

50376
1976
104

N° d'ordre : 356

50376
1976
104

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Emile PUSKARIC

**CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES DERIVES DU SOUFRE VI
LE CHLOROSULFATE ET LE CHLORODISULFATE DE SODIUM.**



Soutenu le 1er Juillet 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	MM. J. HEUBEL	Président et Rapporteur
	J.L. BERNARD	} Rapporteurs
	M. LUCQUIN	
	R. GAUTIER	} Examineur
	C. GLACET	

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
Mlle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie
M.	FROELICH Daniel	Chimie Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle	KOSMAN Yvette	Géométrie
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	PECQUE Marcel	Chimie Physique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	STEEN Jean-Pierre	Informatique

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

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

Hommage respectueux

A mes Parents

Témoignage de reconnaissance

A ma Femme

A mes Enfants

Témoignage de profonde Affection

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Je suis heureux d'exprimer à mon Maître ma respectueuse et très vive reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et plus particulièrement pour les conseils éclairés qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer et pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Je suis sincèrement reconnaissant à Monsieur le Professeur BERNARD, Doyen de la Faculté des Sciences de Besançon ainsi qu'à Monsieur LUCQUIN, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de le juger.

Que Monsieur le Professeur GLACET, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille qui m'a fait l'honneur de se joindre au Jury trouve ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Je suis très sensible à l'intérêt qu'a manifesté pour ce travail Monsieur GAUTIER, Ingénieur en Chef du Laboratoire des recherches et contrôles des Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je ne saurais oublier Messieurs DE JAEGER et LEGRAND, Docteurs ès Sciences, pour l'esprit de camaraderie et d'entraide dont ils ont toujours fait preuve. Je les en remercie vivement.

Que mes camarades, Chercheurs et Techniciens trouvent ici la mention du plaisir que j'éprouve à travailler parmi eux.

Madame GORREX a réalisé avec soin et diligence l'impression de ce mémoire, je lui adresse mes plus sincères remerciements.

SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - METHODE D'OBTENTION DES HALOGENOSULFATES ET HALOGENODISULFATES.	
PREPARATION DU CHLOROSULFATE DE SODIUM	
A - Réaction $MX + SO_3$	4
B - Réaction $MX + HSO_3Cl$	5
PREPARATION DU CHLORODISULFATE DE SODIUM	8
CHAPITRE II - DECOMPOSITION THERMIQUE DE $NaSO_3Cl$ et NaS_2O_6Cl	
DECOMPOSITION THERMIQUE DE $NaSO_3Cl$	11
DECOMPOSITION THERMIQUE DE NaS_2O_6Cl	22
a - Thermogravimétrie	22
b - Décomposition isotherme sous pression réduite	24
c - Décomposition sous pression réduite	27
CHAPITRE III - CARACTERES CHIMIQUES DE $NaSO_3Cl$ et NaS_2O_6Cl	
CARACTERES CHIMIQUES DE $NaSO_3Cl$	31
<i>Réactions dues au caractère acide de SO_3Cl^-</i>	

1) H_2O	32
2) $NaHSO_4$	33
3) $NaHS_2O_7$	33
4) Na_2SO_4	35
5) H_2SO_4	37
6) HNO_3	38
7) $NaNO_3$	38
8) $NaNO_2$	43
9) N_2O_4	48
CARACTERES CHIMIQUES DE NaS_2O_6Cl	52
<i>Réactions dues au caractère acide de</i>	
<i>NaS_2O_6Cl</i>	
1) H_2O	52
2) H_2SO_4	59
3) $NaHSO_4$	59
4) $NaHS_2O_7$	60
5) $NaNO_3$	61
6) $NaNO_2$	61
7) N_2O_4	62
REACTIONS DUES AU CARACTERE BASIQUE de	
$NaSO_3Cl$	65
<i>Action de SO_3 sur le chlorosulfate de</i>	
<i>sodium à 40°</i>	
A - Passage de SO_3 gaz	65
B - Essai en ampoule scellée	67
<i>Action de SO_3 sur le chlorosulfate de</i>	
<i>sodium à 140°</i>	
	68
<i>Action de SO_3 sur le chlorure de Na à</i>	
<i>40°</i>	
	69
Discussion	70

CHAPITRE IV - ETUDES PHYSICOCIMIQUES

ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

.../...

A- Etude conductimétrique de la réaction NaCl + SO ₂ dans SO ₂ liquide à - 25°C	76
I - généralités	76
II- allure des courbes conductimétriques et discussion	78
III- Détermination approchée des produits de solubilité	88
B- NaSO ₃ Cl + CH ₃ CN	91
a - dosage de l'eau	91
b)- préparation d'autres chlorosulfates	94

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE NaS ₂ O ₆ Cl	97
A- Analyse des vibrations de l'ion S ₂ O ₆ Cl ⁻	98
B- Résultats	99
C- Discussion	101
D- Conclusion	103

RESUME ET CONCLUSIONS	104
-----------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude générale des dérivés du type $XS_nO_{3n-1}Y$ notre intérêt s'est porté sur le chlorosulfate et le chlorodisulfate de sodium soit $X = ONa$, $Y = Cl$, $n = 1$ ou 2 .

Bien que le chlorosulfate de sodium ait été identifié depuis plus de cent ans il reste encore peu connu de nos jours. Ainsi la dernière édition du Gmelin (1966) ne lui consacre qu'une page et quelques lignes seulement au chlorodisulfate.

En 1833 Rose (1) obtient $NaSO_3Cl$ par action de vapeurs d'oléums sur le chlorure de sodium. Muller (2) le signale en 1873 à propos de la réaction du chlorure de sodium sur l'acide chlorosulfurique. Ces mémoires ne contiennent que peu de renseignements sur les réactions elles-mêmes. Le nombre relativement important de brevets concernant sa préparation montre que même son obtention à l'état pur n'est pas simple.

La plupart des auteurs utilisent l'anhydride sulfurique et $NaCl$ comme réactifs (3 à 17).

Quant aux caractères physiques ou chimiques ils sont pratiquement inconnus pour le chlorodisulfate, seules la synthèse et la décomposition thermique ont été décrites assez sommairement par Hixson et Tenney (11) ainsi que par Weinreich (14). L'ensemble de ce travail se propose de combler partiellement ces lacunes.

Dans le premier chapitre, nous résumons les principaux moyens d'accès au chlorosulfate et au chlorodisulfate en décrivant les méthodes retenues et qui nous ont conduits à des produits purs. Nous en donnons les spectres X originaux.

Le chapitre II est consacré à la thermolyse du chlorosulfate d'une part, du chlorodisulfate de l'autre. Elle est explicitée sur la base d'une réaction primaire originale, qui semble applicable à tous les chlorosulfates. Le caractère dominant des chlorosulfates et chlorodisulfates est le caractère acide de Lewis. Il est mis en évidence dans le 3ème chapitre en utilisant une série d'oxobases antagonistes H_2O , HSO_4^- , $HS_2O_7^-$, H_2SO_4 , SO_4^{2-} , HNO_3 , NO_3^- , NO_2^- et N_2O_4 . Dans toutes ces réactions Cl^- est éliminé par substitution nucléophile, au moins dans la première phase de la réaction, celle-ci pouvant être compliquée par des réactions secondaires. En présence d'accepteurs forts, en particulier SO_3 le chlorosulfate, aussi bien que le chlorodisulfate peuvent jouer le rôle de base de Lewis avec formation de polysulfates et de chlorure de sulfuryle ou de polysulfuryle. Ces réactions sont à l'origine des complications que l'on observe chaque fois que l'on se trouve en présence d'un excès de SO_3 en particulier lors de la thermolyse et de la synthèse.

La théorie de l'électronégativité de Sanderson, approximative mais simple nous a permis de proposer des schémas réactionnels qualitatifs et parfois semi-quantitatifs grâce au calcul des charges partielles.

Dans le dernier chapitre nous avons examiné plus particulièrement la réaction $NaCl + SO_3$ dans SO_2 liquide par conductimétrie. Cette étude, compliquée par l'existence d'équilibres hétérogènes parfois lents et le comportement "basique" de $NaS_nO_{3n}Cl$ nous a permis de caractériser sans ambiguïté NaS_2O_6Cl et $NaS_4O_{12}Cl$ qui semble se former initialement sous forme de solvate et qui est soluble dans une solution de SO_3 dans SO_2 , mais insoluble dans SO_2 une fois isolé.

Tétra et dichlorosulfate se mettent en équilibre avec SO_3 et l'espèce moins condensée dans SO_2 . Cependant à la longue, on observe la transformation en polysulfate et chlorure de polysulfuryle. Ces aléas nous ont empêché de déterminer - autrement qu'approximativement - les produits de solubilité de NaSO_3Cl et $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

Grâce à la solubilité de NaSO_3Cl dans l'acétonitrile et à son hydrolyse quantitative en NaHSO_4 nous avons mis au point un dosage conductimétrique de l'eau dans ce solvant.

Par ailleurs nous avons préparé par double décomposition le chlorosulfate de pyridinium.

Enfin, l'étude spectroscopique du chlorodisulfate de sodium a permis de confirmer la formulation $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ et de montrer que ce composé s'intègre parfaitement dans la famille des disulfates.

Pour faciliter la lecture du mémoire, nous avons reproduit en annexe certains tableaux analytiques et certaines figures dont il est question dans le texte principal ce qui permet au lecteur d'en examiner les détails.

1

CHAPITRE 1

METHODES D'OBTENTION DES

HALOGENOSULFATES ET HALOGENODISULFATES

CHAPITRE I

PREPARATION DU CHLOROSULFATE DE SODIUM

A - REACTION $\text{MX} + \text{SO}_3$

Les halogénosulfates peuvent être obtenus , en principe, par une simple réaction donneur-accepteur :



L'action de la base de Lewis X^- sur l'acide SO_3 semble d'autant plus facile que X^- porte une charge partielle négative plus élevée, à condition toutefois que X^- soit peu réducteur sinon la réaction d'oxydation peut devenir prépondérante. C'est la raison pour laquelle les bromosulfates ont été isolés tardivement (18) alors que les iodosulfates semblent inconnus.

Mais ce schéma théorique simple peut être fortement altéré lorsque l'on a affaire à des équilibres hétérogènes solides-liquides.

En fait, on peut obtenir facilement des halogénosulfates par action d'un halogénure gazeux : NOF , NO_2F (19)(20) HCl (21) NOCl (22)(23)(24) sur SO_3 pur.

Il en est de même si l'on fait réagir SO_3 sur des solutions

d'halogénures dans SO_2 : KBr (10) NOCl (24) AlCl_3 (14) GaCl_3 (25).

Par contre avec NaCl et , en général avec les chlorures insolubles, si le chlorosulfate se forme effectivement il n'est jamais pur, soit qu'il reste un excès de chlorure, soit que l'on forme des halogénopolysulfates. En raison de la lenteur des équilibres hétérogènes, les réactions acide base



sont compliquées encore par la formation parasite de polysulfates et de chlorure de sulfuryle ou de polysulfuryle.

La synthèse est donc nécessairement couplée, soit avec une extraction par un solvant sélectif soit avec une transformation ultérieure des polysulfates.

La première de ces méthodes a été utilisée par Lehmann et Collaborateurs (15). Ciruna et Robinson (17) avaient apparemment fait appel à la même technique en utilisant le solvant SOCl_2 . Mais Auger (26) a montré que SOCl_2 était non seulement solvant mais agent de chloration des polysulfates formés.

B-REACTION $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{MX}$

La réaction



a lieu effectivement du moins avec HSO_3Cl et HSO_3F stables. Comme la plupart des chlorures sauf CaCl_2 et SrCl_2 sont solubles et plus ou moins ioniques dans HSO_3Cl la réaction est facile. C'est un cas particulier de réaction d'échange de cation ou encore un déplacement d'acide protonique faible par un acide fort.

Nous inspirant des travaux de Lehmann (15), nous avons fait réagir NaCl en l'introduisant par petites fractions dans HSO₃Cl pur maintenu à - 40°C pour modérer la réaction. Au fur et à mesure des additions on augmente lentement la température jusqu'à l'ambiante. Les quantités utilisées sont de l'ordre de 20 g de NaCl et 50 g de HSO₃Cl par opération.

Le produit de réaction est filtré lavé deux fois avec SO₂ puis on ajoute au solide CH₃CN anhydre fraîchement distillé.

On recueille par filtration une solution de NaSO₃Cl . Après élimination du solvant et traitement du solvate à 80°C sous pression réduite on recueille le chlorosulfate pur comme le montrent les trois analyses suivantes. (tableau I-1)

Prise mg	Cl ⁻ x 10 ³ moles		S ⁶⁺ x 10 ³ moles		H ⁺ x 10 ³ moles		Bilan Pon- déral d'a- près S ⁶⁺
	Cal.	Trouv.	Cal.	Trouv.	Cal.	Trouv.	
1000	7,22	7,27	7,22	7,20	14,45	14,65	997
1000	7,22	7,22	7,22	7,24	14,45	14,35	1002
1000	7,22	7,14	7,22	7,28	14,43	14,23	1008

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

NaSO₃Cl est un produit cristallisé, blanc, hygroscopique et il lui correspond un cliché de RX parfaitement reproductible dont nous indiquons ci-dessous les raies avec leur intensité relative :

$100 \frac{I}{I_0}$	θ	$100 \frac{I}{I_0}$	θ	$100 \frac{I}{I_0}$	θ
100	14,02	55	13,65	15	4,90
95	13,31	45	14,82	15	16,78
90	9,63	40	4,68	15	20,12
90	10,42	35	12,12	15	21,08
90	13,09	30	12,72	15	27,01
80	9,41	30	16,06	15	27,56
80	10,03	30	19,91	15	28,22
80	15,16	25	15,30	10	5,77
75	11,00	25	19,00	10	6,55
75	14,16	25	23,45	10	19,37
75	14,27	25	24,68	10	23,83
75	16,27	20	17,52	10	24,08
65	9,83	20	18,06	10	25,13
65	10,55	20	20,42	10	26,43
60	15,00	20	22,98	5	25,72

NaSO₃Cl



CHAPITRE I

PREPARATION DU CHLORODISULFATE DE SODIUM

S'il est impossible d'obtenir NaSO_3Cl pur par action de SO_3 sur NaCl , celle-ci permet par contre d'aboutir à $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Notre préparation s'inspire étroitement de la méthode de Weinreich (14) qui est elle-même une transposition de celle utilisée par Jonas (27) en 1957.

NaCl fondu, broyé, puis tamisé est conservé à l'étuve jusqu'à l'utilisation. Il est alors mis en suspension dans l'anhydride sulfureux maintenu à -20°C par une jaquette thermostatée (fig 1).

