	2	3	4	5	6'	7	8	9	10
	S - 0 ₁	S - 0 ₂	S - 0 ₃	S - X	$\begin{matrix} 0_1 \\ \swarrow \\ S \\ \searrow \\ 0_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0_1 & 0_3 \\ \swarrow & \searrow \\ S & \\ \swarrow & \searrow \\ 0_2 & 0_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0_2 \\ \swarrow \\ S \\ \searrow \\ 0_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0_1 \\ \swarrow \\ S \\ \searrow \\ X \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0_2 \\ \swarrow \\ S \\ \searrow \\ X \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0_3 \\ \swarrow \\ S \\ \searrow \\ X \end{matrix}$
1	S - 0 ₁	ftt	ftt	frr	fta	fta	f'ta	ftB	f'tB	f'tB
2	S - 0 ₂	ft	ftt	frr	fta	f'ta	fta	f'tB	ftB	f'tB
3	etc.		ft	frr	f'ta	fta	fta	f'tB	f'tB	ftB
4				fr	f'ra	f'ra	f'ra	f'rB	frB	frB
5					fa	faa	faa	faB	faB	f'aB
6						fa	faa	faB	f'aB	f aB
7							fa	f'aB	f aB	faB
8								fB	fBB	fBB
9									fB	fBB
10										fB



$$S_r(A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3) = 0$$

La matrice U permet de déterminer la matrice G par application de la relation matricielle :

$$G = U g U^{-1} \quad \text{avec} \quad U U^{-1} = E$$

Pour calculer g, on doit appliquer l'opération $g = B M^{-1} B^T$, avec B matrice transformant les coordonnées cartésiennes en coordonnées internes ; M^{-1} est la matrice diagonale avec l'inverse des masses.

Elle permet de déterminer la matrice F par la relation $F = U f U^{-1}$ dans laquelle f est la matrice symétrique dont les éléments représentent les constantes de forces (tableau IV₁).

On obtient donc les matrices G et F où

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_s = \frac{1}{m \text{ soufre}} \\ \mu_x = \frac{1}{m \text{ halogène}} \\ \mu_o = \frac{1}{m \text{ oxygène}} \end{array} \right.$$

$$G_{11}^x = \mu_s + \mu_x$$

$$F_{11}^x =$$

$$G_{12} = -\frac{\mu_s}{\sqrt{3}}$$

$$F_{12}^x = \sqrt{3} \text{ frt}$$

$$G_{13} = \frac{4\mu_s}{t\sqrt{3}}$$

$$F_{13}^x = \frac{3}{\sqrt{6}} (f' r_\alpha - f r_\beta)$$

$$G_{22} = \frac{\mu_s}{3} + \mu_o$$

$$F_{22} = ft + 2ftt$$

$$G_{23} = -\frac{4}{3} \frac{\mu_s}{t}$$

$$F_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2ft\alpha - ft\beta + f't\alpha - 2f't\beta)$$

- TABLEAU IV 2 -

$F(SO_3X^-)$			$G(SO_3X^-)$		
SO_3Br^-	SO_3Cl^-	SO_3F^-	SO_3Br^-	SO_3Cl^-	SO_3F^-
F_{11}^{Br}	$F_{11}^{Cl} = K_{ClBr}^2 F_{11}^{Br}$	$F_{11}^F = K_{FBr}^2 F_{11}^{Br}$	G_{11}^{Br}	G_{11}^{Cl}	G_{11}^F
F_{12}^{Br}	$F_{12}^{Cl} = K_{ClBr} F_{12}^{Br}$	$F_{12}^F = K_{FBr} F_{12}^{Br}$	G_{12}	G_{12}	G_{12}
F_{13}^{Br}	$F_{13}^{Cl} = K_{ClBr} F_{13}^{Br}$	$F_{13}^F = K_{FBr} F_{13}^{Br}$	G_{13}	G_{13}	G_{13}
F_{22}	F_{22}	F_{22}	G_{22}	G_{22}	G_{22}
F_{23}	F_{23}	F_{23}	G_{23}	G_{23}	G_{23}
F_{44}	F_{44}	F_{44}	G_{44}^{Br}	G_{44}^{Cl}	G_{44}^F
F_{45}	F_{45}	F_{45}	G_{45}^{Br}	G_{45}^{Cl}	G_{45}^F
F_{46}	F_{46}	F_{46}	G_{46}^{Br}	G_{46}^{Cl}	G_{46}^F
F_{55}	F_{55}	F_{55}	G_{55}	G_{55}	G_{55}
F_{56}	F_{56}	F_{56}	G_{56}	G_{56}	G_{56}
F_{66}	F_{66}	F_{66}	G_{66}	G_{66}	G_{66}



$$G_{33} = \frac{1}{t^2} \left(\frac{16}{3} \mu_s + 2 \mu_0 \right) \quad F_{33} = \frac{1}{2} (f_\alpha + f_\beta + 2f_{\alpha\alpha} + 2f_{\beta\beta} - 4f_{\alpha\beta} - 2f_{\alpha\beta})$$

$$G_{44}^X = \frac{3\mu_X}{2r^2} + \frac{\mu_0}{t^2} + \frac{\mu_s}{6} \left(\frac{1}{t} + \frac{3}{r} \right)^2 \quad F_{44} = f_\beta - f_{\beta\beta}$$

$$G_{45}^X = -\frac{\sqrt{2}}{3} \mu_s \left(\frac{1}{t} + \frac{3}{r} \right) \quad F_{45} = f_{t\beta} - f'_{t\beta}$$

$$G_{46}^X = -\frac{\mu_0}{2t^2} + \frac{2\mu_s}{3t} \left(\frac{1}{t} + \frac{3}{r} \right) \quad F_{46} = f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta}$$

$$G_{55} = \frac{4}{3} \mu_s + \mu_0 \quad F_{55} = f_t - f_{tt}$$

$$G_{56} = -\frac{4\sqrt{2}}{3t} \mu_s \quad F_{56} = f_{t\alpha} - f'_{t\alpha}$$

$$G_{66} = \frac{1}{t^2} \left(\frac{5}{2} \mu_0 + \frac{8}{3} \mu_s \right) \quad F_{66} = f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$$

2) Processus de calcul

Dans un premier temps, nous appliquerons ces résultats au modèle SO_3X pour $X = Br, Cl$ et F . La méthode de (72c) permet d'établir le tableau (IV₂) pour la correspondance entre les différentes constantes de force de même nature.

La résolution revient donc à celle d'une équation du 3^{ème} degré (4) pour chaque halogénosulfate (X)

- soit pour les 3 (A_1) :

$$\lambda^3 - (G_{11}^X F_{11}^X + G_{22} F_{22} + G_{33} F_{33} + 2G_{12} F_{12}^X + 2G_{13} F_{13}^X + 2G_{23} F_{23}) \lambda^2$$

$$\begin{aligned}
 & + \left\{ \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc} G_{11}^X & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{11}^X & F_{12}^X \\ F_{21}^X & F_{22}^X \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{cc} G_{11}^X & G_{13} \\ G_{21} & G_{23} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{11}^X & F_{13}^X \\ F_{21} & F_{23} \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{cc} G_{12} & G_{13} \\ G_{32} & G_{33} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{12}^X & F_{13}^X \\ F_{32} & F_{33} \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{cc} G_{21} & G_{22} \\ G_{31} & G_{32} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{21}^X & F_{22}^X \\ F_{31}^X & F_{32}^X \end{array} \right| \\ \left. \left. \left. \left| \begin{array}{cc} G_{21} & G_{23} \\ G_{31} & G_{33} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{21}^X & F_{23}^X \\ F_{31}^X & F_{33}^X \end{array} \right| \right\} \lambda - \right. \\
 & \left. \left. \left. \left| \begin{array}{ccc} G_{11}^X & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{array} \right| \left| \begin{array}{ccc} F_{11}^X & F_{12}^X & F_{13}^X \\ F_{21}^X & F_{22}^X & F_{23}^X \\ F_{31}^X & F_{32}^X & F_{33}^X \end{array} \right| \right. \right. = 0
 \end{aligned}$$

ainsi que pour les 3E

$$\lambda^3 - (G_{44}^X F_{44} + G_{55} F_{55} + G_{66} F_{66} + 2G_{45}^X F_{45} + 2G_{46}^X F_{46} + 2G_{56} F_{56}) \lambda^2$$

$$\begin{aligned}
 & + \left| \begin{array}{cc} G_{44}^X & G_{45}^X \\ G_{54} & G_{55} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{44} & F_{45} \\ F_{54} & F_{55} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} G_{45}^X & G_{46}^X \\ G_{55} & G_{56} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{45} & F_{46} \\ F_{55} & F_{56} \end{array} \right| \\
 & + \left| \begin{array}{cc} G_{44}^X & G_{46}^X \\ G_{54} & G_{56} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{44} & F_{46} \\ F_{54} & F_{56} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} G_{44}^X & G_{45}^X \\ G_{64}^X & G_{65} \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} F_{44} & F_{45} \\ F_{64} & F_{65} \end{array} \right|
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 & + \begin{vmatrix} G_{45}^x & G_{46}^x \\ G_{65} & G_{66} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} F_{45} & F_{46} \\ F_{65} & F_{66} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} G_{44}^x & G_{46}^x \\ G_{64}^x & G_{66} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} F_{44} & F_{46} \\ F_{64} & F_{66} \end{vmatrix} \\
 & + \begin{vmatrix} G_{54}^x & G_{55} \\ G_{64}^x & G_{65} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} F_{54} & F_{55} \\ F_{64} & F_{65} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} G_{55} & G_{56} \\ G_{65} & G_{66} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} F_{55} & F_{56} \\ F_{65} & F_{66} \end{vmatrix} \\
 & + \left. \begin{vmatrix} G_{54}^x & G_{56} \\ G_{64}^x & G_{66} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} F_{54} & F_{56} \\ F_{64} & F_{66} \end{vmatrix} \right\} \lambda - \begin{vmatrix} G_{44}^x & G_{45}^x & G_{46}^x \\ G_{54}^x & G_{55} & G_{56} \\ G_{64}^x & G_{65} & G_{66} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} F_{44} & F_{45} & F_{46} \\ F_{54} & F_{55} & F_{56} \\ F_{64} & F_{65} & F_{66} \end{vmatrix} = 0
 \end{aligned}$$

et utilisant les fréquences expérimentales, déterminer les constantes de force à partir des relations:

Pour les fréquences d'espace A_1

$$\lambda_1^{(x)} + \lambda_2^{(x)} + \lambda_3^{(x)} = \sum_{ij} G_{ij} F_{ij} = \text{terme en } \lambda^2 \text{ de l'équation précédente ;}$$

soit $S_{(x)}^{A_1}$

$$\lambda_1^{(x)} \quad \lambda_2^{(x)} \quad \lambda_3^{(x)} = \begin{vmatrix} G_{11}^x & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{vmatrix}$$

= terme constant soit $P_{(x)}^{A_1}$

$$\lambda_1^{(x)} \lambda_2^{(x)} + \lambda_1^{(x)} \lambda_3^{(x)} + \lambda_2^{(x)} \lambda_3^{(x)} = \text{terme de } \lambda \text{ soit } R_{(x)}^{A_1} ;$$

de manière identique on pose pour les fréquences d'espace E :

$S_{(x)}^E$ = terme de $\lambda^2(E)$

$P_{(X)}^E$ = terme constant

$R_{(x)}^E$ = terme en $\lambda(E)$

Nous sommes donc en présence de 14 inconnues (les 12 constantes de force et les deux facteurs, K_{F-Br} et K_{Cl-Br}) et de 19 relations : dont 13 ne sont pas linéaires.

Néanmoins, par des approximations judicieuses (exemple $F_{ii} > F_{ij}$), on peut parvenir à des valeurs approchées de plusieurs constantes de forces et vérifier la validité de la méthode en déterminant les valeurs de K . Dans un deuxième temps, il devient indispensable d'affiner ces valeurs.