Le réacteur est un tube vertical muni d'une pastille de verre fritté qui permet la filtration par dépression. Durant la réaction, au contraire, une pression d'azote sec empêche l'écoulement du SO_2 grâce au fond plat du réacteur situé à 1,5 cm de la pastille de verre fritté, l'agitation magnétique est facilement réalisable et permet un brassage efficace de la suspension. Les proportions mises en jeu sont de 1 mole de NaCl pur pour 12 moles de SO_2 (10 g NaCl dans environ 100 cc SO_2). SO_3 est obtenu par distillation directe d'un oléum concentré dans une burette graduée surmontant le réacteur. La proportion de SO_3 introduite est

légèrement supérieure à la stoechiométrie (entre 15 et 16 cc).
(d_{SO_3} $20^\circ C = 1,92$).

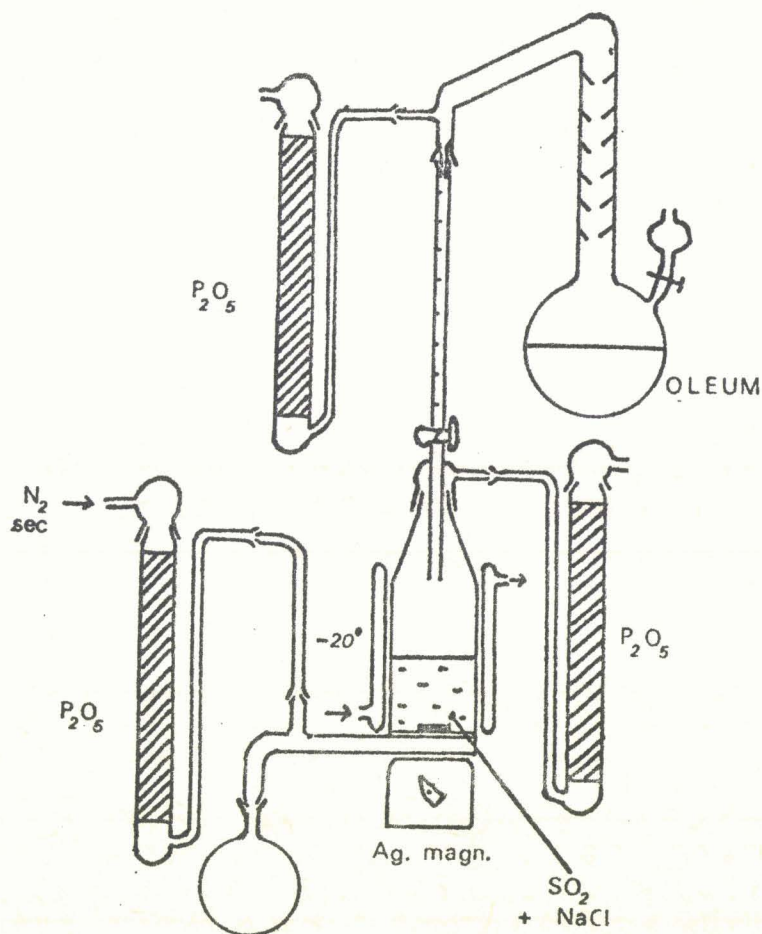


Fig. 1

Environ 5 minutes après introduction du SO_3 , le produit de réaction est séparé de l'anhydride sulfureux par simple filtration que l'on provoque soit par arrêt du courant d'azote, ascendant, soit par dépression dans la partie inférieure du réacteur.

Le précipité est lavé plusieurs fois avec SO_2 liquide que l'on peut condenser directement en remplaçant la partie ayant servi à la distillation de SO_3 par un montage approprié.

BUS
LILLE

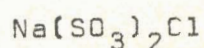
Après élimination des dernières traces de SO₂ sous courant d'azote sec, le solide résiduel s'avère être Na(SO₃)₂Cl comme le montre le tableau (I-2) ci-dessous et qui doit correspondre aux cristaux non transformés signalés par Weinreich (14).

Masse initiale mg.	S ⁶⁺ .10 ³ moles		Cl ⁻ .10 ³ moles		H ⁺ .10 ³ moles		Na ⁺ .10 ³ moles		S ⁶⁺ / Cl ⁻	B.P
	Cal.	Trouv	Cal.	Trouv	Cal.	Trouv	Cal.	Trouv		
1000	9,15	9,20	4,575	4,52	17,30	18,35	4,575	4,51	2,035	1005
1000	9,15	9,12	4,575	4,56	18,30	18,18	4,575	4,52	1,991	995
1000	9,15	9,21	4,575	4,57	18,30	18,16			2,01	1005

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

Ce composé est signalé par Traube (4) Hixson et Tenney (12). C'est un solide blanc cristallisé, très hygroscopique. Il possède un cliché X reproductible et caractéristique.

100. $\frac{I}{I_0}$	θ	100. $\frac{I}{I_0}$	θ
100	13,12	15	17,00
80	10	15	18,12
80	13,57	15	20,50
65	10,31	15	24,0
65	10,70	10	21,31
60	7,81	10	21,93
45	11,07	10	26,62
35	14,75	10	28,75
30	14,15	5	6,31
30	14,31	5	7
25	15,62	5	11,90
25	18,62	5	22,62
20	8,75	5	23,37
20	16,12	5	24,80
20	19,81	5	27,25
15	9,56	5	27,68
15	16,75	5	30,80



2

CHAPITRE 2

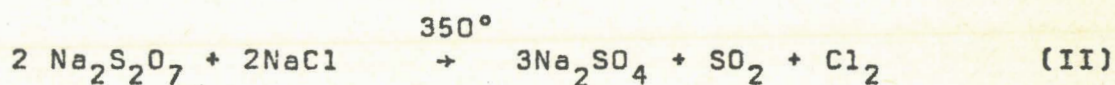
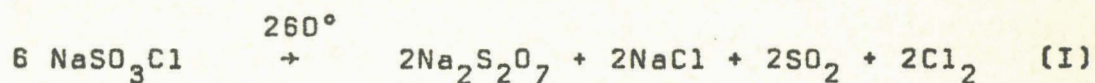
DECOMPOSITION THERMIQUE

DE NaSO_3Cl ET $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$

CHAPITRE 2

DECOMPOSITION THERMIQUE DE NaSO_3Cl

Hixson et Tenney (12) ont fait une importante étude sur ce sujet. D'après ces auteurs la décomposition thermique du chlorosulfate de sodium se fait en 2 étapes.



Les nombreuses analyses thermogravimétriques que nous avons effectuées (fig. 2) confirment globalement ces deux étapes à la fois par la perte de masse, le cliché X et le dosage des résidus aux deux paliers.

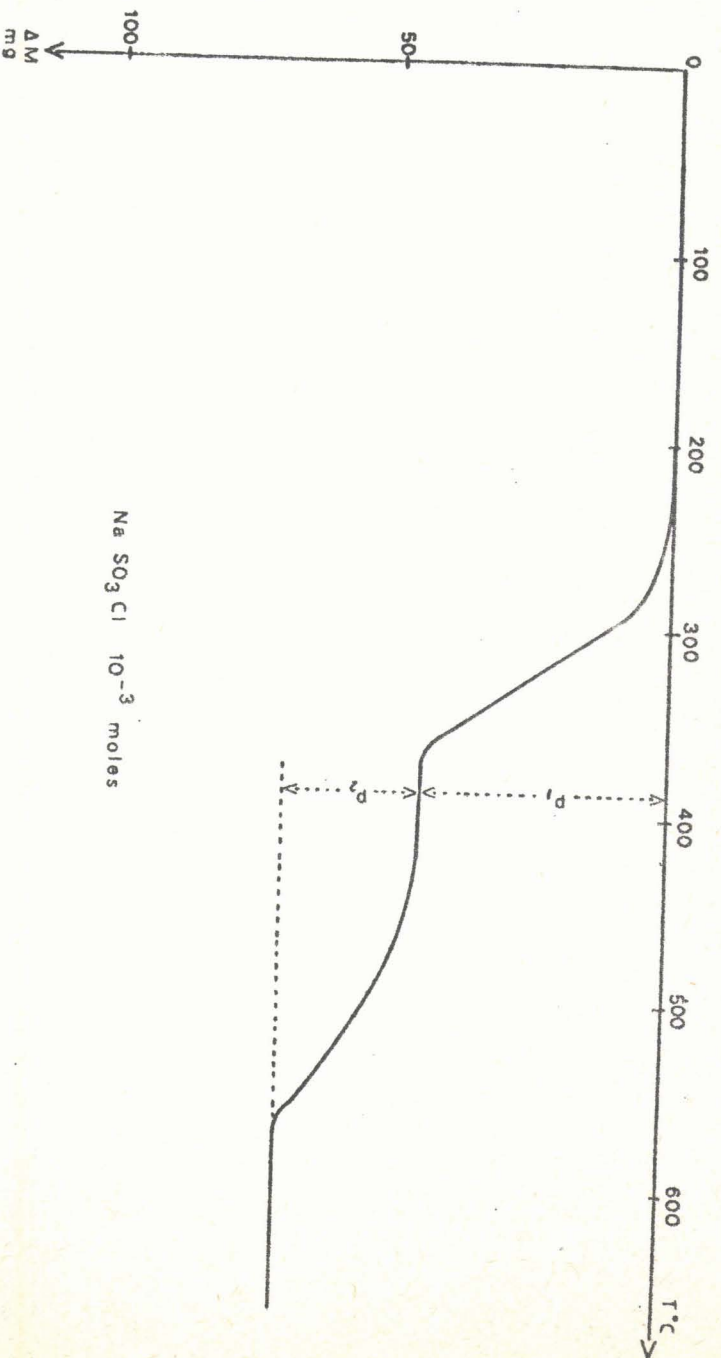


Fig. 2

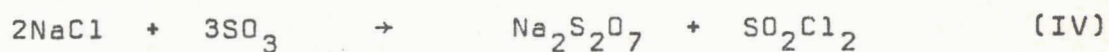
Cependant le rapport des pertes $\frac{P(I)}{P(II)}$ théoriquement égal

à 2 est toujours légèrement inférieur à cette valeur. Par ailleurs, le résidu final contient toujours de faibles quantités de chlorure. Enfin dans le résidu solide de (I) le rapport $\frac{NaCl}{Na_2S_2O_7}$ est généralement un peu supérieur à 1. Pendant longtemps, nous n'avons prêté que peu d'attention à ces légères déviations par rapport à la théorie. Mais les résultats obtenus pour d'autres chlorosulfates en particulier ceux issus de chlorures volatils, pour lesquels la dissociation



a pu être très clairement mise en évidence, nous ont fait émettre l'hypothèse que cette étape était générale et que (I) était en fait due à la dissociation (III) suivie d'une réaction de SO_3 sur le chlorure ou le chlorosulfate.

Cette réaction peut dans le domaine de température où a lieu la dissociation s'écrire :



comme nous le montrons plus loin.

Il s'agissait donc de prouver la dissociation (III) en éliminant le plus rapidement possible SO_3 pour éviter (IV) autant que possible.

Les essais ont été réalisés de la manière suivante :

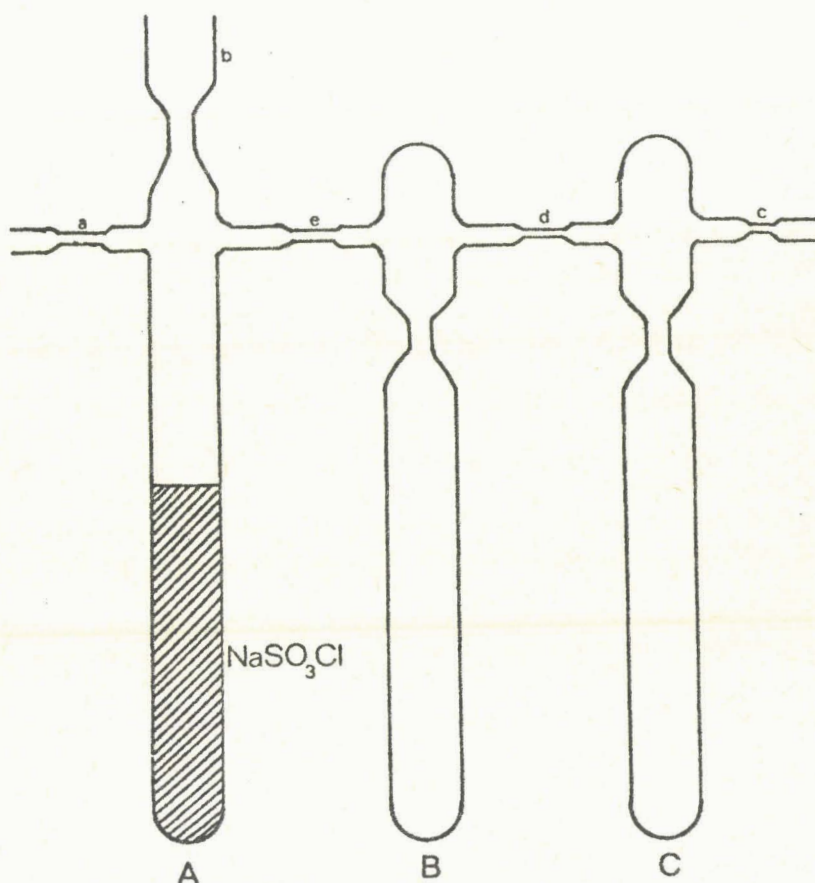


Fig.3

Dans un appareil en verre, comprenant deux ou plusieurs tubes verticaux A, B, C soudés sur un tube horizontal, on introduit en A une masse parfaitement connue de NaSO_3Cl (fig. 3).

Après avoir amené la pression à une valeur voisine de 0,1 mm Hg, on scelle l'appareil.

Le tube A est alors chauffé à 280°C pendant que le tube B est plongé dans de l'azote liquide.

L'essai dure 4 jours puis on scelle les tubes A et B. La masse de matière de chaque tube est déterminée à la balance de précision et le contenu analysé séparément.

Le bilan matière s'établit comme suit, tableau II-1), rapporté à 10^{-2} moles de NaSO_3Cl de départ.

	Pesée g	Cl^-		S^{6+}		H^+	Na^+		O^{2-} †	
		moles 10^3	g	moles 10^3	g	moles 10^3	moles 10^3	g	moles 10^3	g
1) NaSO_3Cl	1,3850	10	0,3550	10	0,3200	20	10	0,2300	30	0,4800
2) Résidu Solide	0,8529	4,92	0,1746	5,10	0,1632	5,09	10	0,2300	17,81	0,2851
3) Résidu Volatil	0,5310	5,05	0,1793	4,90	0,1568	14,80	0	0	12,18	0,1949
Σ 2 + 3	1,3839	9,97	0,3539	10,00	0,3200	19,89	10	0,2300	29,99	0,4800

† (O^{2-} déterminé par différence).

La phase volatile après hydrolyse présente une acidité élevée or, l'hydrolyse de SO_3 libère 2H^+ et celle de SO_2Cl_2 , 4H^+ .

En admettant que cette phase contient x moles SO_3 et y moles SO_2Cl_2 , y serait égal à 2,525 et x à 2,375. L'acidité correspondante serait :

$$2.2,375 + 4.2,525 = 4,75 + 10,1 = 14,85 \text{ contre } 14,80$$

En atomes d'oxygène, avec la même hypothèse on trouve :

$$3.2,375 + 2.2,525 = 12,17 \text{ au lieu de } 12,18$$

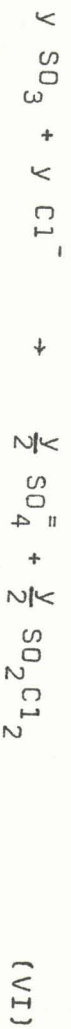
Cette concordance remarquable permet d'affirmer que la phase volatile est constituée soit de $\text{SO}_3 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ soit de $\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ soit d'un mélange de $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ et SO_2Cl_2 et des produits de décomposition. Nous optons pour l'hypothèse $\text{SO}_3 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ et aussi $\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ en raison des températures atteintes comme nous le montrons dans les expériences suivantes. Le rapport $\text{H}^+/\text{S}^{6+} = 1$ dans le résidu solide permet de conclure à la formation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. De ce fait, on est obligé d'admettre que Cl^- est sous forme NaCl ; le cliché X le confirme. Avec cette hypothèse, la composition du mélange est $4,92 \text{ NaCl} + 2,55 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \times 10^3$ moles. Le bilan acidité est alors correct, le bilan oxygène nous donne $7 \times 2,55 = 17,85$ contre 17,81.

On voit là encore que la concordance est excellente. Il en est de même des bilans masse.

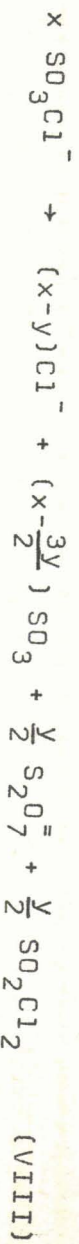
En examinant le tableau on voit qu'il se forme autant de moles de SO_2Cl_2 que de moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dont le nombre est lui-même égal à la moitié du chlorure disparu :

$$\frac{10 - 4,92}{2} = 2,54$$

Ces résultats nous autorisent à proposer les mécanismes suivants :



L'équation globale devient :



On vérifie que y étant dans notre cas égal à $5,05 \cdot 10^{-3}$ moles

$$x - \frac{3y}{2} = 10 - 7,58 = 2,42 \text{ contre } 2,375 \text{ SO}_3 \text{ dosé.}$$

Nous pensons donc que la réaction primaire générale pour tous les chlorosulfates est la dissociation :



Les réactions secondaires se font d'autant moins que SO_3 est éliminé du milieu plus rapidement et plus efficacement.

Un corollaire des mécanismes (V) (VI) (VII) est qu'en ajoutant du sulfate au chlorosulfate la quantité de SO_2Cl_2 formée doit diminuer ou s'annuler si la cinétique de (VIII) est très grande par rapport à celle de (VI).

En fait, nous montrons (chapitre III) qu'un mélange stoechiométrique de NaSO_3Cl et Na_2SO_4 ne donne lieu à aucune perte de masse avant 350° et se comporte alors comme un mélange de disulfate et de chlorure.

L'analyse thermique différentielle d'un mélange 1 NaSO_3Cl + 1 Na_2SO_4 effectuée entre la température ambiante et 260° montre effectivement le passage à $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ + NaCl , mélange identifié par RX (fig. 8)

Inversement, si l'on effectue la thermolyse de NaSO_3Cl sous pression réduite mais en déposant à sa surface une couche importante de NaCl on favorise la réaction (VI) et la quantité de SO_2Cl_2 se trouve augmentée au détriment de SO_3 . En effet, dans les décompositions précédentes nous avons successivement

$$\frac{\text{SO}_2\text{Cl}_2}{\text{SO}_3} = \begin{array}{l} 1,06 \text{ sous } 0,1 \text{ mm et} \\ 0,48 \text{ sous } 0,02 \text{ mm} \end{array}$$

En opérant en présence d'un excès de NaCl sous 0,1 mm ce rapport est égal à 2,66 ce qui confirme l'hypothèse précédente.

Restait à caractériser le SO_3 formé, c'est à dire la réaction (V).

Pour ce faire, le premier essai a été répété, mais en fractionnant la phase volatile condensée en B. B est alors maintenu à -50° alors qu'un piège C en aval est porté à -80°C ; B et C sont tous deux sous 0,01 mm Hg. Après deux heures de cette distillation B et C sont scellés.

Le bilan analytique s'établit comme suit, rapporté à 10^{-2} moles de NaSO_3Cl initial. (Tableau II - 2)

	Pesée g	Cl ⁻		S ⁶⁺		H ⁺	Na ⁺		O ⁼ *	
		moles 10 ³	g	moles 10 ³	g	moles 10 ³	moles 10 ³	g	moles 10 ³	g
1) NaSO ₃ Cl	1,3850	10	0,3550	10	0,320	20	10	0,230	30	0,480
2) Piège C	0,2480	3,67	0,1303	1,84	0,0589	7,35	0	0	3,67	0,0588
3) Piège B	0,3442	0,24	0,0085	4,20	0,1344	8,59	0	0	12,6	0,2013
4) Résidu Solide (A)	0,7978	6,09	0,2162	3,95	0,1264	3,99	10	0,2300	14,10	0,2252
Σ 2+3+4	1,3900	10,00	0,3550	9,99	0,3197	19,93	10	0,2300	30,37	0,4853

* (O⁼ déterminé par différence)

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

Dans le piège C on voit que Cl⁻ ~~≠~~ 2 S⁶⁺ ; H⁺ ~~≠~~ 4S⁶⁺ ; O⁼ ~~≠~~ 2S⁶⁺ ce qui s'accorde avec la formation de 1,84 SO₂Cl₂ ou SO₂Cl₂ + SO₂ + Cl₂ (ne pouvant distinguer analytiquement SO₂Cl₂ de SO₂ + Cl₂ nous écrirons dans tous les cas SO₂Cl₂).

En comptant Cl⁻ du piège B en SO₂Cl₂ il reste 4,08 SO₃. L'acidité calculée est alors 0,48 + 8,16 = 8,64 au lieu de 8,59. L'oxygène calculé est 0,24 + 12,60 = 12,84 contre 12,60. Il y a donc 0,12 g SO₂Cl₂ et 4,08 g SO₃. La séparation est légèrement défectueuse, ce qui est normal.

Dans le résidu solide H⁺ ~~≠~~ S⁶⁺ ; nous interprétons le solide comme mélange de 6,09 NaCl et 1,97 Na₂S₂O₇.

On voit encore que SO₂Cl₂ = 1,96 ~~≠~~ Na₂S₂O₇

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \neq \frac{(10 - 6,09)}{2} \quad \text{et} \quad \text{SO}_3 = 10 - \frac{3}{2} \cdot 3,91 = 4,13$$

Le piège B contient SO₃ presque pur ce qui est confirmé par

son spectre Raman où l'on retrouve ses raies caractéristiques (tableau II-3).

T U B E B

SO ₃ littérature cm ⁻¹	nos résultats cm ⁻¹	SO ₃ littérature cm ⁻¹	nos résultats cm ⁻¹
293	295	676	
318	326	697	699
336		773	773
365	365	836	
373	374	860	860
410	410	961	941
484	484	1069	1069
532	532	1228	1228
547	547	1271	1271
595	598	1389	
650	653	1487	1487
665	669		

T U B E C

nos résultats cm ⁻¹	L I T T E R A T U R E		
	SO ₂ Cl ₂ cm ⁻¹	SO ₂ cm ⁻¹	Cl ₂ cm ⁻¹
216	215		
286	283		
364	363		
385	390		
412	411		
517		518 (v ₂)	
556	558		557
565	565		
1149		1151 (v ₁)	
1414	1168	1362 (v ₃)	
	1418		

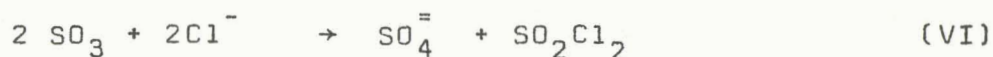


T A B L E A U II - 3 - DECOMPOSITION DE NaSO₃Cl

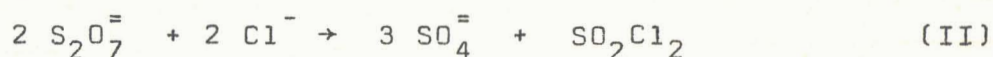
SPECTRES RAMAN DE LA PHASE VOLATILE APRES FRACTIONNEMENT.

Les réactions (VI) et (VII) sont confirmées par l'action de SO_3 sur NaCl à 200° où l'on observe le départ de SO_2Cl_2 et la formation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

La deuxième partie de la décomposition selon Hixson et Tenney (12) (réaction II) est, elle aussi, la superposition de 2 réactions qui sont respectivement :



soit globalement :



En effet, que l'on parte de chlorosulfate pur, décomposé sous pression atmosphérique ou d'un mélange synthétique de NaCl et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ la perte observée est toujours supérieure à celle prévue d'après la réaction (II) et le résidu contient une quantité faible mais non négligeable de NaCl , et cette proportion de Cl^- résiduel est égale à la proportion de S^{6+} éliminé sous forme de SO_3 .

Evidemment, en raison de l'instabilité de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dans le domaine de température considéré, la réaction (VII) n'a plus lieu ce qui confirme indirectement que (VI) et (VII) sont bien deux étapes distinctes.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de montrer que la thermolyse du chlorosulfate de sodium mettait en jeu trois réactions principales (V)

(VI) (VII) conduisant à des résultats globaux apparemment différents selon que (V) donne un chlorure volatil ou non.

Si le chlorure est volatil (VI) ne sera pas une réaction globale et l'on pourra caractériser SO_3 facilement : c'est le cas notamment pour NOSO_3Cl (28) et $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ (29).

Si le chlorure n'est pas volatil, et si la décomposition du chlorosulfate correspondant se fait à température élevée, (V) n'apparaîtra que dans la mesure où l'on peut éliminer rapidement SO_3 ; (VI) sera facilitée et (VII) interviendra dans la mesure où le disulfate est stable à la température correspondante.

Si la réaction primaire de thermolyse de tous les chlorosulfates est effectivement la formation de Cl^- et SO_3 on peut écrire l'équilibre général :



Cet équilibre étant une réaction acide-base de Lewis, se fait d'autant mieux dans le sens gauche droite que le chlorure est plus ionique.

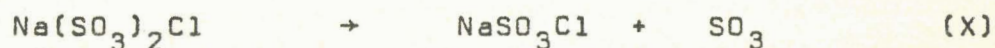
Inversement la température de décomposition commençante sera d'autant plus élevée que la charge partielle négative sur Cl du chlorure sera plus élevée.

C'est ce que De Jaeger a montré (24) en établissant une relation entre cette température et la différence d'électronégativité (selon Sanderson) de SO_3 et du chlorure. Cette relation est sensiblement linéaire. Il en est de même si l'on porte en abscisse la charge partielle du chlore.

CHAPITRE 2

DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{Na}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$

Hixson et Tenney (12) de même que Weinreich (14) envisagent de passer au chlorosulfate de sodium par simple décomposition du chlorodisulfate selon la réaction :



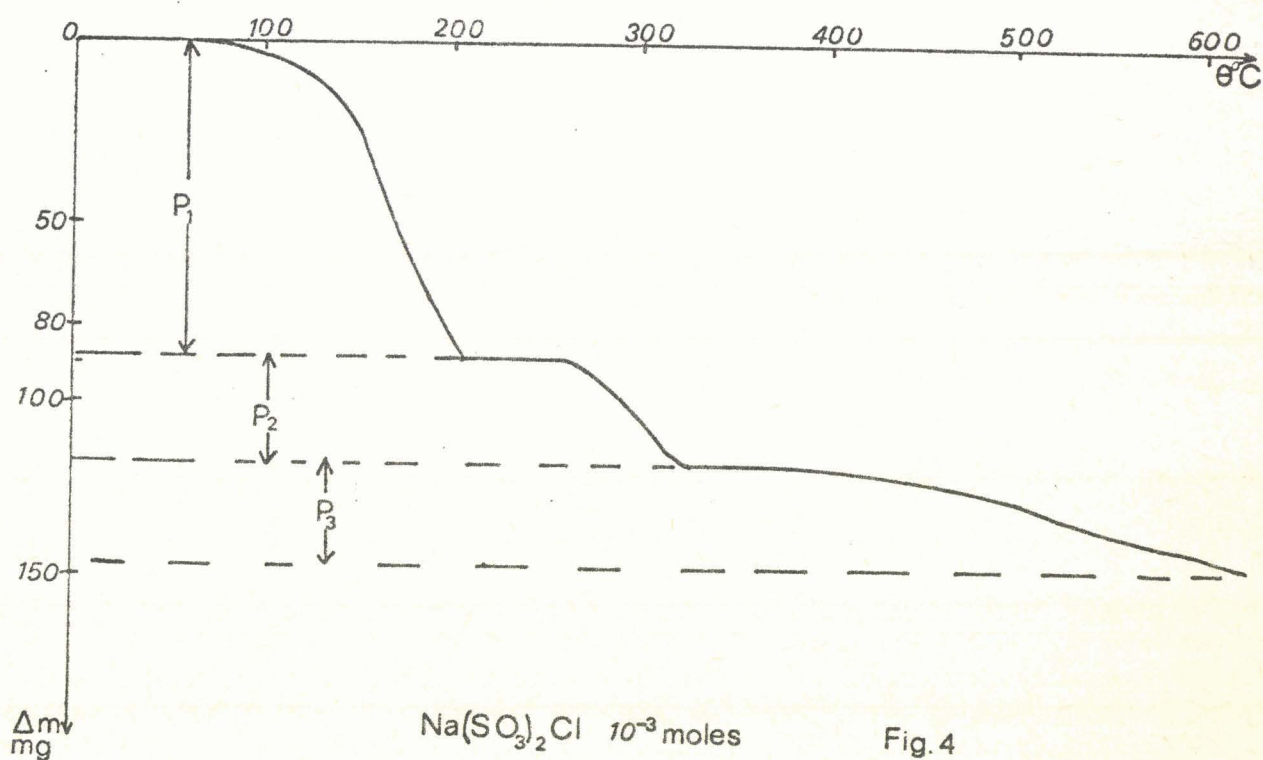
Mais si l'on peut à partir du chlorodisulfate obtenir un résidu solide constitué essentiellement de chlorosulfate, il n'en est pas moins vrai que la décomposition ne se fait pas uniquement par perte de SO_3 . En effet, le départ d'anhydride sulfurique est accompagné d'une élimination de chlore sous forme de chlorure de polysulfuryle et d'une formation concomitante de disulfate de sodium. Nous avons donc repris cette étude en variant les conditions opératoires.

a) Thermogravimétrie

Elle se fait sous courant d'azote sec à pression atmosphéri-

que en régime dynamique à l'aide d'une thermobalance de type Adamel avec un programme de chauffe de $150^{\circ}/\text{H}$.