Pour parvenir aux constantes de forces de $SO_3 - OH$ nous admettons que celles déterminées pour SO_3X les halogénosulfates modèle ne varient pas, sauf $F_{11(OH)}$, $F_{12(OH)}$ et $F_{13(OH)}$.

3) Constantes des forces des halogénosulfates

a) Données spectroscopiques

Les seules fréquences connues pour $X = Br$ sont tirées du spectre de KSO_3Br (74a) que l'on ne peut enregistrer qu'à l'état solide ; pour $X = Cl$, nous utilisons les données de Höhle (69c) pour NO_3SO_3Cl fondu à $110^\circ C$; en ce qui concerne les fluorsulfates, les différents auteurs (57a) (62b)(69d)(70c) s'accordent pour les fréquences de vibration d'espèces (A1) et pour celles d'espèce (E) sauf pour la fréquence de valence antisymétrique. Pour cette dernière, de faible intensité en diffusion Raman et bande large en absorption infrarouge, il est compréhensible que l'écart constaté entre les différents auteurs s'étende sur 60 cm^{-1} , par conséquent nous avons donc pris l'attribution proposée par Vast (69d) pour NO_2SO_3F et nous avons été contraints d'admet-

tre qu'avec l'ion SO_3F^- libre, $\nu_{\text{as}} \text{S-O}$ occuperait une position moyenne entre les deux valeurs observées dues à l'effet de site. Les fréquences utilisées sont reportées dans le tableau IV₃.

- T A B L E A U IV-3 -

KSO_3Br (74a)	NOSO_3Cl (69c)	$\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ (69d)	ESPECES (A ₁) (E)
1043	1050	1079	$\nu_s \text{S-O}$ A ₁
625	630	566	$\delta_s \text{S-O}$ A ₁
280	380	756	$\nu_s \text{S-X}$ A ₁
1252	1260	1287	$\nu_{\text{as}} \text{S-O}$ E
533	544	592	$\delta_{\text{as}} \text{S-O}$ E
288	314	409	ρ_r ou $\nu_{\text{as}} \text{S-X}$ E

b) Données cinématiques

Les masses sont prises en unités de masse atomique (base 12). Les longueurs de liaison sont données en Å et sont rassemblées dans le tableau IV₄.

- T A B L E A U IV - 4 -

	S - O	S - X
SO_3Br (9)	1,43 Å	2,25 Å
SO_3Cl (69c)	1,45 Å	2,05 Å
SO_3F (70e)	1,45 Å	1,55 Å

c) Validité de la méthode pour les halogénosulfates

Le calcul montre aisément que le rapport

$$k_{\text{Br-F}} \text{ est égal à } \sqrt{\frac{p^{\text{F}}}{p^{\text{Br}}} \times \frac{m^{\text{F}}}{m^{\text{Br}}} \times \frac{m\text{SO}_3^{\text{Br}}}{m\text{SO}_3^{\text{F}}}}$$

et que le rapport

$$k_{\text{Br-Cl}} \text{ est égal à } \sqrt{\frac{p^{\text{Cl}}}{p^{\text{Br}}} \times \frac{m^{\text{Cl}}}{m^{\text{Br}}} \times \frac{m\text{SO}_3^{\text{Br}}}{m\text{SO}_3^{\text{Cl}}}}$$

Nous pouvons ainsi déterminer les valeurs prises par le facteur k dans son application aux composés de la forme SO_3X ; nous trouvons $k_{\text{Cl-Br}} = 1,09$ et $k_{\text{F-Cl}} = 1,46$.

Par conséquent, la méthode proposée par (72e) semble généralisable, puisque l'auteur donne $k_{\text{Cl-Br}} = 1,12 \pm 0,2$ et $k_{\text{F-Cl}} = 1,405 \pm 0,035$.

d) Programme d'affinement *

α) Principe

Lors de la résolution de l'équation séculaire nous pouvons calculer les valeurs propres λ , qui sont rappelons-le, reliées aux nombres d'ondes par la relation :

$$\lambda = 0,589 \quad 141^{10-6} (\bar{\nu})^2. \quad (\bar{\nu} \text{ en cm}^{-1})$$

Les valeurs les plus précises des constantes de forces sont celles qui ne laissent subsister qu'une différence faible entre les valeurs calculées et mesurées des valeurs propres ou mieux, celles des nombres d'onde qui sont accessibles expérimentalement.

β) Méthode

Le développement limité de la fonction λ au point $X_i = X_0$

(X_i correspondant aux constantes de forces F_{ij})

est :

$$\lambda_i \text{ mesuré} = \lambda_i \text{ calculé} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{11}} d F_{11} \dots \text{etc} \dots$$

L'écart B_i entre les valeurs mesurées et calculées ($B_i = \lambda_{im} - \lambda_{ic}$) est une fonction égale à $A \times DX$

où A est la matrice aux dérivées partielles

$$A = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cccc} \frac{\partial \lambda_1}{\partial F_{11}} & \frac{\partial \lambda_1}{\partial F_{12}} & \dots & \dots \\ \frac{\partial \lambda_2}{\partial F_{11}} & & & \\ \vdots & & & \end{array} \right| \end{array}$$

et DX est une matrice colonne constituée par les accroissements DX_i

Par une méthode des moindres carrés, on détermine DX en effectuant le calcul suivant :

$$(B_i - A \times DX)(B_i - A \times DX) = (A^T A)DX = A^T B_i$$

A^T étant la transposée de A .

Par un procédé itératif on essaie de minimiser l'écart

$$R = B_i - A \times DX$$

* La programmation a été réalisée en collaboration avec le CITI (Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information).

γ) Etapes du programme

. Calcul des Bi

L'application de la procédure PROMAT (voir annexe technique) permet d'obtenir le produit de matrices GF ; ensuite l'utilisation d'une deuxième procédure (annexe technique), qui permet le calcul des valeurs propres par la méthode de JACOBI , nous fournit les λ_{ic} . L'écart Bi est alors déterminé.

. Etablissement de la matrice A

Les dérivés partielles $\frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{ij}}$ ne sont pas directement accessibles par le calcul. Partant de la définition de la dérivée, il est possible d'atteindre une valeur très proche de $\frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{ij}}$ en utilisant un artifice : une constante de départ F_{ij} est augmentée d'un accroissement très faible ΔF_{ij} ; soit $F_{ij} + \Delta F_{ij}$ cette nouvelle constante.

La résolution de l'équation séculaire avec cette nouvelle valeur conduit à de nouvelles valeurs propres λ'_i . Nous posons que la dérivée partielle correspondante est :

$$\frac{\lambda'_i - \lambda_i}{\Delta F_{ij}} \quad \Delta F_{ij} \text{ étant très faible.}$$

EMARQUES

. Amortissement

L'expérience nous a montré qu'il est en général nécessaire de faire intervenir un terme d'amortissement , coefficient supérieur à l'unité par lequel sont divisées les corrections avant de les ajouter aux valeurs à corriger. Ce terme devra être d'autant plus grand que les corrections à apporter seront plus grandes. Ceci permet de tendre vers les limites par valeurs supérieures ou inférieures et non par oscillation entre valeurs trop fortes et trop faibles, oscillations qui augmentent fortement le nombre de cycles nécessaires.

o. Pondération

Nous avons introduit un coefficient de pondération afin que chaque fréquence contribue, avec la même importance, à la résolution de l'équation séculaire.

e) Résultats

Nous obtenons les résultats suivants (tableau IV₅).

Constantes en mdynes/ Å	SO ₃ Br ⁻	SO ₃ Cl ⁻	SO ₃ F ⁻
F ₁₁	2,15	2,70	5,75
F ₂₂	9,12	9,12	9,12
F ₃₃	1,91	1,91	1,91
F ₁₂	- 0,33	- 0,37	- 0,54
F ₁₃	- 0,19	- 0,21	- 0,30
F ₂₃	1,85	1,85	1,85
F ₄₄	2,29	2,29	2,29
F ₄₅	0,65	0,65	0,65
F ₄₆	0,54	0,54	0,54
F ₅₅	9,10	9,10	9,10
F ₅₆	1,45	1,45	1,45
F ₆₆	1,85	1,85	1,85

- T A B L E A U IV-5 -

Les nombres d'ondes calculés sont voisins à 10 cm⁻¹ près des nombres d'ondes expérimentaux des trois halogénosulfates sauf pour certaines fréquences du fluorosulfate où l'écart peut atteindre 40 cm⁻¹.

4) Détermination des constantes de force de l'hydrogénosulfate

Comme nous l'avons admis précédemment, nous disposons de 9 cons-

tantes de forces pour SO_4H^- ; il reste donc à déterminer F_{11}^{OH} , F_{12}^{OH} et F_{13}^{OH} . Il suffit alors de les déterminer à partir de l'équation séculaire établie pour les fréquences d'espèce A_1 , avec les données spectroscopiques que nous avons obtenues à l'état fondu (71c). Pour la liaison S - O, nous avons considéré qu'il fallait maintenir la même valeur que pour les halogénosulfates et pour S - OH nous avons utilisé la valeur donnée par (64d).

$$\begin{aligned} \text{distance S - O} &= 1,45 \text{ \AA} \\ \text{distance S - OH} &= 1,56 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le programme précédent est adapté à la détermination de 3 inconnues. Nous obtenons :

$$F_{11}^{\text{OH}} = 5,31 \quad F_{12}^{\text{OH}} = 0,62 \quad F_{13}^{\text{OH}} = 0,26$$

5) Discussion des résultats

En fait, un calcul de constantes de forces est fonction du modèle choisi et des approximations faites. Quelques auteurs ont proposé des valeurs notamment pour SO_3F^- (62e) (72f) et pour SO_3Cl^- (67e) ; il ressort de leurs résultats que pour les constantes principales ($f_s - X$ et $f_s - O$), nous obtenons des valeurs de même ordre. (tableau IV₆).

Auteurs	SO_3F^-	SO_3Cl^-	SO_3Br^-	SO_3I^-	SO_3OH^-
Steger Ciurëa (67e)	4,65	2,75			
S.P * SO (72f)	2,90				
Zofia * Mielke Henryk Ratajczak (73e)					7,26
Nagarajan (62e)	5,24				
Nos résultats	5,75	2,70	2,15	1,59	5,51

* Urey - Bradley.

IV - APPLICATIONS

Ce calcul s'applique le plus souvent :

- . soit à la détermination des fréquences de vibrations de composé encore inconnu ou n'ayant jamais fait l'objet d'étude spectroscopique ;
- . soit à lever l'indétermination lors d'une attribution.

Comme nous l'avons déjà souligné, notre but est différent ; toutefois il nous est possible, avant de comparer S-OH aux différentes liaisons SX, de déterminer les constantes de forces d'un nouveau composé de cette série : "SO₃I⁻ isolé".

1) Prévision de constantes de forces pour "SO₃I isolé":

Cerf (72e) indique un coefficient $K_{BrI} = 0,86 \pm 0,02$, ce qui donne comme constantes de force

$$F_{11}^I = 1,59 \quad F_{12}^I = -0,28 \quad F_{13}^I = -0,16$$

2) Comparaison des constantes de force d'élongation des différentes liaisons S.X - Incidence sur la réactivité -

Nous savons que : $F_{11}^X = f_r = f_{S-X}$

Le classement est le suivant :

$$f_{S-F} = 5,75 > f_{S-OH} = 5,31 > f_{S-Cl} = 2,70 > f_{S-Br} = 2,15 > f_{S-I} = 1,59$$

$$\text{d'autre part } \left. \begin{array}{l} F_{22} = f_t + 2f_{tt} \\ F_{55} = f_t - f_{tt} \end{array} \right\} f_t = \frac{F_{22} + 2F_{55}}{3}$$

soit $f_{S-O} = 9,11 \text{ nd/\AA}^\circ$

Nous pouvons donc conclure que la stabilité doit décroître dans le même sens que les constantes correspondantes.