La courbe d'A.T.G montre que le début de décomposition se situe vers 80°C (fig. 4).



Les trois pertes de masse successives P1, P2, P3 se terminent par un palier final vers 850° . Il reste alors Na_2SO_4 seul.

Les températures initiales pour les pertes P2 et P3 correspondent avec une bonne approximation à celles du chlorosulfate de sodium. Il ne fait pas de doute que ce composé se forme effectivement suivant (X). Mais la perte P1 est toujours supérieure à 80 mg par

millimole comme le voudrait (X) et l'on met en évidence $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dès le premier palier.

L'hypothèse la plus vraisemblable est que simultanément avec (X) on a globalement :



Cette réaction produit du disulfate sans fournir la quantité correspondante de NaCl. Le disulfate ne se transforme totalement en sulfate suivant (IX) que vers 850°C alors que pour le chlorosulfate, grâce à la réaction (II), le palier final est atteint avant 600°C d'autant plus que le chlorure est toujours en léger excès.

b) Décompositions isothermes sous pression atmosphérique :

De nombreuses décompositions isothermes ont été réalisées aussi en utilisant un montage plus élaboré.

Le solide est déposé sur une pastille frittée dans un réacteur vertical, traversé de bas en haut par un courant d'azote sec. Dans ce cas le réacteur peut être isolé de la canalisation par deux robinets parfaitement étanches et des pesées successives permettent de suivre l'avancement de la réaction.

Ce montage permet d'éviter toute rétrodiffusion d'humidité, de travailler sur des masses importantes de solide et de piéger éventuellement les gaz de façon quantitative. (fig. 5).

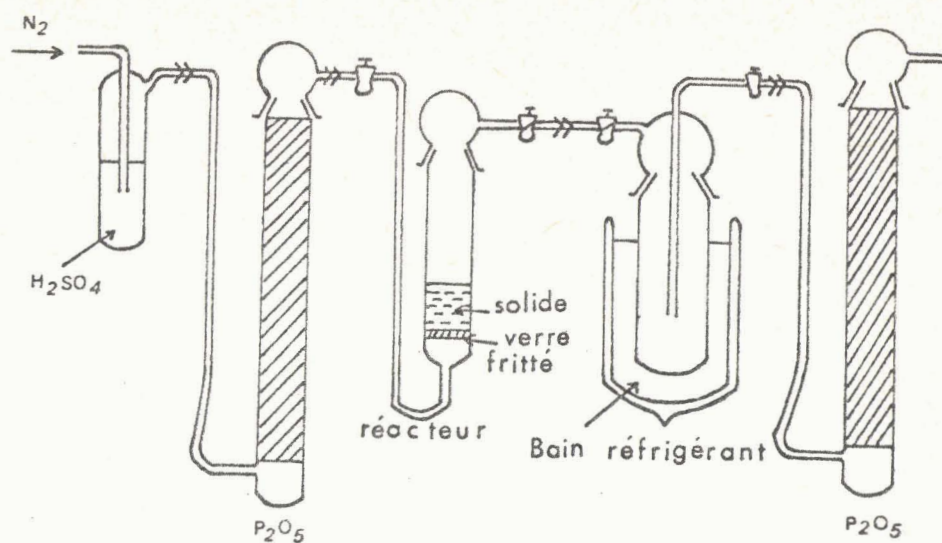


Fig.5

Les essais ont été conduits à $110^{\circ} - 120^{\circ}\text{C}$.

Rapide au début, la perte de masse tend vers une limite qu'elle n'atteint qu'après une dizaine d'heures.

L'analyse du résidu montre que dans tous les cas le rapport $\text{S}^{6+} / \text{Cl}^{-}$ est supérieur à 1, ce qui est en contradiction avec la formation de NaSO_3Cl pur. On peut penser qu'il reste de faibles quantités de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ ce qui est effectivement le cas, mais le rapport $\text{Na}^{+} / \text{Cl}^{-}$ étant supérieur à 1, il faut admettre la présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Les résultats quantitatifs bruts du résidu solide sont consignés dans le tableau suivant. (Tableau II-4) .

Essais	NaS ₂ O ₆ Cl		résidu solide	perte (g)	Analyse du résidu moles.10 ³			
	g	moles 10 ³			S ⁶⁺	Cl ⁻	Na ⁺	H ⁺
1	2,185	10	1,423	0,762	11,03	7,90	10	19,52
2	2,185	10	1,380	0,805	10,25	9,77	10	19,31
3	2,185	10	1,364	0,821	10,18	9,35	10	19,69

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

Les calculs de composition sont faits suivant les données ci-dessus en admettant que le résidu est un mélange de NaSO₃Cl, Na₂S₂O₇ et Na(SO₃)₂Cl non décomposé.

On tire le bilan pondéral solide et gaz.

Essais	Composition du résidu moles 10 ³			B I L A N			Na ₂ S ₂ O ₇ .100
	NaSO ₃ Cl	Na ₂ S ₂ O ₇	Na(SO ₃) ₂ Cl	résidu (g)	perte (g)	H ⁺ .10 ³	Na ₂ S ₂ O ₇ +NaSO ₃ Cl
1	6,86	1,05	1,04	1,411	0,774	19,98	13,25
2	8,5	0,61	0,27	1,372	0,812	19,30	6,72
3	9,2	0,34	0,16	1,385	0,808	19,72	3,53

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



Les bilans coïncident donc en général à mieux que 2% près avec l'expérience ce qui est assez remarquable étant donné les nom-

breux dosages.

La proportion de disulfate est variable sans jamais être nulle et sans dépasser apparemment 14% en moles. Les raisons des fluctuations de résultats analytiques nous paraissent imputables plutôt aux variations de débit de gaz vecteur qu'aux variations de température.

En effet, si le débit de gaz vecteur augmente on constate qualitativement que la proportion de disulfate diminue (essais 2 et 3 - tableau II-5). Dans ce type de manipulation aucun bilan quantitatif tenant compte de la phase volatile n'a pu être fait puisque SO_3 se condense en partie dans les tubulures à la sortie du réacteur. Cependant on observe chaque fois dans le condensat un liquide ayant l'aspect de SO_2Cl_2 et donnant Cl^- par hydrolyse.

C'est précisément pour avoir un bilan complet que nous avons effectué la décomposition sous pression réduite.

c) Décomposition sous pression réduite

Pour réaliser cette décomposition nous avons utilisé l'appareillage décrit en (A) pour la décomposition de NaSO_3Cl . Deux essais ont été réalisés, le premier à 50° pendant trois jours, le deuxième à 70° pendant 10 jours. Dans tous les cas, on observe une élimination de SO_3 . Il en est de même d'ailleurs si $\text{Na}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ est maintenu à température ambiante.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

(Tableau II-6)

	masse g	S ⁶⁺ moles .10 ³	Cl ⁻ moles .10 ³	Na ⁺ moles .10 ³	H ⁺ moles .10 ³
50°	initial	2,185	20	10	40
	résidu solide	1,402	10,70	8,82	20,18
	volatil	0,783	9,24	1,13	19,42
	Bilan		19,94	9,95	10
70°	initial	2,185	20	10	40
	résidu solide	1,346	10,06	8,37	18,95
	volatil	0,839	9,88	1,61	21,16
	Bilan		19,94	9,98	10

- T A B L E A U II-6 -

A partir de ces données nous calculons la composition des deux phases comme précédemment mais ici toutes les deux sont déterminées d'après dosages.

	COMPOSITION DU RESIDU				COMPOSITION DE LA PHASE VOLATILE		
	NaSO ₃ Cl moles 10 ³	Na ₂ S ₂ O ₇ Moles 10 ³	NaS ₂ O ₆ Cl Moles 10 ³	Bilan g	S ₂ O ₅ Cl ₂ moles 10 ³	SO ₃ moles 10 ³	Bilan
50°	8,11	0,58	0,71	1,406	0,57	8,10	0,770
70°	8,29	0,80	0,07	1,340	0,86	8,27	0,845

- T A B L E A U II-7 -



Nous constatons que les bilans sont exacts à mieux que 1% et il est intéressant d'observer la concordance parfaite des résultats avec les réactions (X) et (XI).

Reste à prouver que (XI) produit $S_2O_5Cl_2$ et non un mélange $SO_2Cl_2 + SO_3$.

Pour ce faire, nous éliminons SO_3 des gaz de réactions en le fixant sur une colonne de P_2O_5 . Le reste est condensé à température ambiante dans un capillaire pyrex et soumis à un faisceau laser pour enregistrer le spectre Raman.

Le spectre obtenu permet de comparer les raies de $S_2O_5Cl_2$ et SO_2Cl_2 de la bibliographie avec celles que nous observons.

$S_2O_5Cl_2$ cm^{-1}	Nos résultats cm^{-1}	SO_2Cl_2 cm^{-1}
143	150	
202	202	
234	234	215
264		
293	297	283
350	350	363
412	414	390
434	430	411
486		
545	535	558
592	595	565
716	715	
773		
1221	1214	1186
1446	1437	1418

- T A B L E A U II - 8 -

Le résultat ainsi obtenu est à rapprocher des observations que font Hayek et Collaborateurs (30) à propos des fluorosulfates. Notre étude montre que $Na(SO_3)_2Cl$ se décompose suivant les équations (X)

et (XI), la réaction (X) représentant le mécanisme principal.

Il est possible , sinon certain, que (XI) recouvre en réalité un mécanisme plus complexe en faisant intervenir une réaction de NaSO_3Cl sur SO_3 .

Cette hypothèse est supportée par le fait que la teneur en disulfate diminue si le débit de gaz vecteur augmente ou si l'on travaille sous vide dynamique. Dans ce dernier cas le pourcentage de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ qui sous pression atmosphérique oscille entre 4 et 14 % tombe à 2% en raison de l'évacuation rapide de SO_3 .

000000

3

CHAPITRE 3

CARACTERES CHIMIQUES DE

NaSO_3Cl ET $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$

CHAPITRE 3

CARACTERES CHIMIQUES DE NaSO_3Cl

Si l'acide chlorosulfurique et le chlorosulfate de nitrosyle se prêtent facilement à des réactions d'échanges de cations en raison, en particulier, de la volatilité de la plupart des sels de nitrosyle et des acides correspondants, il n'en est pas de même des chlorosulfates métalliques (31) (32) à fortiori du chlorosulfate de sodium dont le cation ne donne que des sels solides. Par contre le caractère acide de Lewis de SO_3Cl^- explique la majorité de ses réactions.

Celles assez rares qui se font avec des acides plus forts font apparaître un caractère basique.

Dans le premier cas, la charge partielle du soufre faiblement négative à tendance à devenir plus négative, le cas extrême étant représenté par la formation de l'ion sulfate stable.

Dans le deuxième cas, au contraire c'est la charge partielle de l'accepteur fort qui devient plus négative au détriment de celle du soufre du chlorosulfate.

Pour l'interprétation des réactions nous avons fait appel à la théorie de Sanderson (33). Si celle-ci ne permet pas toujours de pousser le raisonnement dans le détail, elle a cependant l'avantage d'une grande simplicité - en particulier en ce qui concerne le calcul des charges partielles - tout en permettant d'interpréter les phénomènes avec une bonne approximation. (fig. I - annexé p. III).

REACTIONS DUES AU CARACTERE ACIDE DE SO_3Cl^-

1) H_2O

L'hydrolyse est réalisée par passage de vapeur d'eau sous une pression partielle d'équilibre de 7,2 mm (solution de H_2SO_4) sur un lit de NaSO_3Cl placé sur une pastille de verre fritté. La pastille est soudée dans un réacteur vertical qui peut être isolé de la ligne de gaz et pesé à intervalles réguliers. Les gaz effluents peuvent être dosés. On observe d'abord une diminution de masse du solide puis une augmentation pour aboutir à un poids final sensiblement égal au poids de départ (fig. 6).

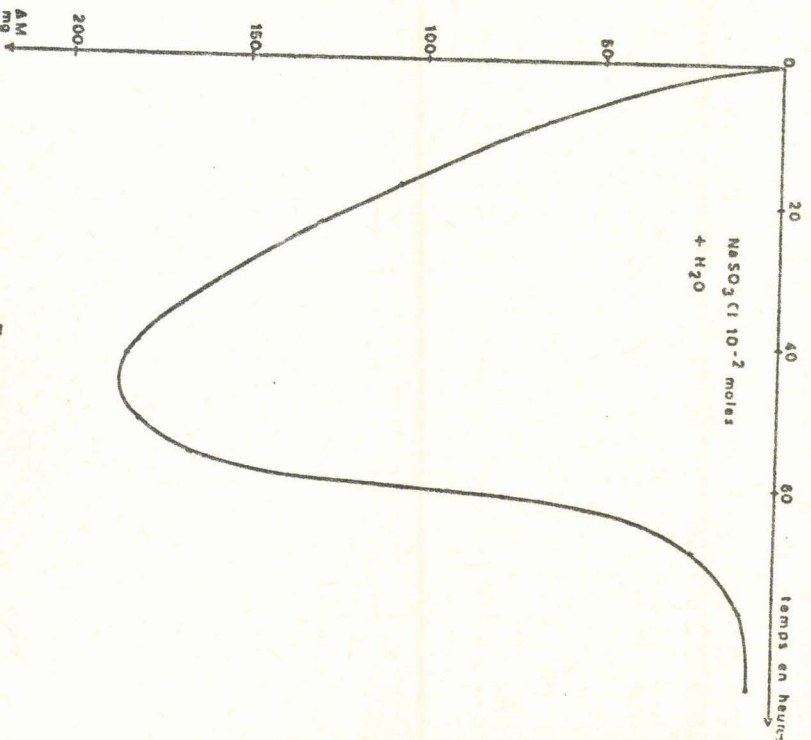


Fig.6

Par spectroscopie IR, on ne décèle que HCl dans les gaz effluents. Lorsque le palier de masse final est atteint, le solide est totalement exempt de chlore et après déshydratation sous vide à 60° le dosage et le cliché X indiquent la formation de NaHSO₄ pur (tableau I annexe p. I).

La déshydratation élimine exactement une mole H₂O.

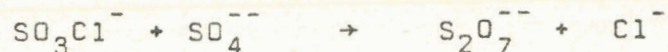
Nous formons donc par hydrolyse le monohydrate de l'hydrogénosulfate suivant :



2) NaHSO₄

La réaction de NaHSO₄ avec NaSO₃Cl est tout à fait comparable à celle avec HSO₃Cl (34).