L'hydrogénosulfate doit donc avoir une stabilité très voisine de celle du fluorosulfate.

D'ailleurs, on peut remarquer que sa mise en solution aqueuse ne revient pas à une coupure de liaison S-OH ce qui est également observé avec le fluorosulfate puisqu'il faut chauffer à l'ébullition pour rompre la liaison S-F (69g). Par contre, les liaisons S-Cl et S-Br sont facilement coupées.

D'autre part, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la réactivité de l'hydrogénosulfate est faible et en conclusion, nous pouvons dire qu'à l'état solide il sera plutôt terme de réaction que produit initial.

RESUME et CONCLUSION

Dans le cadre d'une étude systématique des dérivés de l'anhydride sulfurique, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux hydrogénosulfates des métaux de transition inconnus, afin de compléter les données déjà acquises pour les sels alcalins. Nous avons choisi le sel de manganèse.

L'hydrogénosulfate de manganèse a été obtenu par deux méthodes différentes : exploitation du diagramme ternaire $Mn SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ à $95^\circ C$ ou hydrolyse ménagée du chlorosulfate; ce dernier inconnu lui aussi, a dû être préalablement synthétisé et étudié. Une 3ème méthode possible serait l'hydrolyse du disulfate.

L'hydrogénosulfate de manganèse cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial $P21/C$; la maille élémentaire, de paramètres $a = 5,51 \text{ \AA}$, $b = 8,40 \text{ \AA}$, $c = 8,23 \text{ \AA}$, $\beta = 116^\circ$ contient deux molécules. De cette étude, nous avons déduit que le groupe facteur était C_{2h} , le groupe de site étant C_1 .

Une étude par spectroscopie moléculaire menée en parallèle avec celle d'autres hydrogénosulfates, par polarisation sur monocristal ou à l'état fondu, nous a permis de proposer une attribution nouvelle pour les fréquences de vibrations de HSO_4^- .

La stabilité thermique de $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ est du même ordre que celle des hydrogénosulfates alcalins, mais le mode de décomposition est différent, puisque l'on passe directement au sulfate neutre avec perte d'acide sulfurique. Les données thermodynamiques montrent en effet que la transformation en disulfate et eau est possible dans le domaine de température correspondant à la réaction précédente.

La réactivité de l'hydrogénosulfate de manganèse à l'état solide est assez faible comme celle des sels alcalins correspondants. On peut en mettre en évidence le caractère acide. Avec le chlorure de sodium, la réaction ayant lieu dans une zone de température où $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ est instable, l'acide sulfurique libéré attaque le chlorure avec dégagement de HCl. Le résidu est du sulfate de manganèse et probablement du sulfate de sodium. Le calcul thermodynamique montre d'ailleurs que (au moins dans les conditions standard) on ne peut atteindre $\text{Mn Na}_2 (\text{SO}_4)_2$ attendu. Par contre avec l'ammoniac, base plus forte que Cl^- on peut obtenir même en dessous de la température ambiante $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2$ en accord avec le calcul thermodynamique.

Les essais de condensation avec SO_3 ont échoué. Par contre, l'hydratation sous 6 m m Hg conduit à un monohydrate comme l'hydrolyse de $\text{Mn S}_2 \text{O}_7$.

Enfin, nous avons pu caractériser par dosage dans le méthanol l'ion HSO_4^- au moins dans le cas du sel de potassium, à condition que la solution reste très diluée. Sinon le faible produit de solubilité du sulfate déplace l'équilibre :



en exaltant l'acidité et en faisant apparaître deux acidités au lieu d'une seule.

Pour terminer, nous avons remplacé HSO_4^- dans la série plus générale SO_3X^- (avec dans le cas présent $\text{X}^- = \text{OH}^-$) et comparé les constantes de forces d'élongation des liaisons S - X. Dans la série ainsi constituée la liaison S - F est la plus forte, puis on a par ordre de force décroissante S - OH, S - Cl, S - Br, S - I.

Ceci explique en partie la faible réactivité des hydrogénosulfates au moins en ce qui concerne la coupure de S - OH.

ANNEXE

PREPARATIONS et CARACTERISATIONS

de $Mn(SO_3CL)_2$ et MnS_2O_7

Afin de ne pas nuire à la clarté du manuscrit, nous exposons ci-dessous les préparations et caractérisations de ces deux espèces inconnues.

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

1) Préparation de MnS_2O_7

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



Le disulfate de nitrosyle est préparé par action de SO_2 sur N_2O_4 liquide vers 20°C en ampoule scellée (29a). Un chauffage à 70°C pendant plusieurs jours, sous courant d'azote sec, permet d'éliminer les impuretés. On obtient un solide blanc pulvérulent qui titre 98 % de disulfate.

La réaction est réalisée d'abord par thermogravimétrie en régime dynamique, afin de pouvoir repérer la température optimale de préparation.

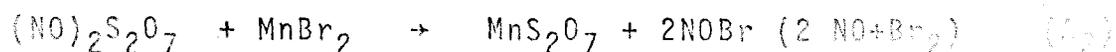
Un mélange équimoléculaire de disulfate de nitrosyle et de bromure est préparé en boîte sèche et soumis à la thermolyse avec un programme de chauffe de $50^\circ/\text{h}$. La perte de masse déterminée en A (fig A₁ 215°) est de 220 ± 5 mg par millimole de disulfate introduit ($2 \text{NOBr} = 220$).

Le dosage du résidu donne les résultats suivants :

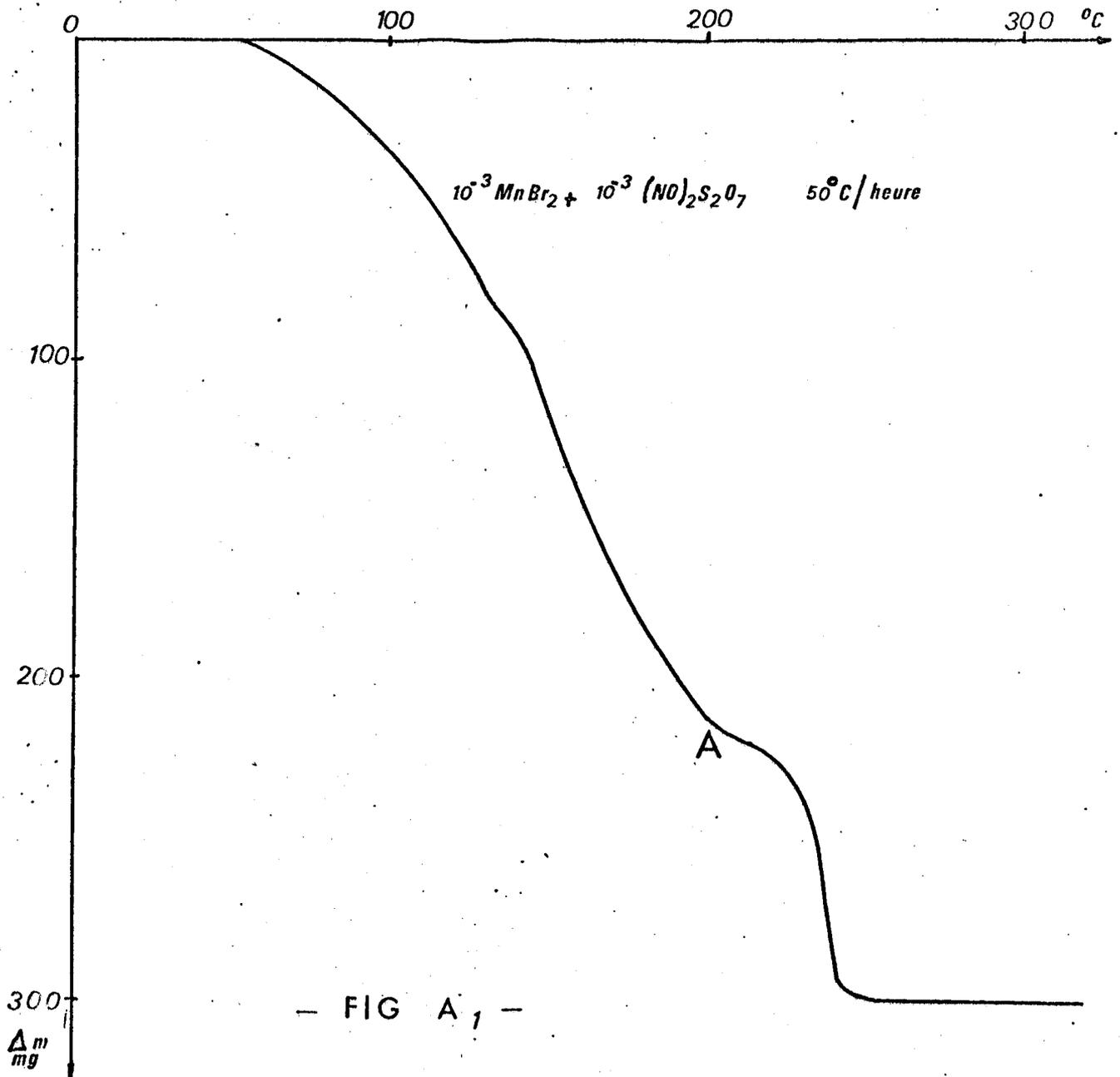
Masse g	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$ moles		$\text{Mn}^{2+} \times 10^3$ moles		$\text{H}^+ \times 10^3$ moles		bilan en g.
	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	
1,000	8,28	8,68	4,32	4,34	8,55	8,68	0,980

Le rapport $\text{S}^{\text{VI}}/\text{Mn}^{2+}$ est voisin de 2, en bon accord avec la formation de disulfate. L'acidité la confirme à moins de 2 % près.

La réaction est donc probablement :



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



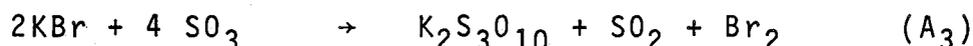
Pour mieux caractériser le solide et les gaz obtenus, nous avons travaillé avec un mélange stoechiométrique intime en régime isotherme à 150°C dans un réacteur vertical à pastille de verre fritté. Muni de robinets étanches, celui-ci permet de suivre facilement l'avancement de la réaction et d'obtenir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

Un gaz vecteur (azote sec) entraîne les produits volatils qui sont piégés à basse température, puis transférés par élévation de température dans une cellule I.R. à fenêtres de NaCl, préalablement vidée. Le spectre I.R. obtenu permet de caractériser NO (décom-

position de NOBr) partiellement oxydé en NO₂ par l'air résiduel de la cellule. Une autre fraction est absorbée dans une solution de soude. Le dosage d'hypobromite et de bromure donne un rapport $\frac{Br^-}{BrO^-}$ très voisin de 1. (nous avons vérifié que pour des pH très basiques, l'hypobromite n'oxyde pas l'ion nitrite).

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

Au lieu d'échanger le cation d'un disulfate, assez difficile à préparer, nous avons cherché à créer un pont S-O-S par une réaction de condensation, analogue à celle réalisée par Fioretti et Croatto (40a) :

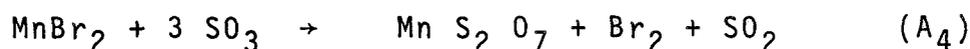


Le réacteur utilisé est décrit en partie annexe technique. Un four coaxial le maintient à 50°C. Le bromure anhydre est placé dans le réservoir A. Dès l'introduction des premières fractions du solide, on observe un dégagement de brome et SO₂, caractérisé par spectroscopie infrarouge. A la fin de l'opération, l'anhydride sulfurique en excès est filtré. Des lavages répétés par SO₂ liquide anhydre (-25°C) permettent d'éliminer le brome résiduel.