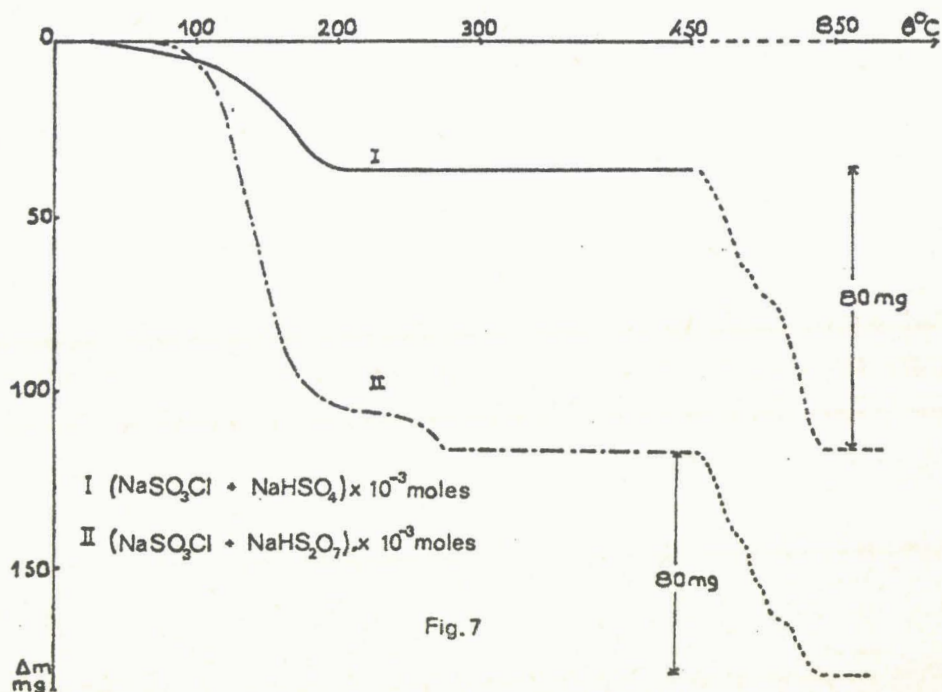
Le mélange équimolaire subit dès 40°C une perte de masse avec départ de HCl. Le dégagement est terminé à 200°C en régime dynamique (150%/h) A aucun moment, il n'y a liquéfaction. La perte correspond à 1 HCl (fig. 7), et le résidu est du disulfate de sodium pur (tableau I - annexe p. I) qui se transforme en sulfate à partir de 450°C. Si nous comparons ce résultat à celui obtenu avec le mélange NaSO₃Cl + NaHSO₄ où la perte de masse débute dès la température ambiante et même en dessous on peut conclure que d'une part l'hydrolyse de NaSO₃Cl à θ > 40° C doit conduire au disulfate et que d'autre part les réactions de condensation (ou acide base) de type :



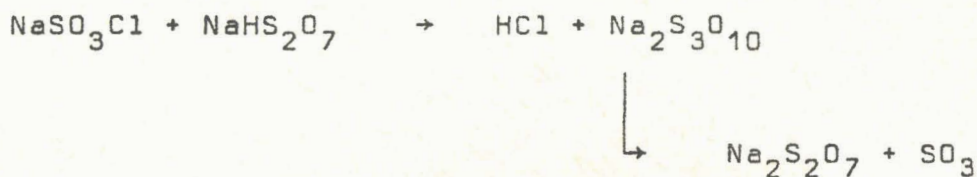
sont favorisées par formation de chlorures volatils, ce qui augmente nécessairement l'entropie du système.

3) NaHS₂O₇

La perte de masse pour un mélange stoechiométrique commence vers 70°C pour se terminer vers 270°C. La perte totale de l'ordre de 116 mg pour 1 millimole de chaque correspond à 1 HCl + 1SO₃ (fig. 7).



Le fait qu'à basse température on ne caractérise que HCl dans la phase volatile et que la phase résiduelle ne contient plus de chlore lorsque le degré d'avancement de la réaction est de l'ordre de 80% (tableau I - annexe I); (palier intermédiaire) est en faveur du mécanisme



4) Na_2SO_4

On peut s'attendre, compte tenu de la remarque faite précédemment à ce que la réaction soit plus difficile puisqu'elle ne donne lieu à aucun dégagement gazeux. De ce fait, aussi l'analyse thermogravimétrique ne pouvait donner aucun résultat.

Nous avons donc soumis un mélange stoechiométrique à l'analyse thermique différentielle - en utilisant plusieurs cycles sans dépasser 270°C .

Au premier échauffement l'enregistrement montre 3 pics endothermiques. Nous les avons attribués respectivement aux deux transformations endothermiques de Na_2SO_4 : 180°C (au lieu de 177°C), 239°C (au lieu de 241°C) et à la fusion de NaSO_3Cl (256°C) déterminée par ailleurs sur un échantillon de chlorosulfate pur (fig. 8).

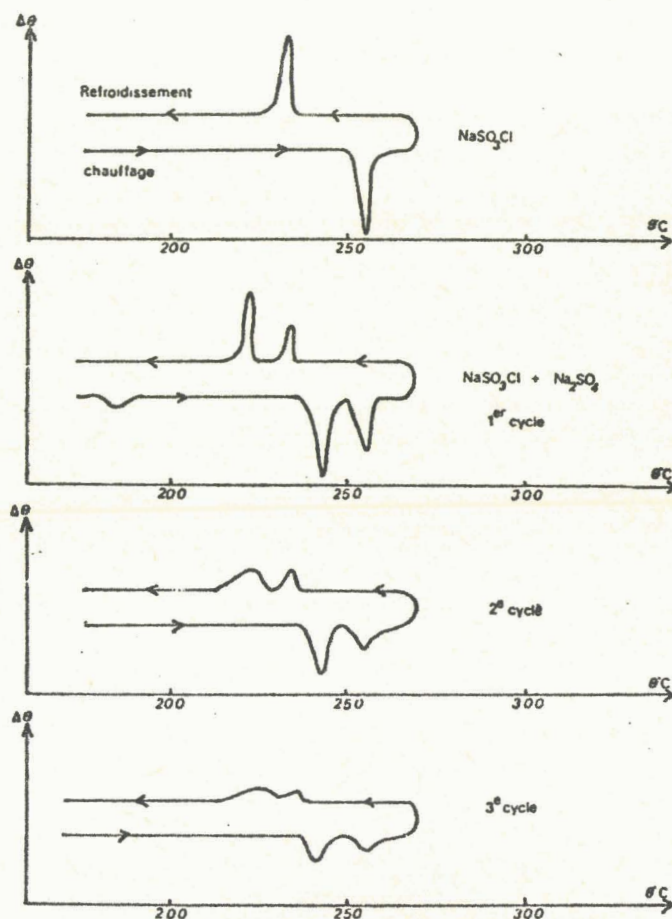
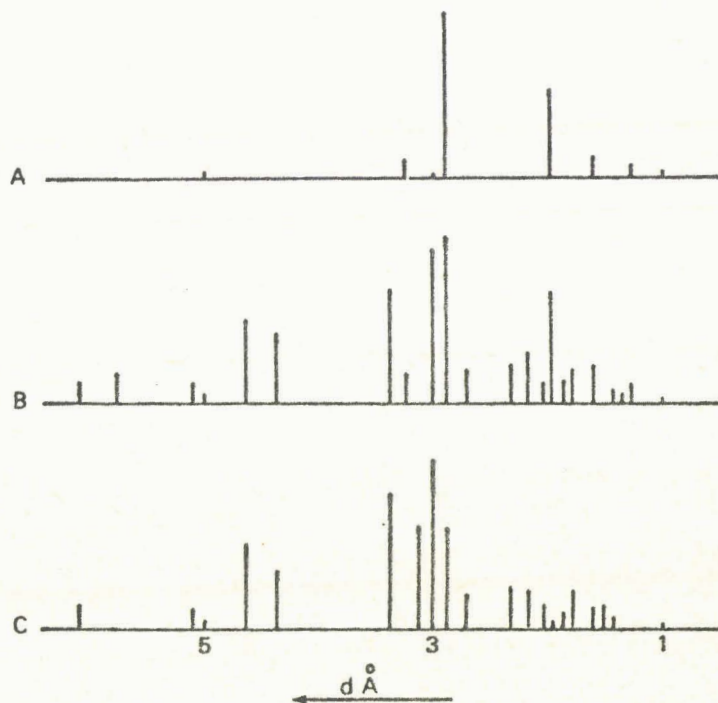


Fig. 8

Au refroidissement la cristallisation apparaît à 243°C la 2ème transformation de Na_2SO_4 à 225°C alors que la première disparaît. En recommençant le cycle le pic de la 2ème transformation diminue jusqu'à disparaître, de même que le pic de fusion ceci après environ 30 minutes. Enfin après un traitement isotherme du mélange à 260°C pendant quelques heures le cliché X ne montre plus que les raies de NaCl et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Au dessus de 260°C la vitesse de transformation est très grande de sorte qu'un mélange $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaSO}_3\text{Cl}$ présente un thermogramme superposable à celui de $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. (fig. 9).



- A - NaCl
- B - $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ à 260°
- C - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Fig.9

On a donc



ce qui confirme la généralité de la substitution nucléophile due à une réaction acide-base



Cette transformation doit être prise en compte, chaque fois qu'un donneur de O^{2-} provoque la substitution nucléophile.



Elle l'accompagne en fait si la température est suffisamment élevée.

5) H_2SO_4

On ajoute progressivement à 5 cm³ de H_2SO_4 100% maintenu par un gaz vecteur, sous agitation au dessus d'une plaque frittée, du chlorosulfate de sodium jusqu'à saturation.

Il précipite un solide et nous observons un dégagement d' HCl caractérisé par IR mais une partie de Cl^- se retrouve dans la phase liquide récupérée après filtration et lavage du résidu avec SO_2 liquide.

Cette phase liquide s'interprète comme un mélange de NaSO_3Cl , H_2SO_4 et NaHS_2O_7 , quant au résidu solide, le dosage (tableau III-1-ci-dessous) et le spectre RX montrent qu'il s'agit de NaHS_2O_7 .

Prise	Cl^- moles 10^3	H^+ moles 10^3		S^{6+} moles 10^3		Na^+ moles 10^3		Bilan Pondéral (NaHS_2O_7)
		Trouv	Cal.	Trouv	Cal.	Trouv	Cal.	
499,3 mg	0	7,20	7,48	4,80	4,98	2,39	2,49	480 mg

6) HNO₃

On ajoute à 20°C à de l'acide nitrique dégazé, amené à un titre de 100% et maintenu par une surpression d'azote sec sur une pastille de verre fritté, NaSO₃Cl. L'ensemble est soumis à un brassage par un agitateur magnétique. Il se produit un dégagement gazeux intense caractérisé par spectroscopie IR comme étant NO₂Cl. En même temps le solide se dissout. Ce n'est qu'après un certain temps qu'apparaît un précipité. Celui-ci filtré et maintenu 1 heure à 45°C est caractérisé comme étant NaHSO₄ par son cliché X, et par le dosage (tableau ci-dessous).

Prise	Cl ⁻ moles 10 ³	H ⁺ moles 10 ³	S ⁶⁺ moles 10 ³	Na ⁺ moles 10 ³	Bilan Pondéral
1,204 g	0	9,92	9,95	10	1,192 g

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

La réaction s'écrit :



7) NaNO₃

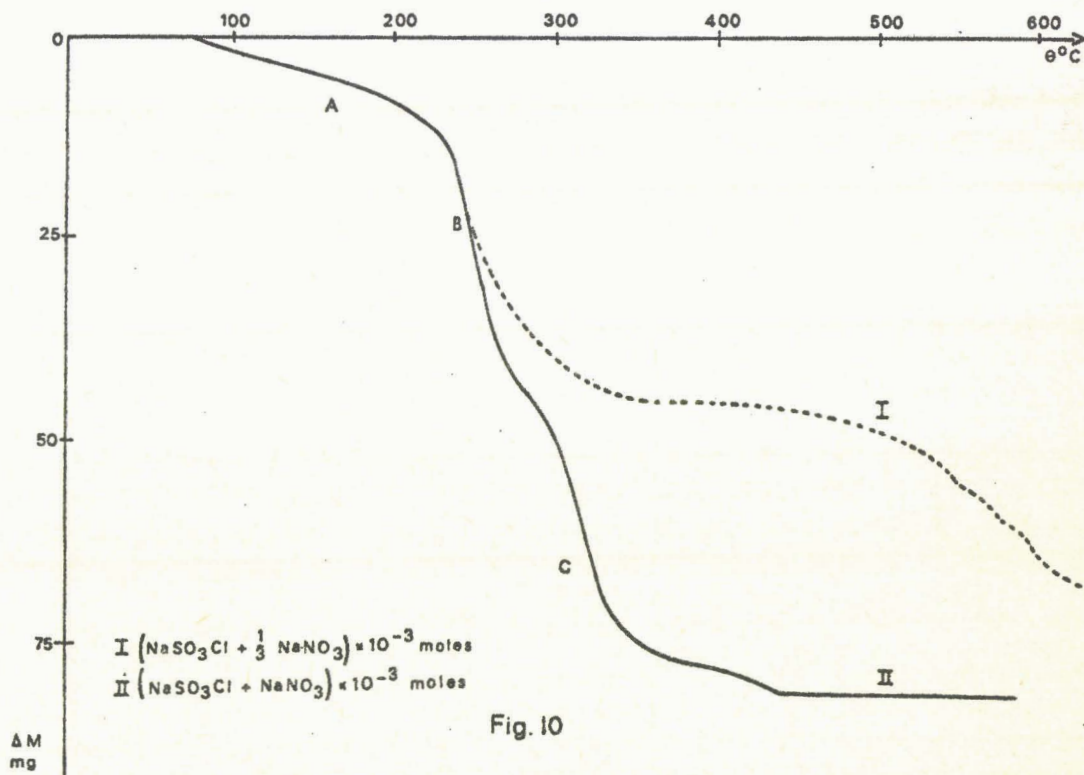
Dans la mesure où la réaction précédente est transposable on devrait avoir :



mais dans le cas présent, la réaction a lieu entre solides, du moins à basse température, en fait elle apparait plus compliquée qu'avec l'acide nitrique.

a) Résultats expérimentaux

Un mélange équimolaire de chlorosulfate et de nitrate de sodium commence à perdre du poids vers 70°C (150°/h) (fig.10).



La pente de la courbe enregistrée est faible jusque vers 230°C puis s'accroît au dessus de cette température pour aboutir suivant un tracé sinueux à un palier aux alentours de 400°C, ce qui laisse supposer l'intervention de plusieurs mécanismes.