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

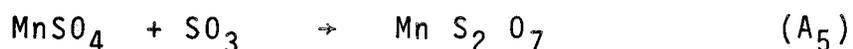
Prise Mg	S ^{VI} x 10 ³		Mn ²⁺ x 10 ³		H ⁺ x 10 ³		Bilan mg
	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	
1000	8,70	8,68	4,30	4,34	8,70	8,68	1 000

en excellent accord avec la théorie. On a donc :



Dans le premier cas (KBr), Noël (70a) a pu proposer une interprétation différente en montrant la formation intermédiaire de bromosulfate, puis de sulfate sur lequel se fait en réalité la condensation, qui conduit au trisulfate.

S'il ne nous a pas été possible d'isoler le terme intermédiaire bromosulfate, une analogie de mécanisme nous semble cependant possible. En effet, nous avons constaté que SO_3 réagit sur MnSO_4 anhydre obtenu par la méthode de Lautié (47a) et que le terme de condensation à 50° est MnS_2O_7

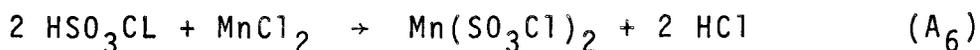


comme pour BaS_2O_7 (66a) et contrairement au cas des alcalins (38a).

2) Préparation de $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$

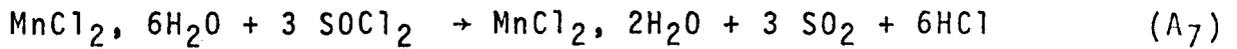
L'halogénosulfate le plus indiqué pour tenter la substitution nucléophile de Cl^- par OH^- est le chlorosulfate : en effet, la liaison S-F d'un fluorosulfate est très solide en raison de la différence d'électronégativité importante entre les deux éléments F et S (6). Les autres halogénosulfates de manganèse sont inconnus.

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

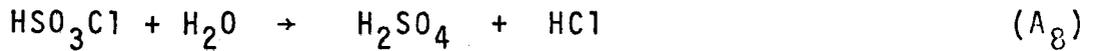


Comme cette réaction fait intervenir deux phases condensées, un liquide et un solide, nous avons trouvé plus avantageux d'introduire le solide dans l'acide chlorosulfurique afin d'obtenir une meilleure homogénéisation lors de l'agitation. Le dispositif utilisé est décrit dans la partie annexe technique.

L'acide chlorosulfurique et $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont des produits commerciaux Carlo-Erba RP. L'élimination des molécules d'eau de l'hydrate est réalisée dans une première étape, par réaction avec SOCl_2 suivant Hecht (47b) :



puis par chauffage prolongé dans une atmosphère inerte. Le chlorure obtenu par la réaction (A₇) est d'ailleurs directement utilisable ; en effet, l'eau restante réagit avec HSO₃Cl suivant :



L'acide sulfurique formé étant plus faible que HSO₃Cl (61b) ne réagit pas sur le chlorure.

Après lavage avec SO₂ liquide, puis balayage, à température ambiante, par un courant d'azote sec, on obtient un solide blanc qui fume à l'air humide, mais reste parfaitement stable à température ordinaire. Nous le conservons en dessiccateur. L'analyse donne les résultats suivants :



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

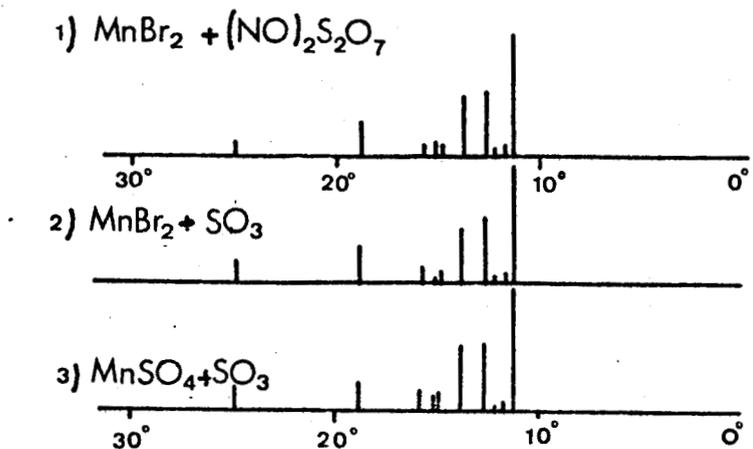
Les rapports S/Cl sont voisins de 1 et S/Mn voisins de 2, en bon accord avec la formule Mn(SO₃Cl)₂.

3) Caractérisation de MnS₂O₇ et Mn(SO₃Cl)₂ -

a-) clichés de diffraction x

Ces spectres ont été effectués par la méthode des poudres, avec une chambre Nonius pour la radiation K_α₁ du cuivre. Les dif-

fractogrammes des disulfates de manganèse obtenus par les différentes méthodes envisagées sont analogues comme le montre la fig. A₂.



- FIG A₂ -

Les tableaux A₁ et A₂ rassemblent :

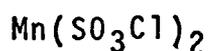
- . Les distances réticulaires d en Å d'après la relation $2 d \sin \theta = n \lambda$
- . Les intensités relatives IR des raies principales ; celles des raies secondaires n'ont pas été chiffrées. Ces données sont évidemment originales.

- T A B L E A U A-1 -

Mn S₂ O₇

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

- T A B L E A U A-2 -



100 x I/I ₀	d Å	100 x I/I ₀	d Å
66	7,816	14	2,873
-	6,646	5	2,701
7	4,574	2	2,647
12	3,968	19	2,580
100	3,787	6	2,537
16	3,692	15	2,473
21	3,61	4	2,438
17	3,45	22	2,418
23	3,361	22	2,256
12	3,164	7	2,202
4	3,072	4	2,093
27	2,976	10	2,046
17	2,930	10	2,025

b) Spectroscopie moléculaire :

Si l'analyse de nos produits de synthèse est en accord avec les formules MnS_2O_7 et $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$, on ne peut les considérer comme disulfate ou chlorosulfate respectivement que dans la mesure où il est possible d'identifier - par comparaison - les groupements $\text{S}_2\text{O}_7^{=}$ et SO_3Cl^- .

α) $\text{Mn S}_2 \text{O}_7$
 ~~~~~

Les spectres du disulfate obtenu par les diverses réactions sont identiques. Les fréquences observées sont rassemblées dans le tableau A - 3. Elles sont placées en regard de celles relevées par Simon et Wagner (61c) pour des disulfates alcalins.

Les fréquences relevées pour  $\text{MnS}_2\text{O}_7$  occupent en infrarouge des positions voisines de celles relevées par Simon et Wagner

- T A B L E A U A-3 -

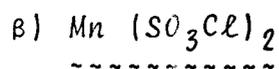
| I N F R A R O U G E                     |                                         |                                        | R A M A N                               |                                         |                                        | Attribution<br>Simon<br>et<br>Wagner. |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| Sel de Mn<br>(a)<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Sel de Na<br>(b)<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Sel de K<br>(b)<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Sel de Mn<br>(a)<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Sel de Na<br>(b)<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Sel de K<br>(b)<br>(cm <sup>-1</sup> ) |                                       |
| 340                                     | -                                       | -                                      | 335                                     | 346                                     | 321                                    | γSO <sub>3</sub> ou δSO <sub>3</sub>  |
| -                                       | 461                                     | 467                                    | -                                       | -                                       | -                                      |                                       |
| -                                       | 470                                     | -                                      | -                                       | -                                       | -                                      | δ <sub>s</sub> SO <sub>3</sub>        |
| -                                       | 522                                     | 526                                    | 507                                     | 523                                     | 509                                    |                                       |
| 555                                     | -                                       | 563                                    | -                                       | -                                       | 554                                    | δ <sub>as</sub> /SO <sub>3</sub>      |
| 585                                     | 589<br>97}                              | 589                                    | 610                                     | -                                       | 598                                    |                                       |
| 650                                     | 655                                     | 655                                    | -                                       | -                                       | 651                                    | v <sub>s</sub> SO <sub>3</sub>        |
| -                                       | 719                                     | -                                      | -                                       | -                                       | -                                      |                                       |
| 740                                     | 749                                     | 750                                    | 741                                     | 741                                     | 743                                    | v <sub>as</sub> SO <sub>3</sub>       |
| 835                                     | 818                                     | 800                                    | 832                                     | -                                       | 793                                    |                                       |
| -                                       | -                                       | -                                      | 1005                                    | 994                                     | 999                                    | v <sub>s</sub> SO <sub>3</sub>        |
| 1070                                    | 1061                                    | 1059                                   | -                                       | -                                       | 1065                                   |                                       |
| 1125                                    | 1108                                    | 1108                                   | 1140                                    | 1099                                    | 1095                                   | v <sub>s</sub> SO <sub>3</sub>        |
| -                                       | 1183<br>85}                             | -                                      | -                                       | -                                       | -                                      |                                       |
| -                                       | 1249                                    | 1267                                   | 1250                                    | -                                       | 1253                                   | v <sub>as</sub> SO <sub>3</sub>       |
| 1285                                    | 1295                                    | 1289                                   | -                                       | 1286                                    | 1276                                   |                                       |

a) nos résultats, b) Simon et Wagner.

pour les disulfates alcalins notamment celles qui correspondent, d'après ces auteurs, aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique du pont S-O-S. En effet, pour la vibration symétrique, nous relevons une bande d'intensité moyenne à 735 - 740 cm<sup>-1</sup>. Pour la fréquence de la vibration antisymétrique on relève une bande forte à 835 cm<sup>-1</sup>.

L'analogie avec les observations de Simon et Wagner est respectée pour les vibrations dues au groupement SO<sub>3</sub>, tant en ce qui concerne la position que l'intensité des bandes d'absorption. L'étude en diffusion Raman nous a permis d'atteindre une fréquence située vers 335 cm<sup>-1</sup>\*.

En outre cette étude confirme les positions relevées en infrarouge.



Le spectre infrarouge observé avec des fenêtres en chlorure d'argent est reporté dans le tableau A<sub>4</sub> en regard de ceux obtenus par Ciruna et Robinson (68b) pour les chlorosulfates de strontium, de calcium. L'attribution que nous proposons est tirée de (71d).

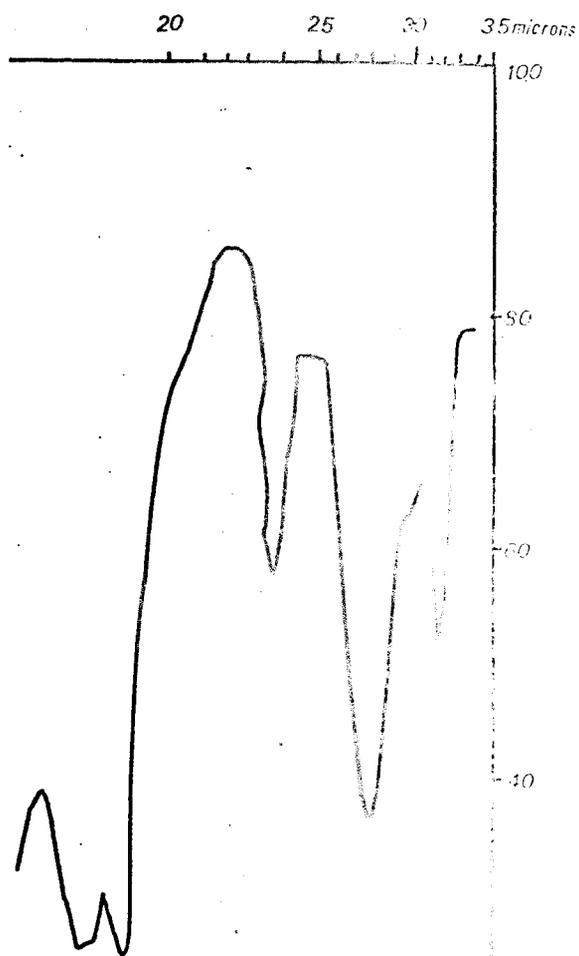
- T A B L E A U A-4 -

| Mn <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Attribution                             |
|------------------|------------------|------------------|-----------------------------------------|
| 532              | 535              | 545              |                                         |
| 549              |                  | 568              | $\nu_5$ (E) assym.SO <sub>3</sub> bend. |
|                  | 569              |                  |                                         |
| 569              |                  | 599              | $\nu_4 - \nu_2$                         |
| 635              | 613              | 637              | $\nu_2$ (A <sub>1</sub> )               |
| -                | 639              | 657              |                                         |
| -                | -                | 770              | 2 $\nu_3$                               |
| 876              | 871              | 869              |                                         |
| 980              | 975              | 972              |                                         |
| 1070             | 1071             | 1077             | $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )               |
| 1080             | 1082             | 1100             | 2 $\nu_5$                               |
| 1235             | 1261             | 1242             | $\nu_4$ (E)                             |
| 1302             | -                | 1306             | 2 $\nu_2$                               |

\* Simon et Wagner hésitent quant à l'attribution de cette fréquence ils proposent soit  $\gamma//SO_3$ , soit  $\delta$  S-O-S ; Legrand (71e) montre qu'il s'agit en fait de la déformation du pont S-O-S des disulfates.

Evidemment, ce tableau ne comprend pas les deux fréquences fondamentales de la liaison S-Cl jamais observées en infra-rouge et qui sont essentielles pour caractériser un chlorosulfate ; devant l'impossibilité de tirer parti du spectre Raman, trop fluorescent, nous avons songé à utiliser des fenêtres en polyéthylène pour étudier la partie du spectre infra-rouge dans le domaine de fréquences comprises entre 600 et 300  $\text{cm}^{-1}$  ; nous observons les valeurs suivantes : 560, 545, 428, 370 et 315  $\text{cm}^{-1}$  (fig. A<sub>3</sub>) Les fréquences 560, 545 et 528  $\text{cm}^{-1}$  ont déjà été attribuées dans le tableau A -4.

## Spectre infrarouge de $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$



- FIG A<sub>3</sub> -

La bande d'absorption observée à 315  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration antisymétrique de la liaison S-Cl ; une ambiguïté subsistait pour l'attribution des bandes situées respectivement à 370  $\text{cm}^{-1}$  et 428  $\text{cm}^{-1}$  ; nous considérons la fréquence de 370  $\text{cm}^{-1}$  comme le mode d'élongation symétrique de la liaison S-Cl. En effet, si le spectre infrarouge du chlorosulfate de sodium présente également deux bandes dans cette zone (390  $\text{cm}^{-1}$  ( 57 e) et 435  $\text{cm}^{-1}$  ), celui du chlorosulfate d'ammonium ne laisse apparaître qu'une bande à 370  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui permet de supposer que la fréquence située à 428  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$  correspond à la combinaison entre les fréquences de même espèce  $\nu_1$  et  $\nu_2$  ( $\nu_1 - \nu_2$ ) . D'ailleurs, on peut vérifier cette combinaison  $\nu_1 - \nu_2$  à 435  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du chlorosulfate de sodium.

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

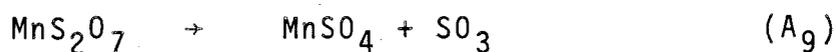
D'après les résultats de la spectroscopie moléculaire nous sommes donc bien en présence de disulfate et de chlorosulfate.

c) *Stabilité thermique de  $\text{Mn S}_2 \text{O}_7$*

Cette étude est réalisée par thermogravimétrie.

La figure A<sub>1</sub> présente entre 220° et 320°C une seconde perte de  $\pm 80\text{ mg}$  par millimole de disulfate de manganèse formé.

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



# ANNEXE CONCERNANT

## LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 1) Méthodes analytiques

Nous rappelons brièvement les dosages les plus fréquemment employés :

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

## 2) Appareillages

### a) Réactions solides-liquides ou liquides-liquides (fig. B<sub>1</sub>)

L'appareil est constitué d'une pastille de verre frité, soudée dans un réacteur vertical. Grâce au fond plat situé à 1,5 cm sous la pastille, l'agitation magnétique est possible. Une pression d'azote sec empêche l'écoulement du liquide (B), l'arrêt du gaz vecteur permet une filtration dans le ballon latéral, l'appareil peut être surmonté soit d'une vis hélicoïdale en pyrex pour l'introduction progressive du solide (A), soit d'une burette graduée, thermostatée pour l'addition du liquide (A').

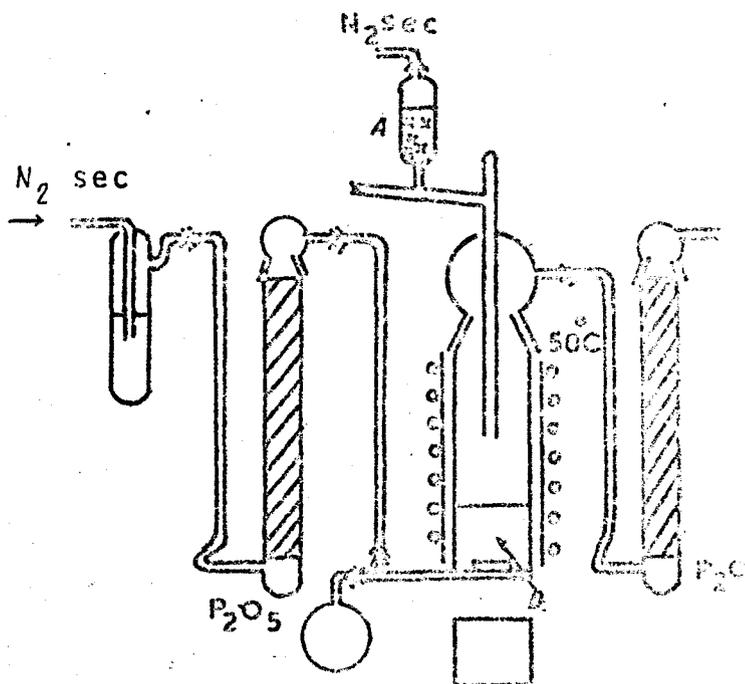


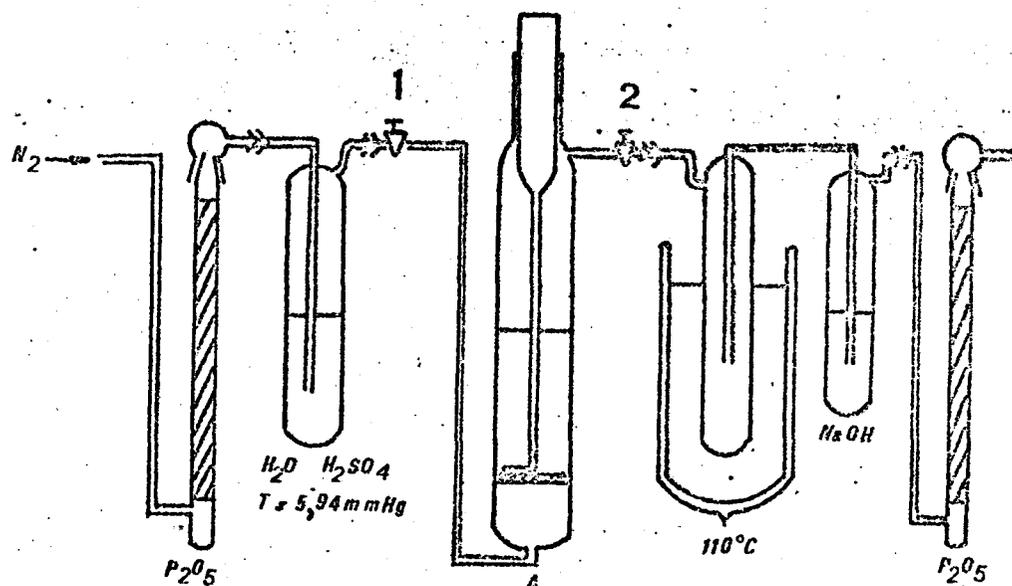
FIG B<sub>1</sub>

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

### Remarques

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

### b) Réactions solides-gaz ou solides-solides (fig. B<sub>2</sub>)



- FIG B<sub>2</sub> -

Ces réactions sont effectuées dans des réacteurs tubulaires verticaux (type tube Allhin). Le solide est déposé en lit fixe sur un verre fritté soudé à sa base. Des robinets (1 et 2) permettent d'isoler le réacteur dont le poids maximum ne doit jamais dépasser 200 g. En effet, l'avancement de telles réactions est suivi par pesées successives (perte ou gain de masse  $f(t)$ ). Lorsque ces réactions doivent être faites à des températures supérieures à  $25^\circ C$ , nous ajustons un four à double paroi réglé à l'aide d'un thermomètre à contact relié à un relai "vertex". Les gaz, s'il s'en dégage, peuvent être recueillis soit dans un récipient contenant de la soude ce qui est le cas, par exemple, de  $HCl$ ,  $Cl_2$  etc... soit liquéfiés dans des pièges plongés dans un bain froid à température adéquate ou même dans l'azote liquide (le gaz vecteur étant alors l'hélium).

Cet appareillage a été principalement utilisé pour les réactions d'hydrolyse ménagée. La pression partielle d'équilibre est réglée en réalisant une solution d'acide sulfurique. Le temps de passage de la vapeur d'eau est de 1 heure chaque fois, le temps de purge avant pesée de 2 heures. Lorsque ces hydrolyses ont lieu à températures différentes de l'ambiante, nous pesons le réacteur lorsqu'il est revenu à température ambiante après la purge. Cet appareillage est également utilisable pour réaliser des réactions

de substitution de cations, comme par exemple la substitution  $\text{NO}^+$  par  $\text{Mn}^{2+}$ , dans la réaction (A.2).

c) *Bain thermostatique*

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

3) Techniques

a) *Etude thermique*

α) Thermogravimétrie

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

β) Analyse thermique différentielle

Elle est réalisée avec un appareil LINSEIS. Le programme de chauffe utilisé est de  $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

b) *Détermination de la masse volumique à  $25^\circ$  - Appareillage et méthode expérimentale.*

Le pycnomètre est un ballon à fond plat d'une capacité de 25cc. Afin d'augmenter la précision, nous l'avons préalablement étalonné,

avec l'eau bouillie, dont la densité à 25°C est parfaitement connue. Dans un deuxième temps, le pycnomètre est pesé avec l'échantillon pulvérulent seul, puis rempli de tétrachlorure très pur dont la masse volumique est auparavant déterminée par rapport à celle de l'eau. CCl<sub>4</sub> (Carlo-Erba) est desséché sur CaCl<sub>2</sub>. La teneur en eau que nous tolérons correspond à la limite de détection de la réaction de Karl Fischer, ce qui correspond à quelques ppm. Les mesures sont effectuées dans une pièce thermostatée et lorsque les différents liquides sont en équilibre thermique, le pycnomètre est agité vivement jusqu'à ce que la totalité de la poudre soit mise en mouvement afin d'obtenir un mouillage du solide aussi parfait que possible.

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

Alors si :

- $m_1$  = masse du pycnomètre vide,
- $m_2$  = masse du pycnomètre plein de CCl<sub>4</sub>;
- $m_3$  = masse du pycnomètre contenant le solide en poudre,
- $m_4$  = masse du pycnomètre contenant le solide en poudre + CCl<sub>4</sub>,
- $m_5$  = masse du pycnomètre plein d'eau.

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

### c) Techniques radiocristallographiques

#### a) Méthode de Laue

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

Nous avons utilisé la chambre plane Philips PW (1030/10). Dans

notre cas, l'axe  $A_2$  ayant été repéré par la méthode de Weissenberg, nous nous servons du montage par transmission qui nécessite des temps de pause nettement plus courts que par réflexion. L'anticathode employée est celle de molybdène.

### β) Méthode de Bragg

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

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

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

### γ) Méthode de Weissenberg

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

Plusieurs modes d'utilisation sont possibles, dont :

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

Le deuxième montage présente les avantages :

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

### δ) Diffraction du poudre

Nous utilisons un goniomètre vertical PW 1050/25 relié à une

baie Philips PW/1352/10, avec anticathode de chrome ; le filtre est au vanadium. Comme nous ne disposons pas de filtre au titane , nous n'avons pas pu employer la technique des filtres de Ross.

. Réglage du gonio

Les réglages suivants sont effectués avant les mesures :

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

. limite d'enregistrement

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

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

2

vitesse d'exploration en degrés( $2\theta$ /mn)

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

## Echantillonnage

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

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

### d) Spectroscopie

#### a) Absorption infrarouge

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer 457. La technique a été utilisée sur des poudres broyées et mises en suspension dans un liquide inerte dont les raies sont parfaitement connues. En général, nous employons le nujol ou le fluorolub. Le solide, en suspension dans un de ces liquides, est placé entre deux fenêtres en AgCl ou KBr pour des études allant de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à environ  $450 \text{ cm}^{-1}$  et entre des faces en polyéthylène pour des zones allant de  $450 \text{ cm}^{-1}$  à  $250 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour les fréquences inférieures à  $500 \text{ cm}^{-1}$ , nous disposons d'un spectromètre par transformée de Fourier (Fourierspec 2000 coderg). La théorie est développée dans (71 h). Il nous permet d'une part de confirmer et d'améliorer par sa bonne résolution ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) les résultats obtenus sur le P.E. 457, et d'autre part, d'atteindre des

fréquences inférieures à  $250 \text{ cm}^{-1}$ .

B) Diffusion Raman

L'appareil utilisé est un spectromètre photoélectrique Coderg du type PH.1 , équipé d'un monochromateur double à réseau couplé de 1800 traits/mm. La source excitatrice utilisée est soit un laser He-Ne OIP émettant la raie rouge  $6328 \text{ \AA}$  (puissance au niveau de l'échantillon = 60 mW), soit un laser à krypton émettant la raie  $6471 \text{ \AA}$  (puissance 300 mW).

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