Pour tenter de les éclaircir nous avons porté le mélange stoechiométrique

trique placé dans un réacteur de type (fig. 5) à 130° sous courant d'hélium pendant 3 heures. Ceci permet de voir ce qui se passe dans la première étape. La phase volatile piégée globalement à - 196°C donne un condensat solide rouge en haut du piège et jaune en bas. On sépare ensuite à - 60°C sous courant d'hélium une fraction volatile, d'abord recueillie à - 196°C puis dissoute dans CCl₄. Par spectroscopie Raman on montre qu'il s'agit de chlore (en particulier raie à 557 cm⁻¹). Le résidu rouge du condensat est caractérisé aisément par son spectre I.R. qui est celui de NOCl.

Le solide restant est alors porté à 230°C et l'on suit l'évolution de la réaction jusqu'à poids à peu près constant par pesées successives. La durée de cette 2ème opération est de quatre heures, la phase gaz correspondante étant piégée dans l'air liquide. Le dosage du résidu solide est reporté dans le tableau I (annexe p. I). La teneur en azote est élevée par rapport à celle de Cl⁻. En raison de la température atteinte il ne peut être que sous forme NO₃⁻. On peut admettre que Cl est sous forme SO₃Cl⁻ en raison de l'hétérogénéité du milieu. On constate que l'on a consommé 3 SO₃Cl⁻ pour 1 NO₃⁻ ce qui semble correspondre aux proportions de la 1ère réaction.

En fait, si l'on utilise ces proportions initiales avec des masses faibles et une bonne homogénéisation et si la température ne dépasse pas 210°C, le résidu solide est un mélange équimolaire de sulfate et de disulfate comme le montrent la courbe thermogravimétrique et le dosage n° 4, tableau I (annexe p. I), rapporté à 10 millimoles NaSO₃Cl et 3,33 millimoles NaNO₃.

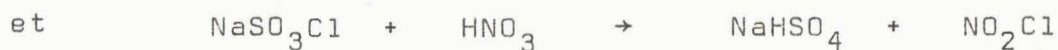
La deuxième phase de la réaction qui débute au dessus de 250°C et intervient seule au dessus de 300° correspond au passage classique de S₂O₇²⁻ à SO₄²⁻ suivant :



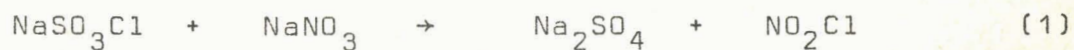
de sorte que le résidu final est constitué de sulfate pur correspondant à la totalité du soufre initial.

b) Discussion

Par analogie avec les réactions :



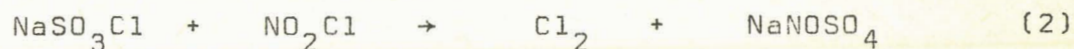
il nous paraît indiscutable que la première étape est la formation de NO_2Cl suivant



Or, Wartel a montré (36) que HSO_3Cl réagit lentement avec NO_2Cl dès la température ordinaire suivant :



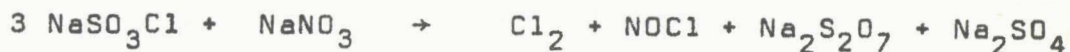
La présence de chlore dans la phase volatile montre que



Elle est favorisée ici par l'élévation de température et accompagnée de :



ce qui nous donne globalement la première partie de la décomposition soit :

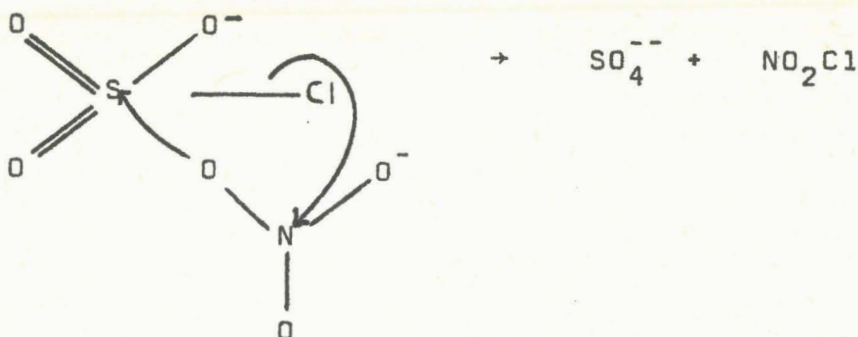


Le fait que l'on retrouve des quantités équivalentes de Na_2SO_4 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est tout à fait remarquable et montre que Na_2SO_4 ne réagit pas avec NaSO_3Cl à la température atteinte où tout reste solide. C'est donc une espèce transitoire plus réactive puisque donnant un chlorure volatil qui est responsable de la condensation.



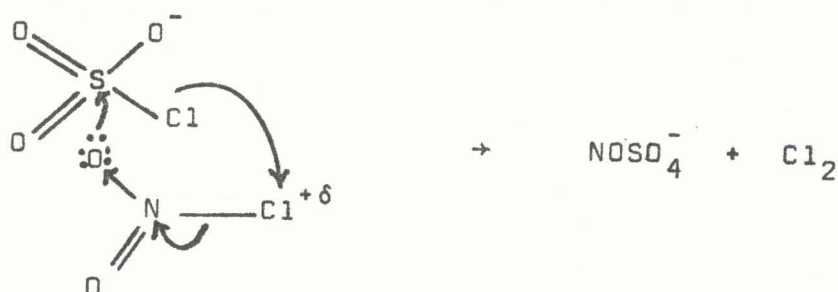
C'est pourquoi nous nous croyons autorisés à supposer que le sulfate NaNOSO_4 existe même si c'est à titre transitoire. Si nous raisonnons avec les charges partielles les étapes successives peuvent s'expliquer de la façon suivante.

L'oxygène dans NO_3^- porte une charge partielle $\delta = -0,285$ (calculée selon la méthode de Sanderson). Elle est de $-0,255$ sur O de SO_3Cl^- . Le nitrate fonctionne comme donneur de O^{2-} .

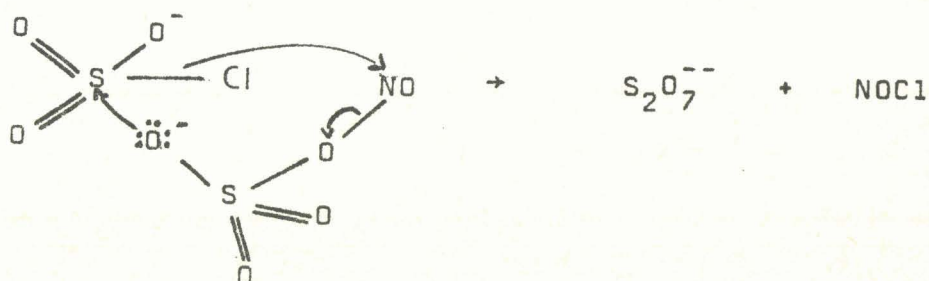


Dans NO_2Cl , Cl porte une très faible charge positive (+ 0,01)

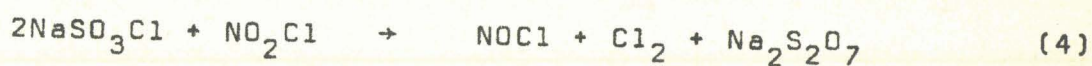
l'interaction avec le chlore de SO_3Cl^- ($\delta = -0,20$) donne Cl_2 . Le reste NO_2 devient négatif par départ de Cl, donc basique au sens de Lewis.



Le chlorosulfate joue alors le rôle de donneur de doublet par le chlore pour le NOSO_4^- formé.



Nous avons vérifié que NO_2Cl gaz réagissait instantannément sur NaSO_3Cl à 150° suivant



qui est la somme de (2) + (3).

8) NaNO_2

L'ion NO_2^- peut être considéré comme un donneur de O^{2-} c'est-

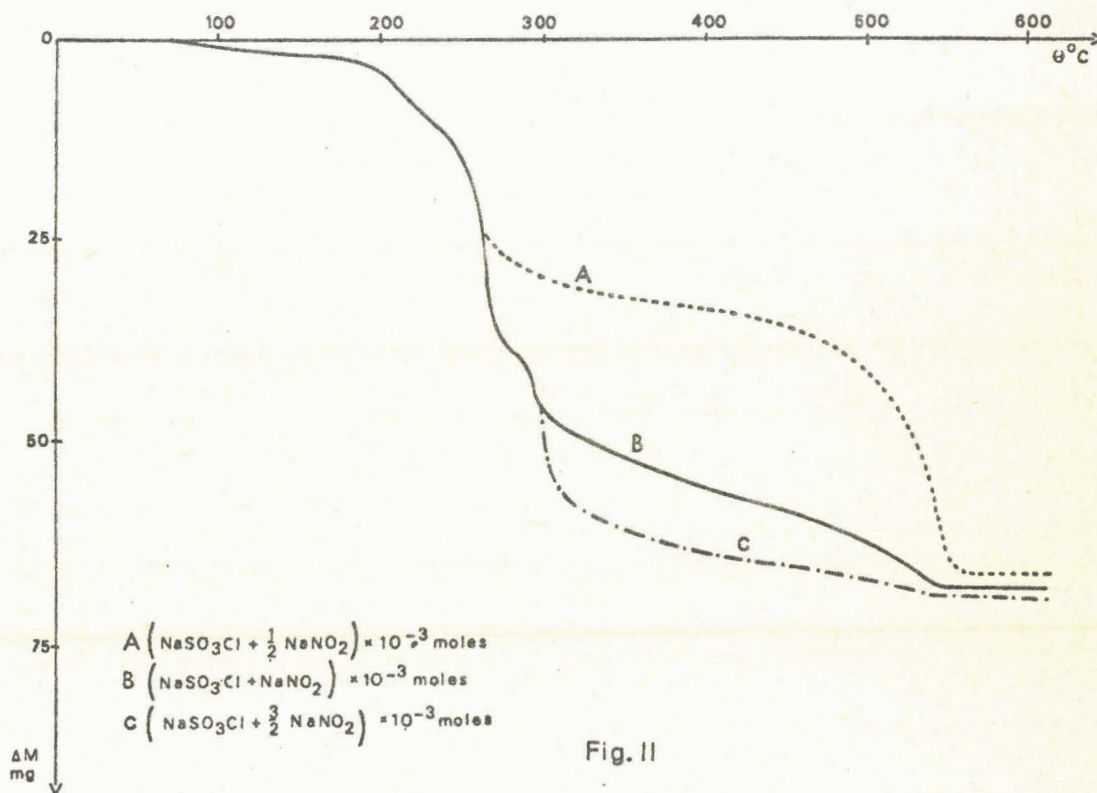
à-dire une base de Lewis meilleure que NO_3^- . La réaction qui est prévisible dans ce cas est :



Elle apparaît cependant comme sensiblement plus complexe.

a) Résultats expérimentaux

L'analyse thermogravimétrique d'un mélange équimolaire de NaSO_3Cl et NaNO_2 montre une perte de masse en plusieurs stades d'inégale importance (fig. 11).



Celle-ci débute lentement dès 70°C . La première partie de l'enregistrement jusque vers 250°C reste la même si l'on varie la propor-

tion des réactifs $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaSO}_3\text{Cl}}$ entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$, par contre,

la 2ème partie varie très notablement. Dans tous les cas le palier final est atteint aux alentours de 540°C.

Les observations suivantes nous ont permis d'identifier les étapes successives.

1° - Le dégagement de NOCl sensible dès 70°C est certain en dessous de 250°C dans tous les cas. Il est très bien caractérisé par spectroscopie I.R.

En effectuant une pyrolyse isotherme vers 250°C avec $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaSO}_3\text{Cl}} = \frac{1}{2}$

on constate de plus que le résidu est un mélange sensiblement équimolaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et NaCl et la perte de masse correspond à mieux que 5‰ à NOCl (voir tableau I - annexe p. I).

2° - La proportion de NaCl du résidu final (550°C), très faible

pour $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaSO}_3\text{Cl}} = \frac{1}{2}$, augmente avec la teneur en nitrite du mélange

initial.

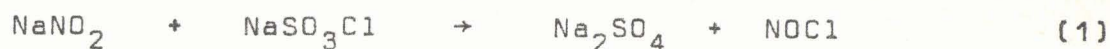
3° - Lorsque ce rapport passe de $\frac{1}{2}$ à 1 puis à $\frac{3}{2}$ on peut piéger,

lorsque la température s'élève au dessus de 250°C, un liquide bleu qui, par vaporisation dans une cellule I.R., donne le spectre de $\text{NO}_2 + \text{NO}$.

4° - On ne retrouve le soufre initial en fin d'essai que si le rapport des réactifs initiaux est de $\frac{3}{2}$. Dans les autres cas, il y a perte par volatilisation (voir tableau I - annexe p. I).

b) Discussion

NO_2^- est un donneur de O^{2-} , SO_3Cl^- un accepteur. La première étape de la réaction ne peut être que :

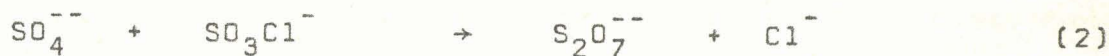


ou éventuellement

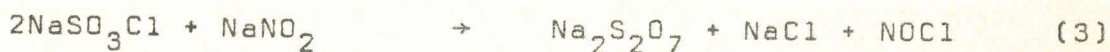


la première étant plus probable que la deuxième.

Puisqu'on atteint 250°C dans un cas comme dans l'autre, elle est suivie de :

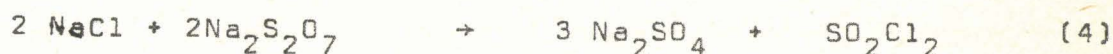


ce qui conduit au schéma global de la première étape



et justifie la première observation.

La 2ème partie de la thermolyse avec un mélange $\frac{1}{2}$ correspond comme allure, exactement à ce que l'on observe pour la réaction

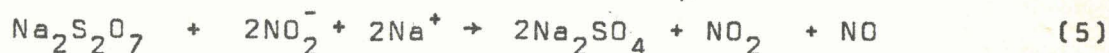


et le résidu solide est du sulfate presque pur.