```

1 : BEGIN
2 : COMMENT AFFINEMENT DES CONSTANTES PAR JACOBI
3 : INTEGER I,J,P,N,NC,D,V,T,R,Q1
4 : REAL D,S,Q1
5 : ARRAY A,F,DF(/1:3,1:3/),DL,LA,L,B,K(/1:12/),
6 : G(/1:3,1:3/),
7 : NP(/1:6/),
8 : C(/1:6,1:6/),
9 : H,AP(/1:12,1:6/),X(/1:6/);
10 : PROCEDURE PRONAT(A,R,C,N,M,P);
11 : VALUE N,M,P;
12 : INTEGER N,M,P;
13 : ARRAY A,B,C;
14 : ALGOL;
15 : PROCEDURE JACOBI(N,A,L,PREC);
16 : VALUE N,PREC;
17 : INTEGER N;
18 : REAL PREC;
19 : ARRAY A,L;
20 : ALGOL;
21 : PROCEDURE INDRCAR(AP,B,X,C,N,M);
22 : VALUE N,M;
23 : INTEGER N,M;
24 : ARRAY AP,B,X,C;
25 : ALGOL;
26 : PROCEDURE GRESOLPIV(A,B,X,N,IMP);
27 : VALUE N;
28 : INTEGER N;
29 : ARRAY A,B,X;
30 : LABEL IMP;
31 : ALGOL;
32 : PROCEDURE CAL(G,L);
33 : ARRAY G,L;
34 : BEGIN
35 : INTEGER I,J,P;
36 : INTEGER I;
37 : ARRAY A,GP(/1:3,1:3/),
38 : LP(/1:3/);
39 : PROCEDURE CLASSX(N,TAB);
40 : INTEGER N;
41 : ARRAY TAB;
42 : FORTRAN;
43 : Q:=3;
44 : FOR I:=1,2,3 DO
45 : FOR J:=I STEP 1 UNTIL 3 DO
46 : GP(/J,I/):=GP(/I,J/);
47 : PRONAT(GP,F,A,3,3,3);
48 : JACOBI(3,A,LP,1'E'30);
49 : CLASSX(Q,LP);
50 : END CAL;
51 : READ(105,ET1)
52 : FOR I:=1,2,3 DO ('FOR' J:=I STEP 1 UNTIL 3 DO (G(/I,J/)));
53 : WRITE(108,ETC)
54 : FOR I:=1,2,3 DO
55 : ('FOR' J:=I STEP 1 UNTIL 3 DO

```



```

53 : (G(/I,J/))
54 : ET1:IFORMAT'(6F.5);
55 : ET3:IFORMAT'(1H,3F.5);
56 : IREAD'(105,EW2)
57 : IFOR' I:=1 ISTEP' 1 IUNTIL'3 'DO'
58 : (LA(/I/))
59 : IWRITE'(108,ET2)
60 : IFOR' I:=1 ISTEP' 1 IUNTIL'3 'DO'
61 : (LA(/I/))
62 : ET2:IFORMAT'(1H,3F.5);
63 : EW2:IFORMAT'(3F.5);
64 : IREAD'(105,ET1)
65 : IFOR' I:=1,2,3 'DO'
66 : (IFOR' J:=1 ISTEP' 1 IUNTIL' 3 'DO'(DF(/I,J/)))
67 : IWRITE'(108,ET1)
68 : IFOR' I:=1,2,3 'DO'
69 : (IFOR' J:=1 ISTEP' 1 IUNTIL' 3 'DO'(DF(/I,J/)));
70 : IWRITE'(108,ET1)
71 : IFOR' I:=1,2,3 'DO'
72 : (IFOR' J:=1 ISTEP' 1 IUNTIL' 3 'DO'(DF(/I,J/)));
73 : IFOR' I:=1,2,3 'DO' IFOR' J:=I+1 ISTEP' 1 IUNTIL' 3 'DO' IBEGIN'
74 : F(/J,I/):=F(/I,J/);
75 : DF(/J,I/):=DF(/I,J/);
76 : IEND';
77 : IREAD'(105,ET4)N;
78 : ET4:IFORMAT'(I);
79 : IREAD'(105,EX1)
80 : IFOR' P:=1 ISTEP' 1 IUNTIL'6 'DO'
81 : (NK(/P/))
82 : EX1:IFORMAT'(6F.2);
83 : NC:=0;
84 : REC;
85 : CAL(G;L);
86 : S:=0;
87 : Q1:=0;
88 : IFOR' I:=1 ISTEP' 1 IUNTIL'3 'DO'
89 : IBEGIN'
90 : B(/I/):=LA(/I/)-L(/I/);
91 : IWRITE'(108,ET3)LA(/I/);
92 : L(/I/),B(/I/);
93 : S:=S+B(/I/)*B(/I/);
94 : ET3:IFORMAT'(1H,3F20.8);
95 : IEND';
96 : G1:=-1*'E'-12;
97 : IFOR' I:=1 ISTEP' 1 IUNTIL'3 'DO'
98 : IIF'G1<B(/I/)'THEN'G1:=B(/I/);
99 : IFOR' I:=1 ISTEP' 1 IUNTIL'3 'DO'
100 : IBEGIN'
101 : K(/I/):=G1/B(/I/);
102 : B(/I/):=B(/I/)*K(/I/);
103 : IEND';
104 : S:=SQRT(S/3);
105 : IWRITE'(108,ET5)S;
106 : ET5:IFORMAT'(I'ECART TYPE'F10.8);
107 : IIF'NC>=N ITHEN'IGOT9'FIN;
108 : IFOR' I:=1,2,3 'DO'
109 : IFOR' J:=1 ISTEP' 1 IUNTIL' 3 'DO'
110 : IBEGIN'

```

```

111 : P1=3*(I-1)-I*(I-1)/2+J1
112 : 'IF'!(D(/P/))=1'THEN' 'BEGIN'
113 : Q1:=Q1+1;
114 : F(/I,J/):=F(/J,I/):=
115 : DF(/I,J/)*F(/I,J/);
116 : CAL(G,SL);
117 : F(/I,J/):=F(/J,I/):=
118 : F(/I,J/)/DF(/I,J/);
119 : 'WRITE'(108,ET2)'FOR' I:=1'STEP' 1'UNTIL' 3'DO'(DL(/I/));
120 : 'FOR' Q:=1'STEP' 1'UNTIL' 3'DO'
121 : 'BEGIN'
122 : AP(/Q,Q1/):=(DL(/Q/)-L(/Q/))/(F(/I,J/)*(DF(/I,J/)-1));
123 : AP(/Q,Q1/):=AP(/Q,P/)*K(/Q/);
124 : 'END';
125 : 'WRITE'(108,EW3)'FOR' V:=1'STEP' 1'UNTIL' 3'DO'(Ap(/V,P/));
126 : EW3:'FORMAT'(1H ,3F.7);
127 : 'END';
128 : 'END';
129 : GRESOLpIV(AP,B,X,3,IMP);
130 : X(/1/):=X(/1/);
131 : X(/2/):=X(/2/);
132 : X(/3/):=X(/3/);
133 : X(/4/):=0;
134 : X(/5/):=0;
135 : X(/6/):=0;
136 : 'FOR' I:=1,2,3'DO'
137 : 'FOR' J:=1'STEP' 1'UNTIL' 3'DO'
138 : 'BEGIN'
139 : Q:=3*(I-1)-I*(I-1)/2+J;
140 : X(/Q/):=X(/Q/)/10;
141 : 'WRITE'(108,ET10)
142 : F(/I,J/),X(/Q/);
143 : ET10:'FORMAT'(1H ,2F15.10);
144 : F(/I,J/):=F(/J,I/):=F(/I,J/)+X(/Q/);
145 : 'WRITE'(108,ET11)F(/I,J/);
146 : ET11:'FORMAT'(1H ,F15.10);
147 : 'END';
148 : NC:=NC+1;
149 : 'GOTO' REC;
150 : IMP:
151 : 'WRITE'(108,EW8);
152 : EW8:'FORMAT'(1H ,'RESOLUTION IMPOSSIBLE');
153 : FIN:'END';
154 : 'END';

```

```

1 : 'PROCEDURE' JACOBI(N,A,L,PREC);
2 : 'VALUE' N,PREC;
3 : 'INTEGER' N;
4 : 'REAL' PREC;
5 : 'ARRAY' A,L;
6 : 'COMMENT' 'N EST...L'ORDRE DE LA MATRICE...A CONTIENT...UNE MATRICE
7 : 'SYMETRIQUE...PUIS...LES VECTEURS PROPRES EN COLONNES...L CONTIENT L
8 : 'ES VALEURS PROPRES...P...DEFINIT LA PRECISION...ON ARRETE LA DIAGONAL
9 : 'ISATION QUAND SOMME(A(/I,J/)**2)>P*SOMME(A(/I,I/)**2)...AVEC...I<J...';
10 : 'BEGIN' 'INTEGER' I,J,K,TDI,TDP,TDQ,P,Q,PM1,QM1,M;
11 : 'REAL' APP,AQQ,W,CPP,CPQ,CQQ,W2,F,R,RC,R2,RC2,RCR,MM;
12 : M:=N*(N+1)/2;
13 : 'BEGIN' 'ARRAY' C(/1:M/),H(/1:N/);
14 : 'INTEGER' 'ARRAY' T(/1:N/);
15 : J:=1;
16 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' TDI:=J-I;
17 : J:=J+N-I+1;
18 : T(/I/):=TDI;
19 : 'FOR' K:=I 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' C(/TDI+K/):=A(/I,K/);
20 : A(/K,I/):=0.0;
21 : A(/I,K/):=0.0 'END';
22 : A(/I,I/):=1.0 'END';
23 : BUUCLE: APP:=AQQ:=W:=0.0;
24 : P:=Q:=0;
25 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' TDI:=T(/I/);
26 : CPP:=C(/TDI+I/);
27 : APP:=APP+CPP*CPP;
28 : 'FOR' J:=I+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' CPQ:=ABS(C(/TDI+J/));
29 : AQQ:=AQQ+CPQ*CPQ;
30 : 'IF' W<CPQ 'THEN' 'BEGIN' W:=CPQ;
31 : P:=I;
32 : Q:=J;
33 : 'END';
34 : 'END';
35 : 'END';
36 : 'IF' APP<PREC*AQQ 'THEN' 'BEGIN' TDP:=T(/P/);
37 : TDQ:=T(/Q/);
38 : W:=C(/TDP+Q/);
39 : W2:=W*W;
40 : APP:=C(/TDP+P/);
41 : AQQ:=C(/TDQ+Q/);
42 : CPQ:=APP-AQQ;
43 : F:=SQRT(CPQ*CPQ+4.0*W2);
44 : MM:= 'IF' SIGN(F)=SIGN(CPQ) 'THEN' -F 'ELSE' F;
45 : CPQ:=-CPQ+MM;
46 : CPP:=CPQ*CPQ;
47 : R:=SQRT(CPP/(CPP+4.0*W2));
48 : RC:=(R+R)*W/CPQ;
49 : PM1:=P-1;
50 : QM1:=Q-1;
51 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' PM1 'DO' 'BEGIN' TDI:=T(/I/);
52 : L(/I/):=RC*C(/TDI+P/)+R*C(/TDI+Q/);'END';
53 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' QM1 'DO' 'BEGIN' TDI:=T(/I/);
54 : H(/I/):=-RC*C(/TDI+Q/)+R*C(/I/)'IF' I>P 'THEN' TDP+I 'ELSE' TDI+P/);'ENC
55 : 'FOR' J:=P+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'

```



```

56 : L(/J/):=RC*C(/TDP+J/)+R*C(/IF' J>Q 'THEN'
57 : TDQ+J 'ELSE' T(/J/)+Q/);
58 : 'FOR' J:=Q+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
59 : H(/J/):=-RC*C(/TDQ+J/)+R*C(/TDP+J/);
60 : RC2:=RC*RC;
61 : R2:=R*R;
62 : RCR:=RC*R;
63 : CPP:=RC2*APP+RCR*(W+W)+R2*AQQ;
64 : CQQ:=RC2*AQC-RCR*(W+W)+R2*APP;
65 : CPQ:=RCR*(APP-AQQ)+(R2-RC2)*W;
66 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' PM1 'DO' C(/T(/I/)+P/):=L(/I/);
67 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' GM1 'DO' C(/T(/I/)+Q/):=H(/I/);
68 : 'FOR' J:=P+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' C(/TDP+J/):=L(/J/);
69 : 'FOR' J:=Q+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' C(/TDQ+J/):=H(/J/);
70 : C(/TDP+P/):=CPP;
71 : C(/TDQ+Q/):=CQQ;
72 : C(/TDP+Q/):=CPQ;
73 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' CPP:=RC*A(/I,P/)+R*A(/I,Q/
74 : A(/I,Q/):=R*A(/I,P/)-RC*A(/I,Q/);
75 : A(/I,P/):=CPP;'END';
76 : 'GETO' BOUCLE;'END';
77 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' L(/I/):=C(/T(/I/)+I/);
78 : 'END';
79 : 'END',BF,PROCEDURE,JACOBI;

```



```
1 : 'PROCEDURE' PR0MAT(A,B,C,M,P,N);
2 : 'VALUE' N,M,P;
3 : 'INTEGER' N,M,P;
4 : 'ARRAY' A,B,C;
5 : 'BEGIN'
6 : 'INTEGER' I,J,K;
7 : 'REAL' S;
8 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M 'DO'
9 : 'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
10 : 'BEGIN'
11 : S:=0;
12 : 'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' P 'DO'
13 : S:=S+A(/I,K/)*B(/K,J/);
14 : C(/I,J/):=S;
15 : 'END';
16 : 'END' PR0MAT;
```



```

1  : 'PROCEDURE' M0INDRCAR(A,B,X,C,P,Q);
2  : 'VALUE' P,Q;
3  : 'INTEGER' P,Q;
4  : 'ARRAY' A,B,X,C;
5  : 'BEGIN'
6  : 'INTEGER' I,J;
7  : 'ARRAY' A1(/1:Q,1:P/),C1(/1:Q,1:Q/),D(/1:Q/);
8  : 'PROCEDURE' PROMAT(A,B,C,M,P,N),'VALUE' N,M,P;
9  : 'INTEGER' N,M,P;'ARRAY' A,B,C;'ALGOL';
10 : 'PROCEDURE' GRESOLPIV(A,B,X,N,IMPOSSIBLE),'VALUE' N;
11 : 'ARRAY' A,B,X;'INTEGER' N;'LABEL' IMPOSSIBLE;'ALGOL';
12 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' P 'DO'
13 : 'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' Q 'DO'
14 : A1(/J,I/):=A(/I,J/);
15 : PROMAT(A1,A,C,Q,P,Q);
16 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' Q 'DO'
17 : 'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' Q 'DO'
18 : C1(/I,J/):=C(/I,J/);
19 : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' Q 'DO'
20 : 'BEGIN'
21 : D(/I/):=0;
22 : 'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' P 'DO'
23 : D(/I/):=D(/I/)+A1(/I,J/)*B(/J/);
24 : 'END';
25 : GRESOLPIV(C1,D,X,Q,SORT);
26 : 'GOTO' STOP;
27 : SORT:'WRITE'(108,ET1);
28 : ET1:'FORMAT'(1H,'IMPOSSIBLE');
29 : STOP:'END' M0INDCAR;

```