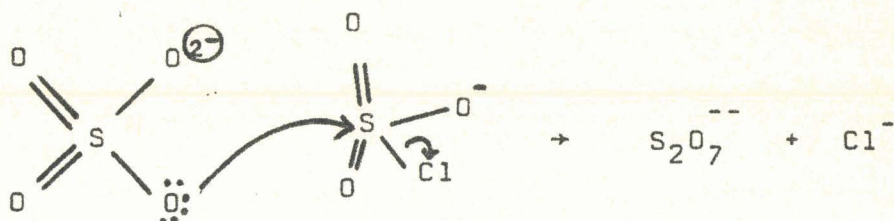
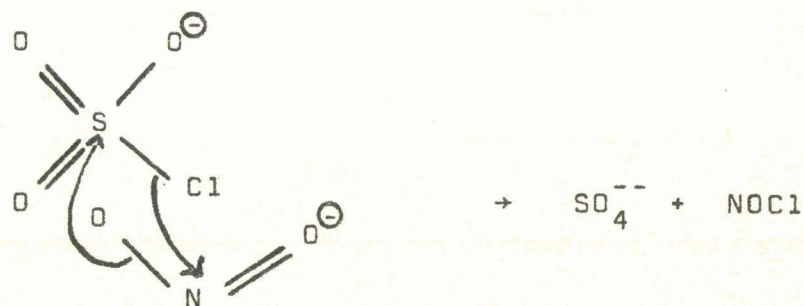
Si le rapport molaire initial devient $> \frac{1}{2}$ on forme N_2O_3 , la

teneur en chlorure du résidu augmente et la perte en soufre devient plus faible pour s'annuler pratiquement si le rapport initial est égal à $\frac{3}{2}$.

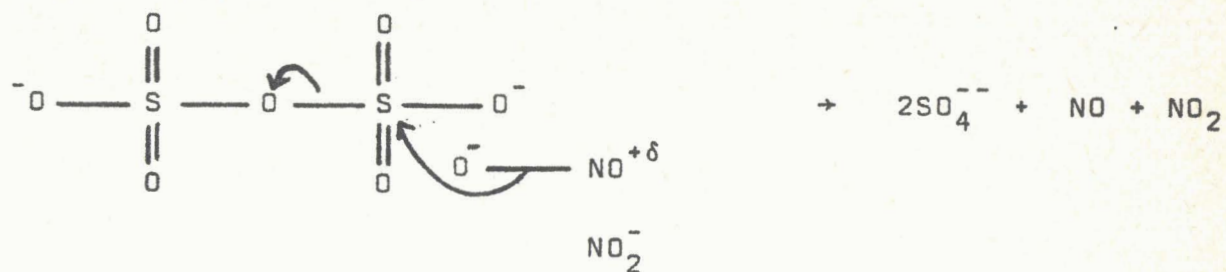
C'est que en plus de la réaction (3) intervient :



Nous avons vérifié que (5) se déroulait avec une vitesse notable dès 270°C alors que (4) débute vers 350°C. Plus le rapport $\frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaSO}_3\text{Cl}}$ se rapproche de $\frac{3}{2}$ et plus la réaction (5) devient prépondérante au détriment de (4) ce qui explique qu'à la limite la perte en soufre devient nulle alors que le chlorure formé selon (3) reste intégralement dans le solide (voir tableau I - annexe p. I).



Excès NO_2^-



9) N_2O_4

a) Résultats expérimentaux

La réaction est effectuée en faisant passer, à température ambiante $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_2$ gaz à travers un lit fixe de NaSO_3Cl dont on peut suivre l'évolution par pesée.

L'absorption du dioxyde d'azote, légèrement exothermique, est visible par la coloration des gaz avant et après passage sur NaSO_3Cl . Pour amener la réaction à son terme il est nécessaire, vers la fin, de chauffer à 70°C . L'opération complète dure quelques heures. La perte de masse coïncide avec une perte de 1 Cl et une fixation de $\frac{1}{4} \text{O}_2$ par NaSO_3Cl et l'on caractérise par IR à la fois NOCl et NO_2Cl dans la phase gaz. Le résidu est du disulfate pur.

La réaction globale est donc :



b) Discussion

Si l'on considère la molécule N_2O_4 , la charge partielle de O est nettement plus faible ($\delta = -0,055$) que celle de O dans SO_3Cl^- ($\delta = -0,255$). Pour que la substitution nucléophile puisse avoir lieu, il est nécessaire que la charge partielle sur O du donneur soit

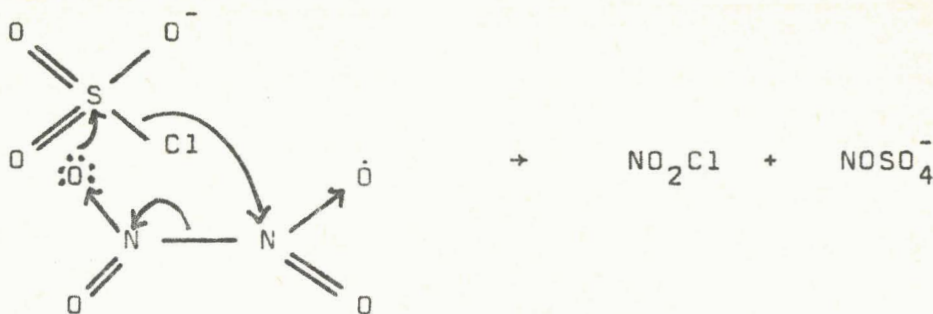
supérieure en valeur absolue à 0,255.

Il faut donc imaginer un transfert de charge par polarisation induite de N_2O_4 qui réagit le plus souvent comme un nitrate de nitrosyle parfois comme un nitrite de nitryle.

Si l'on calcule les charges partielles sur l'azote en admettant une forme entièrement ionisée en $NO_3^- NO^+$ on trouve respectivement - 0,145 et + 0,59 . Si l'on admet la forme entièrement ionisée $NO_2^- NO_2^+$, on a respectivement - 0,245 et + 0,46.

Pour que la réaction acide base $SO_3Cl^- + NO_2^-$ se fasse, il suffit que la charge partielle sur O de NO_2^- soit supérieure en valeur absolue à 0,255. En attribuant à O dans NO_2^- la charge partielle - 0,26 on calcule que le transfert de charge est tel que l'on ait $NO_2^{-\delta}$ $\delta = 0,635$ $NO_2^{+\delta}$ $\delta = 0,635$ ce qui confère à l'azote de $NO_2^{+0,635}$ la charge partielle + 0,34 . En faisant le même calcul pour $NO_3^- NO^+$ on trouve $NO_3^{-0,895}$ $NO^{+0,895}$ avec une charge partielle sur N de $NO^{+0,895} = + 0,54$.

Il semble logique de retenir l'hypothèse qui rend l'azote le moins positif donc :



La deuxième réaction étant :

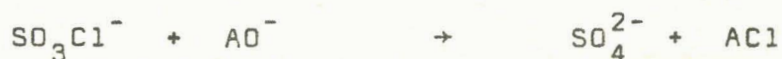


Le fait qu'elle a lieu à température ambiante justifie l'intervention transitoire d'un sulfate mixte NaNOSO_4 .

L'ensemble des réactions évoquées ci-dessus peuvent, malgré leur complication apparente, être expliquées par quelques réactions élémentaires simples.

La première d'entre elles est toujours une substitution nucléophile du chlore par un O^{2-} apporté par le donneur. Dans tous les cas en effet, la charge partielle négative sur l'oxygène du donneur est supérieure (en valeur absolue) à celle de l'oxygène du chlorosulfate, avec NO_2 seulement on est obligé d'admettre une polarisation induite préalable.

On a donc :



Ce schéma s'applique aux autres chlorosulfates connus.

La 2ème réaction est une 2ème substitution avec le donneur SO_4^{--} qui porte sur l'oxygène la charge partielle négative la plus élevée comparativement aux autres donneurs envisagés.



Elle se fait à température d'autant plus basse que le chlorure est plus volatil.

Si après cette étape seuls restent en présence $\text{S}_2\text{O}_7^{--} + \text{Cl}^-$

on observe la réaction classique :



En présence d'un excès du donneur initial, dont l'oxygène est plus négatif que dans $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, on a :



CHAPITRE 3

CARACTERES CHIMIQUES DE $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$

Le chlorodisulfate diffère du chlorosulfate par au moins deux caractères.

Tout d'abord, le soufre y est plus positif et doit être un meilleur accepteur de doublet, d'autre part, l'existence d'un pont S-O-S peut conduire à des réactions de coupure de ce pont.

On peut donc espérer que les réactions acide-base se feront plus facilement c'est-à-dire à température plus basse, donc dans des plages où les réactions parasites n'interviennent pas encore, ce qui est une simplification alors que les réactions de coupure du pont S-O-S peuvent au contraire conduire à des schémas plus compliqués.

REACTIONS DUES AU CARACTERE ACIDE DE $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$

1) H_2O

La réaction avec l'eau est précisément l'une de celles où l'on

observe des réactions parasites secondaires dues à la coupure du pont.

a) *Partie Expérimentale*

En entraînant par un gaz vecteur de la vapeur d'eau sous une pression partielle d'équilibre de 7 mm à travers un lit fixe de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ ($m = 7,2141 \text{ g}$) on observe d'abord une augmentation de masse suivie d'une diminution. Ce n'est qu'au cours de la 2ème phase que l'on peut déceler sans ambiguïté HCl .

Par ailleurs, le solide se "mouille" progressivement donnant naissance à 2 phases que l'on peut séparer par filtration.

Deux essais ont été réalisés, l'un d'une durée de 4 heures, l'autre de 12 heures. Les résultats expérimentaux reportés dans le tableau III-3 montrent que dans le 1er essai on forme du disulfate qui contient la moitié environ du soufre initial. Le disulfate est confirmé par son cliché X.

	Expérience n° 1				Expérience n° 2			
	Initial	liquide	solide	global	Initial	liquide	solide	global
$\text{Cl}^- \cdot 10^3$	10	6,10	0	6,10	10	0,21	0	0,21
$\text{S}^{6+} \cdot 10^3$	20	10,28	9,68	19,96	20	2,56	17,38	19,94
$\text{H}^+ \cdot 10^3$	40	26,24	9,67	35,91	40	5,38	24,77	30,15
$\text{Na}^+ \cdot 10^3$	10	0,36	9,64	10	10	0	10	10

- T A B L E A U III-3 - HYDROLYSE $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$

Le filtrat peut être interprété comme un mélange HSO_3Cl + H_2SO_4 contenant une faible quantité de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ résiduel. HCl ne se dissolvant que très peu dans H_2SO_4 ($5,68 \text{ HSO}_3\text{Cl}$, $3,88 \text{ H}_2\text{SO}_4$).

Dans le 2ème essai on voit que le liquide est de l'acide sulfurique presque pur. Le solide ne peut être interprété que comme un mélange de disulfate et d'hydrogénodisulfate.

La formation de HSO_3Cl implique une coupure du pont S-O-S qui peut expliquer en même temps la rétention de HCl durant la première phase de l'opération. L'augmentation de la teneur relative en H_2SO_4 du liquide dans le 2ème essai est alors une simple conséquence de l'hydrolyse de HSO_3Cl . HSO_3Cl constituant un milieu liquide de constante diélectrique élevée complique sensiblement l'interprétation de la réaction.

Nous avons par conséquent cherché à le neutraliser en cours de réaction en faisant l'hydrolyse sur un mélange $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}/\text{NaCl}$ comprenant $13,85 \cdot 10^{-3} \text{ NaS}_2\text{O}_6\text{Cl} + 18,32 \cdot 10^{-3} \text{ NaCl}$ soit une masse totale de 4,097 g.

Le réacteur est suivi d'absorbants à soude qui fixent HCl formé. L'évaluation de HCl et la pesée du réacteur permettent d'évaluer à tout moment H_2O fixé.

Ces quantités sont reportées sur un graphe en fonction du temps d'hydrolyse qui dure au total une quarantaine d'heures (fig. 12). On remarque que dans une première phase, on libère 1 HCl par OH fixé et ceci jusqu'à un gain de 0,5 OH par $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. A partir de ce moment une brusque rupture de pente sur la courbe relative à HCl indique une élimination de 2 HCl par OH fixé. Cette fixation devient très faible à partir de 0,75 OH^- par $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ approximativement.

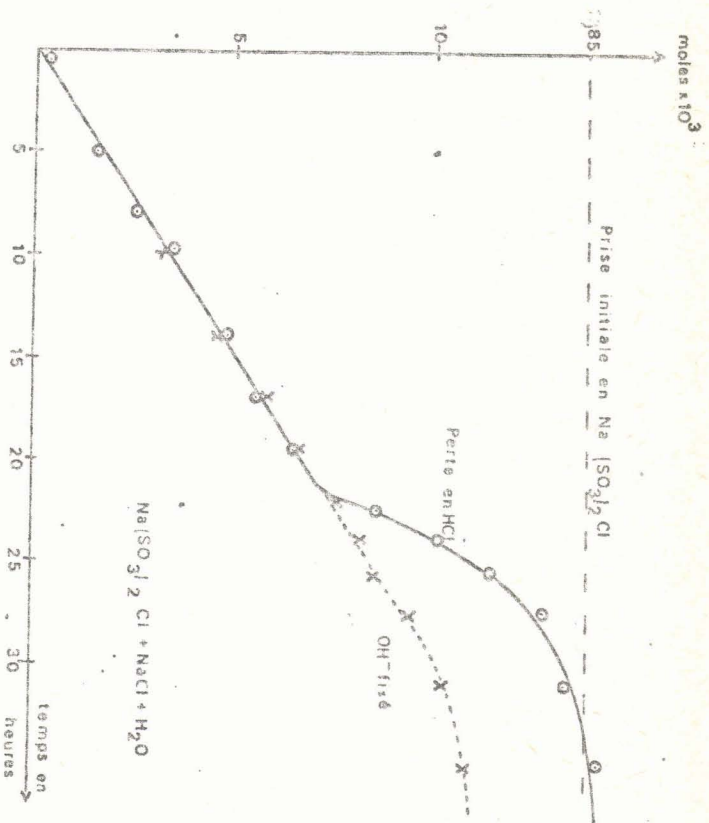


Fig. 12

A la fin de l'essai une séparation du solide est réalisée par l'acétonitrile anhydre. Le cliché de la phase soluble montre qu'elle est constituée de NaSO₃Cl et NaHSO₄ alors que la partie insoluble contient Na₂S₂O₇, NaHSO₄ et NaCl. Le dosage global permet d'établir la répartition suivante pour 3,736 g de résidu .

NaCl	=	4,47.10 ⁻³	NaHSO ₄	=	4,57.10 ⁻³
NaSO ₃ Cl	=	12,33.10 ⁻³	Na ₂ S ₂ O ₇	=	5,40.10 ⁻³

La différenciation quantitative de NaHSO₄ et Na₂S₂O₇ est entachée d'une erreur assez importante car leur détermination ne repose que sur un bilan pondéral.