```

1  : 'PROCEDURE' GRESOLPIV(A,B,X,N,IMPOSSIBLE);
2  : 'VALUE' N;
3  : 'ARRAY' A,B,X;
4  : 'INTEGER' N;
5  : 'LABEL' IMPOSSIBLE;
6  : 'BEGIN' 'ARRAY' A1(/1:N,1:N/),B1(/1:N/);
7  : 'INTEGER' I,J,K;
8  : 'REAL' R,TX;
9  : 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' B1(/I/):=B(/I/);
10 : 'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' A1(/I,J/):=A(/I,J/);
11 : 'END';
12 : 'FOR' K:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N-1 'DO' 'BEGIN' 'INTEGER' M;
13 : 'REAL' A,B;
14 : M:=K;
15 : A:=A1(/K,K/);
16 : 'FOR' I:=K+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' B:=A1(/I,K/);
17 : 'IF' ABS(A)<ABS(B) 'THEN' 'BEGIN' A:=B;
18 : M:=I;
19 : 'END'; 'END';
20 : 'IF' ABS(A1(/M,K/))=0 'THEN' 'GOTO' IMPOSSIBLE;
21 : 'FOR' J:=K 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' 'BEGIN' R:=A1(/K,J/);
22 : A1(/K,J/):=A1(/M,J/);
23 : A1(/M,J/):=R;
24 : 'END';
25 : R:=B1(/K/);
26 : B1(/K/):=B1(/M/);
27 : B1(/M/):=R;
28 : 'FOR' I:=K+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
29 : 'BEGIN' 'IF' ABS(A1(/I,K/))=0 'THEN' 'GOTO' FIN;
30 : R:=A1(/I,K/)/A1(/K,K/);
31 : 'FOR' J:=K+1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' A1(/I,J/):=A1(/I,J/)-R*A1(/K,J);
32 : B1(/I/):=B1(/I/)-R*B1(/K/);
33 : FIN:'END';
34 : 'END';
35 : 'IF' ABS(A1(/N,N/))=0 'THEN' 'GOTO' IMPOSSIBLE;
36 : 'FOR' I:=N 'STEP' -1 'UNTIL' 1 'DO' 'BEGIN' TX:=0;
37 : 'FOR' J:=N 'STEP' -1 'UNTIL' I+1 'DO' TX:=TX-X(/J/)*A1(/I,J/);
38 : X(/I/):=(B1(/I/)+TX)/A1(/I,I/);
39 : 'END';
40 : 'END';

```



## B I B L I O G R A P H I E

- 1909a BODENSTEIN, KATAMAYA Z.Phys.Chem. 69 (1909) p. 26
- 1917a EPHRAÏM , WAGNER Ber. 50 (1917) p. 1808
- 1921a KENDALL, DAVIDSON J.Chem.Soc. 1921 p. 979
- 1929a JONES, PRICE, WEBB J.Chem.Soc. 1929 p. 312
- 1935a OKUNO Men. Faculty Eng. Kyushu. Imp. Univ. 7 (1935) p. 275
- 1935b AKERLÖF, TURCK J.AM.Chem.Soc. 57 (1935) p. 1746
- 1938a BAUMGARTEN, THILO Chem. Ber. 71(12), 1938 p.2596
- 1940a FIORETTI, CROATTO Gazz.Acad. Ital. 70 , 1940 p.850
- 1946a HALFORD J.Chem.Phys. 14 (1946) p. 8
- 1947a LAUTIE Bull.Soc.Chim. (1947)p. 508
- 1947b HECHT Z.Anorg.Chem. 254 (1947) p. 51
- 1950a HERZBERG I.R and Raman spectra of Polyatomic Molecules.VAnd Nostrand (1950).  
J.Chem.Soc.(1952) p. 2370
- 1952a TAYLOR Anal.Chem. 24 (1952) p. 1253
- 1952b MILLER, WILKINS
- 1952c LATIMER The oxydation state of the elements and their potential in aqueous solutions - 2ème édition (1952) prentice Hall.
- 1953a GINNINGS, TURUKAWA National bureau of Standards in the American Chemical Society 75 (1953) p. 522
- 1955a NAKAMOTO, MARGOSHES, RUNDLE J.Am.Chem.Soc. 77 (1955) p. 6480
- 1955b WILSON, DECIUS, GROSS Molecular vibrations. Mac Graw-Hill New-York (1955)
- 1955d J.BERGHUIS, IJBERTHA Acta Cryst. 8 (1955) p. 478  
M.HAANAPPEL and M.POTTERS
- 1957a SIEBERT Z.Anorg.Chem. 15 (1957) p. 289
- 1958a BOURRE, MALADIERE C.R. Acad.Sci. Paris. 246 (1958) p. 1063
- 1958b PEPINSKY, VEDAM, HOSCHINO Phys.Rev. 111 (6) (1958) p. 1508  
OKAYA

- 1958c CANNON Spectrochimica acta 10 (1958) p. 341
- 1958d Y.TOMIE, CH.STAM Acta Cryst. 11 (1958) p. 127
- 1959a HERSCHBACH J.Chem.Phys.31 (1959) p. 91
- 1960a MILLER, CARLSON, BENTEY JONES Spectrochim.Acta, 16 (1960) p. 135
- 1960b BLINC, HADZI, NOWAK Z.Electrochem. 64 (1960) p. 567
- 1961a WALRAFEN, DODD Trans far Soc 57 (1961) p. 1286
- 1961b ROBINSON Can J.Chem. 39 (1961) p. 247
- 1961c SIMON , WAGNER Z.Anorg.Chem.311 (1961) p. 102
- 1961d J.BARES, C.CEZNY V.FRIED, J.PICK Priklady A Ulohy z kyzikalni Chemie (1961)
- 1962a LARSON Thèse Université Kansas. Dissert. Abst. U.S.A; 22 (1962) p. 3846
- 1962b GILLESPIE, ROBINSON Can.J.Chem. 40 (1962) p. 644
- 1962c WALRAFEN, IRISH, YOUNG J.Chem.Phys. 37 (3) 1962 p. 662
- 1962d KOHLTOFF, REDDY Inorg. Chem. 1 (1962) p. 89
- 1962e NAGARAJAN J.Sci. Indust.Res. 21b 1962 p. 42
- 1964a BAZUHLIN, MYSASNIKOVA RAKOV Soviet.Phys.Solid.st.5 (1964) p.1299
- 1964b SAVOIE, GIGUERE J.Chem.Phys.41 (9) 1964) p. 2698
- 1964c CHAPMAN, THIRLWELL Spectrochim.Acta 20 (1964) p. 937
- 1964d CRUICKSHANK Acta Cryst. 17 (1964) p. 682
- 1966a VANDORPE Thèse Lille 1966
- 1967a COT Rev.Chim.Min. 4 (1) 1967 p. 27
- 1967b GOUBEAU , MILNE Can.J.Chem. 45 1967 p. 2321
- 1967c ARNOLD, LEHMANN Z.Anorg.Chem. 354 (1967) p. 56
- 1967d DE JAEGER Thèse Lille (1967)
- 1967e STEGER, CIUERA, FADINI Z.Anorg.Chem. 350 (1967) p. 225
- 1967f JAKOBSEŃ, MIKAWA, BRASCH Spectrochim Acta 23A (7) (1967) 2199
- 1968a WAGMAN, EVANS, PARKER, HALOW, BAILEY, SCHUMM Selected values chemical thermodynamic properties. Nat. Bur STD US CIR 50 (1968)
- 1968b CIRUNA, ROBINSON Can.J.Chem. 46 (1968) p. 1715
- 1968c PUSKARIC, HEUBEL C.R.Acad.Sc. Paris 267 (1968) p.965
- 1968d BRUN Rev.Chim.Min. 5(4) 1968) p. 899
- 1968e CHIDAMBARAM, SIKKA Chem. Phys. Lett 2 (3) 1968 p. 162
- 1969a WARTEL Thèse Lille 1969
- 1969b PALAVIT D.E.A Lille, 1969
- 1969c HOHLE Thèse Amsterdam 1969

|       |                                            |                                                                       |
|-------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1969d | VAST                                       | Thèse Lille 1969                                                      |
| 1969e | AUGER, LEGRAND, HEUBEL                     | C.R.Acad.Sc.Paris 269 série c p.493-495                               |
| 1969h | ZEEGERS, HUYSKENS                          | Thèse Université catholique de Louvain (1969)                         |
| 1969g | BERNARD                                    | D.E.A. Lille 1969                                                     |
| 1970a | NOEL                                       | thèse Lille 1970                                                      |
| 1970b | AUGER                                      | Thèse Lille 1970                                                      |
| 1970c | RUOFF MILNE KANFMA<br>LEROY                | Z.Anorg.Chem.372(1970) p; 119                                         |
| 1970d | W.GRAVIER, C.AVINENS                       | C.R.Acad.Sc.270(1970)p. 1172                                          |
| 1970e | O'SULLIVAN, R.C THOMPSON<br>J.TROTTER      | J.Chem. Soc (1970) p. 1814                                            |
| 1971a | DRACHE                                     | Thèse Lille 1971                                                      |
| 1971b | PALAVIT, NOEL                              | Rev.Chim.Min.8 (1) 1971 p. 1                                          |
| 1971c | DHAMELIN COURT , PALAVIT<br>NOEL           | Bull. Soc.Chim.8 (1971) p. 2849                                       |
| 1971d | AUGER, LEGRAND, PUSKARIC<br>WALLART , NOEL | Spectrochim.Acta <u>27</u> (A) 1971 p. 1351                           |
| 1971e | LEGRAND                                    | Thèse Lille 1971                                                      |
| 1971g | JANAF                                      | Thermochemical Tables NSROS - NBS<br>372ème édition - Washington 1971 |
| 1971h | HUVENNE                                    | D.E.A Lille 1971                                                      |
| 1972b | ARTHUR LOCKWOOD TAYLOR                     | Advances in Raman - Spectroscopy <u>1</u><br>1972 p. 144              |
| 1972c | LE VAN                                     | Bull.Soc.Chim.(2) 1972 p. 579                                         |
| 1972d | PALAVIT                                    | Thèse 3ème cycle Lille 1972                                           |
| 1972e | CERF                                       | Thèse Lille 1972                                                      |
| 1972f | SO                                         | Molecular Physics <u>23</u> 1972 p. 1147                              |
| 1973a | LECOCQ                                     | DEA Lille 1973                                                        |
| 1973b | DRACHE, VANDORPE HEUBEL                    | Rev.Chim.Min. <u>10</u> (1973) p. 505                                 |
| 1973c | ZDANOVSKII MURAVEVA                        | Russ.J.Inorg.Chem. <u>17</u> (1973) p. L764                           |
| 1973d | PALAVIT NOEL                               | Rec.Trav.Chim. <u>92</u> (1973) p. 977                                |
| 1973e | ZOFIA MIELKE HENRYK                        | Journal of Molecular structure<br><u>18</u> (1973) p. 493             |
| 1973f | RATAJCZAK                                  | J.of Raman spect. 1(6) 1973 573.                                      |
| 1974a | NOEL PALAVIT                               | C.R. Acad.Sc.Paris 278c(1974) p.1099                                  |
| 1974b | A.GOYPIRON J.DE VILLEPIN<br>A.NOWAK        | Spectrochimica Acta<br>(à paraître).                                  |

O U V R A G E S      G E N E R A U X

- 1 PASCAL                      Nouveau traité de chimie minérale
- 2 BUERGER                    X-Ray Crystallography. John-Wiley et Sons
- 3 International tables of X-Ray. Vol 1, Kynoch. Press. Birmingham. 1965
- 4 NAKAMOTO                  Infrared Spectra of inorganic and coordination  
compounds. Wiley London , 1963
- 6 SANDERSON, REYNOLDS    Chemical periodicity. Reinhold physical and  
inorganic chemistry textbook series - 1960 -
- 7 CHARLOT                    Réactions chimiques dans les solvants et les  
sels fondus. Gauthier-Villars.
- 8 GMELINS                    Handbuch der Anorganischen chemie
- 9 Structural inorga-ic chemistry - Wells - Clarendon Press
- 10 TARTE P.                    hydrogen bonding, Pergamon Press. London 1969
- 11 G. PIMENTEL and            The hydrogen bond, Freeman, San Francisco, 1960  
A. Mc CLELLAN
- 12 D.HADZI                    Hydrogen bond - Pergamon Press - London 1959
- 13 S.N. VINOGRADOV            Hydrogen bonding Von Nostrand Reinhold.  
R.H. LINELL                  New-York - 1971
- 14 HAMILTON - IBERS            Hydrogen bonding in solids method of molecular  
structure - New - York - W.A. Ben Gamin, 1968 -
- 15 A.FINCH- PN.GATES            Chemical application of far infrared spectroscopy  
K.RADCLIFFE, FN.              Academic Press 1970 p. 103.  
DICKSONT; FF. BENTLEY

# S O M M A I R E

|                                                                                                                 | page |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Introduction .....                                                                                              | 1    |
| CHAPITRE I : Préparation de $Mn(HSO_4)_2$ .....                                                                 | 4    |
| I . HYDROLYSE MENAGEE .....                                                                                     | 5    |
| II . EXPLOITATION DU DIAGRAMME TERNAIRE $MnSO_4-H_2O-H_2SO_4$ .....                                             | 6    |
| CHAPITRE II : Etude structurale.....                                                                            | 8    |
| I . CRISTALLOGRAPHIE.....                                                                                       | 8    |
| 1) Préparation et récupération des monocristaux..                                                               | 8    |
| 2) Détermination de la masse volumique.....                                                                     | 9    |
| 3) Recherche du système cristallin - Etude de la symétrie.....                                                  | 10   |
| 4) Etude du réseau.....                                                                                         | 12   |
| a) Mode du réseau.....                                                                                          | 12   |
| b) Détermination du groupe spatial.....                                                                         | 12   |
| II . SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE.....                                                                             | 13   |
| 1) Application des données cristallographiques à l'étude spectroscopique.....                                   | 13   |
| a) Groupe facteur.....                                                                                          | 14   |
| b) Recherche du groupe ponctuel.....                                                                            | 14   |
| c) Table de relation.....                                                                                       | 16   |
| d) Discussion du groupe de site.....                                                                            | 17   |
| e) Corrélation.....                                                                                             | 19   |
| 2) Attribution.....                                                                                             | 20   |
| 3) Etude de la liaison hydrogène O-H- - - O .....                                                               | 27   |
| a) Evaluation de la distance O-H et de l'angle $O-H-O$ .....                                                    | 28   |
| b) Influence possible de l'existence des liaisons hydrogène sur la forme structurale de l'hydrogènesulfate..... | 29   |
| CHAPITRE III . Réactivité de $Mn(HSO_4)_2$ .....                                                                | 40   |
| I . DETERMINATION DES DONNEES THERMOCHIMIQUES.....                                                              | 41   |
| 1) Enthalpie standard de formation.....                                                                         | 41   |
| a) $Mn(HSO_4)_2$ .....                                                                                          | 41   |
| b) $MnSO_4, 3H_2SO_4$ .....                                                                                     | 43   |
| c) $MnS_2O_7$ .....                                                                                             | 43   |

|               |                                                                                 |    |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------|----|
|               | 2) Entropies standard de formation.....                                         | 44 |
|               | a) $Mn(HSO_4)_2$ .....                                                          | 44 |
|               | b) $MnS_2O_7$ .....                                                             | 50 |
|               | 3) Enthalpies libres standard de formation..                                    | 50 |
|               | a) $Mn(HSO_4)_2$ .....                                                          | 50 |
|               | b) $Mn S_2 O_7$ .....                                                           | 51 |
| II .          | DECOMPOSITION THERMIQUE .....                                                   | 51 |
| III .         | REACTIVITE DE L'HYDROGENOSULFATE DE MANGANESE...                                | 58 |
|               | 1) Etat solide .....                                                            | 58 |
|               | a) Réactivité avec une base très faible : $Cl^-$ .....                          | 58 |
|               | b) Réaction avec une base plus forte $NH_3$ .....                               | 61 |
|               | c) Hydratation de $Mn(HSO_4)_2$ .....                                           | 62 |
|               | 2) Comportement de l'hydrogènesulfate en solution - Essai - Interprétation..... | 63 |
|               | a) choix du solvant .....                                                       | 63 |
|               | b) Etude du comportement de quelques hydrogènesulfates dans le méthanol .....   | 65 |
|               | c) Conséquences.....                                                            | 71 |
| CHAPITRE IV : | Rôle de $HSO_4^-$ .....                                                         | 73 |
| I .           | RAPPELS SUR LA METHODE DE DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORCES .....          | 74 |
| II .          | CHOIX DU MODELE .....                                                           | 74 |
|               | 1) Coordonnées internes utilisées avec le modèle de symétrie $C_s$ .....        | 74 |
|               | 2) Le modèle de symétrie $C_{3v}$ .....                                         | 76 |
| III .         | CALCUL .....                                                                    | 76 |
|               | 1) Détermination des matrices G et F .....                                      | 76 |
|               | 2) Processus de calcul .....                                                    | 79 |
|               | 3) Constantes des forces deshalogènesulfates .....                              | 82 |
|               | a) Données spectroscopiques.....                                                | 82 |
|               | b) Données cinématiques.....                                                    | 83 |
|               | c) Validité de la méthode pour les halogènesulfates .....                       | 84 |
|               | d) Programme d'affinement .....                                                 | 84 |
|               | e) Résultats .....                                                              | 87 |
|               | 4) Détermination des constantes de force de l'hydrogènesulfate.....             | 87 |
|               | 5) Discussion des résultats.....                                                | 88 |
| IV .          | APPLICATIONS .....                                                              | 89 |
|               | 1) Prévission de constantes de forces pour " $SO_3I$ isolé" .....               | 89 |

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2) Comparaison des constantes de force d'élongation des différentes liaisons S.X-<br>Incidence sur la réactivité ..... | 89  |
| Résumé et conclusion.....                                                                                              | 91  |
| Annexe .....                                                                                                           | 94  |
| Annexe concernant les techniques expérimentales.....                                                                   | 106 |
| Bibliographie                                                                                                          |     |

-00<sup>00</sup>00-