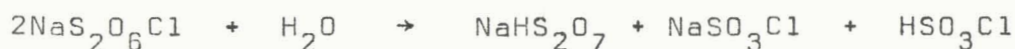
B) Discussion

La première phase de l'hydrolyse indique la fixation de 1 OH⁻ pour 2NaS₂O₆Cl ainsi que la formation de 1 HCl donc en fait de

1 HSO_3Cl ce qui permet d'écrire :



soit



et non



Il faut remarquer d'ailleurs que (1) comme (2) abaissent la charge positive du soufre de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

Si (2) n'a pas été étudié en détail, les quelques essais réalisés montrent que c'est la réaction prépondérante bien que :



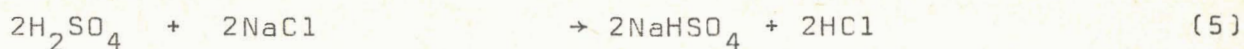
ne puisse être écartée à priori. Mais le mélange restant sec il est exclu que 3 intervienne de façon importante. La somme (1+2) donne :



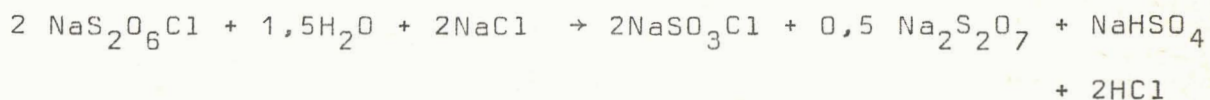
Or, NaHS_2O_7 plus hygroscopique que NaSO_3Cl s'hydrolyse suivant:



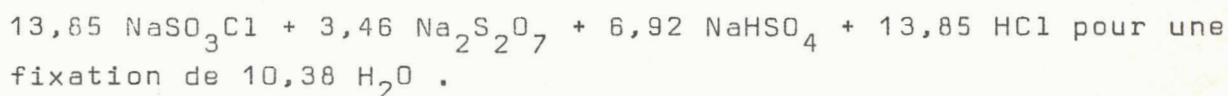
et



soit au total : (1) + (2) + (4) + (5).



ce qui donne pour les conditions de l'essai :

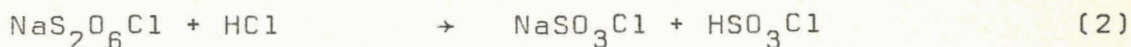


Si l'on tient compte du fait que la fixation totale de OH a été au dernier point de 11,3 et que l'excès $11,3 - 10,38 = 0,92$ a servi à hydrolyser $0,92 \text{NaSO}_3\text{Cl}$, le résidu doit contenir $12,93 \text{NaSO}_3\text{Cl} + 3,46 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7,84 \text{NaHSO}_4$ avec un dégagement de $14,77 \text{HCl}$ le bilan est tout à fait correct compte tenu de la difficulté analytique de distinguer NaHSO_4 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

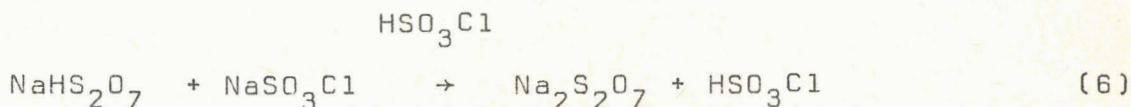
A partir de ces résultats, il nous est possible dorénavant d'expliquer les réactions successives de l'hydrolyse du chlorodisulfate. La première réaction, analogue à celle observée pour le chlorosulfate est :



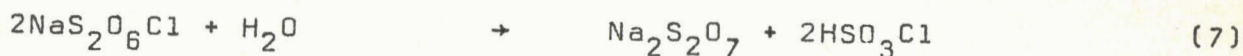
accompagnée de



soit la réaction



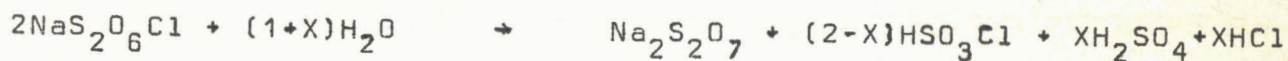
cette réaction ne débute qu'à 70°C pour le mélange des solides. Mais ici nous sommes en présence de HSO_3Cl . Il s'agit donc en fait d'une réaction de l'acide faible HS_2O_7^- sur la base SO_3Cl^- . La somme (1) + (2) + (6) nous donne :



L'hydrolyse de HSO_3Cl suivant :



conduit à

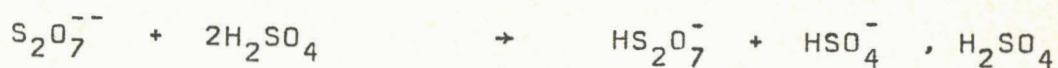


et explique qualitativement les résultats de l'hydrolyse après 4 heures.

Lorsque le temps d'hydrolyse croît X croît, donc la quantité d'acide sulfurique croît au détriment de HSO_3Cl . Or, en agitant une suspension de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dans H_2SO_4 100% on constate la formation presque quantitative de NaHS_2O_7 suivant la réaction acide base



ou mieux



en se référant à l'échelle d'acidité que Fischer a déterminé dans le nitrométhane (37). Ces considérations expliquent les résul-

tats d'une hydrolyse prolongée pendant 12 heures.

2) H₂SO₄

La manipulation est conduite de la même façon que pour NaSO₃Cl. Le chlorodisulfate de sodium se dissout dans H₂SO₄ 100% en donnant une solution visqueuse sursaturée qui précipite au bout d'un temps plus ou moins long. Une cellule I.R. placée en aval et destinée à l'analyse de la phase gaz éventuelle ne révèle à aucun moment la présence de HCl.

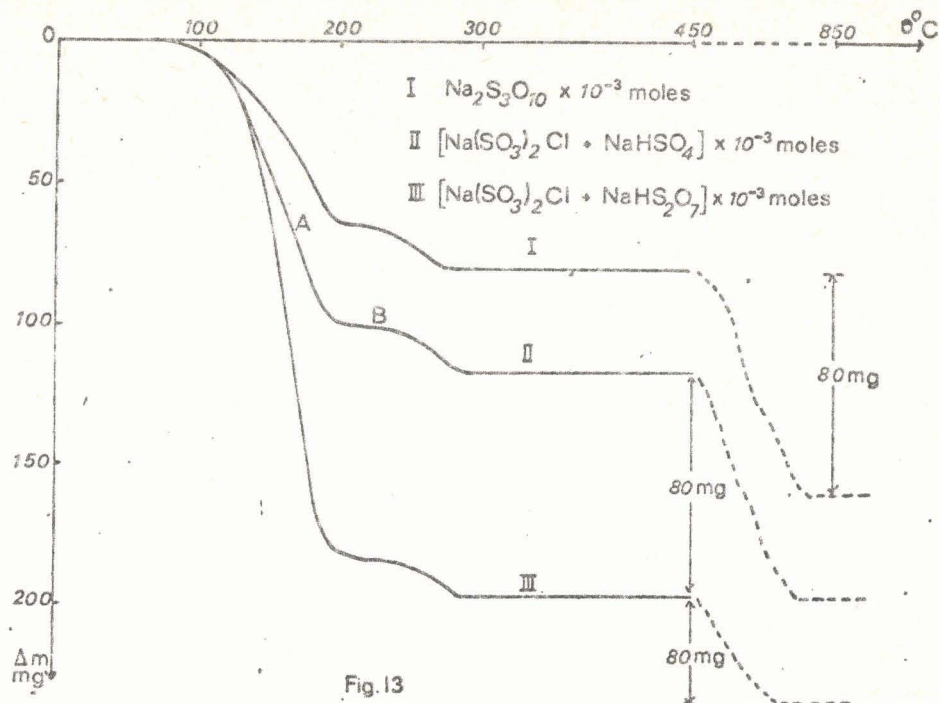
Après précipitation, la filtration suivie de plusieurs lavages avec SO₂ liquide laisse un résidu de NaHS₂O₇ pur avec un spectre X caractéristique reproductible, et un bilan pondéral à 0,5 % près. La réaction peut être considérée comme la meilleure préparation de l'hydrogénédisulfate. Le filtrat s'interprète comme étant un mélange de H₂SO₄ excédentaire, de HSO₃Cl et de NaHS₂O₇ dissous.

On a donc :



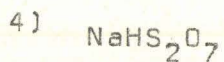
3) NaHSO₄

Un mélange équimoléculaire de NaHSO₄ et NaS₂O₆Cl chauffé commence à perdre du poids vers 80°C en perdant simultanément HCl et SO₃. (fig. 13).

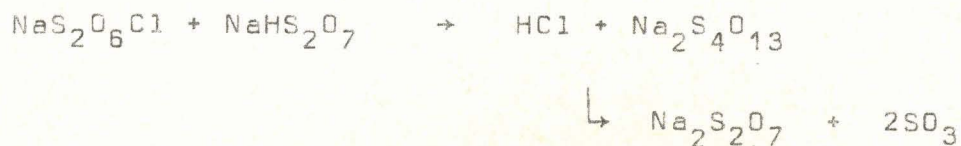


Lorsque le palier de masse est atteint à 260°C le résidu solide est du disulfate pur (tableau II annexe p. II).

L'existence d'un accident intermédiaire sur la courbe suggère la formation transitoire de trisulfate mais qui n'est plus dans son domaine de stabilité de sorte que :



Avec l'hydrogénodisulfate les phénomènes sont sensiblement les mêmes de sorte que l'on peut écrire :



Le calcul des charges partielles montre que les deux réactions font baisser la charge partielle du soufre. Le sulfate et le disulfate jouent bien le rôle de bases de Lewis .

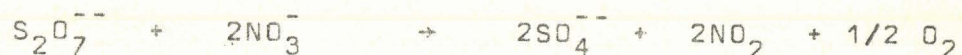
5) NaNO₃

Un mélange équimoléculaire perd du poids dès la température ordinaire pour aboutir à un premier palier entre 240 et 380°C. Il lui correspond un résidu solide de disulfate pur que l'on peut atteindre dès 100° en régime isotherme en prenant soin d'homogénéiser le mélange de temps en temps. (tableau II annexe p. II).

La première perte de masse correspond à 1 mole de NO₂Cl par mole de chlorodisulfate et de nitrate. Le spectre IR de la phase gaz effluente ne caractérise que le chlorure de nitryle à l'exclusion de NOCl ou NO₂. On a donc :



Ceci signifie que NO₂Cl ne réagit pratiquement pas avec NaS₂O₆Cl ce qui peut être dû au fait que Cl est moins négatif dans S₂O₆Cl⁻ que dans SO₃Cl⁻ mais plus vraisemblablement au fait que la réaction se fait à température plus basse qu'avec NaSO₃Cl. Au delà de 380°C le disulfate se transforme en sulfate par perte de SO₃ et bien entendu réagit si le nitrate est en excès (3 pour 1) suivant :



6) NaNO₂

La réaction est ici encore bien plus simple qu'avec NaSO₃Cl parce qu'elle débute dès la température ambiante. Les dosages, carac-

térisations par IR et le bilan pondéral sont en accord avec (tableau II - Annexe p. II).



7) N_2O_4

On observe une absorption exothermique dès la température ambiante. L'augmentation de masse est rapide au début, mais comme la réaction est hétérogène elle n'est terminée qu'après une dizaine d'heures.

Cette augmentation correspond exactement à la différence $\text{NO}_2\text{-Cl}$ soit $46 - 35,5$ mg par millimole (fig. 14).

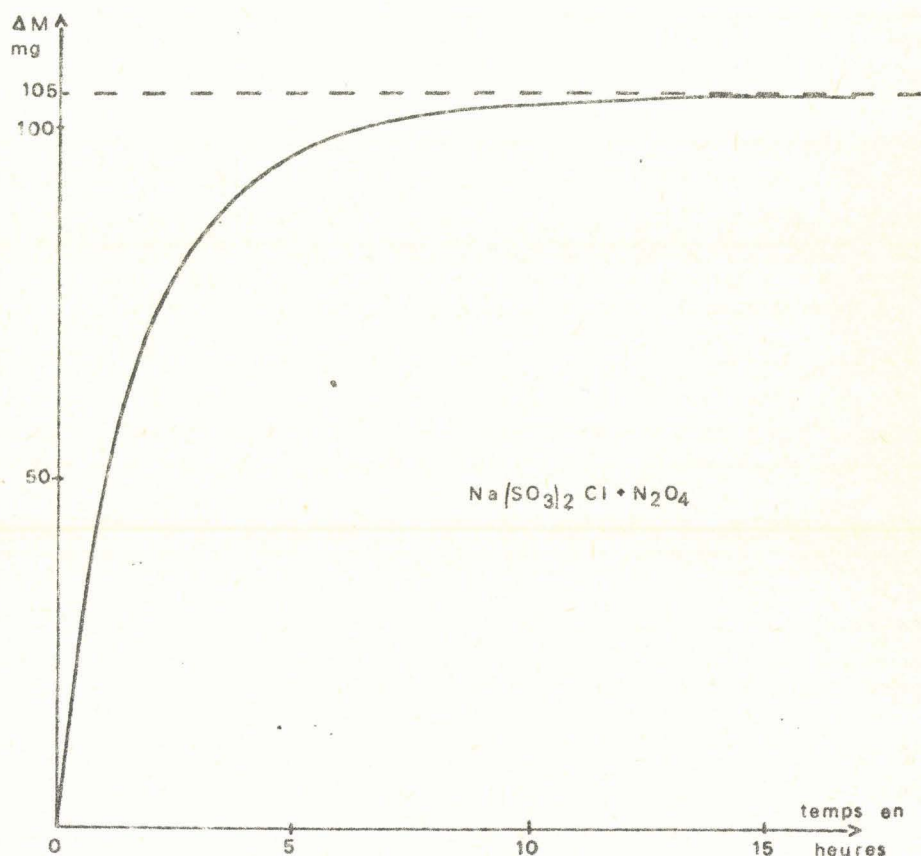


Fig. 14

Le gaz effluent est caractérisé comme étant NO_2Cl et le solide restant a le spectre X de NaNOS_2O_7 même si l'analyse (tableau II - Annexe p. II) révèle un défaut d'azote. Celui-ci est dû à un défaut de la méthode d'hydrolyse où une partie des vapeurs nitreuses échappe à la dissolution.

La réaction :



s'interprète comme la première étape de $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{N}_2\text{O}_4$.

En conclusion, si l'on classe à part l'hydrolyse où le pont S-O-S se trouve coupé par la formation de HCl , les réactions des chlorodisulfates sont plus simples que celles des chlorosulfates et font apparaître comme réaction unique l'équivalent de celle qui constitue la première phase de la réaction des chlorosulfates, la température restant suffisamment basse pour éviter les réactions secondaires.

CHAPITRE 3

REACTIONS DUES AU CARACTERE BASIQUE DE NaSO_3Cl

Les essais sont conduits de deux manières différentes.

. Dans le premier cas, le solide est déposé dans un réacteur portant une plaque de verre fritté dans sa partie inférieure.

Ce réacteur surmonte une ampoule contenant SO_3 obtenu par distillation d'oléum sur P_2O_5 et maintenue à 40° . Un courant d'azote sec entraîne la vapeur saturante à travers le lit de solide maintenu à la température de travail.

L'ensemble est protégé en amont et en aval de l'humidité atmosphérique par des colonnes de P_2O_5 , celle en aval retenant l'excès de SO_3 (fig. 15).

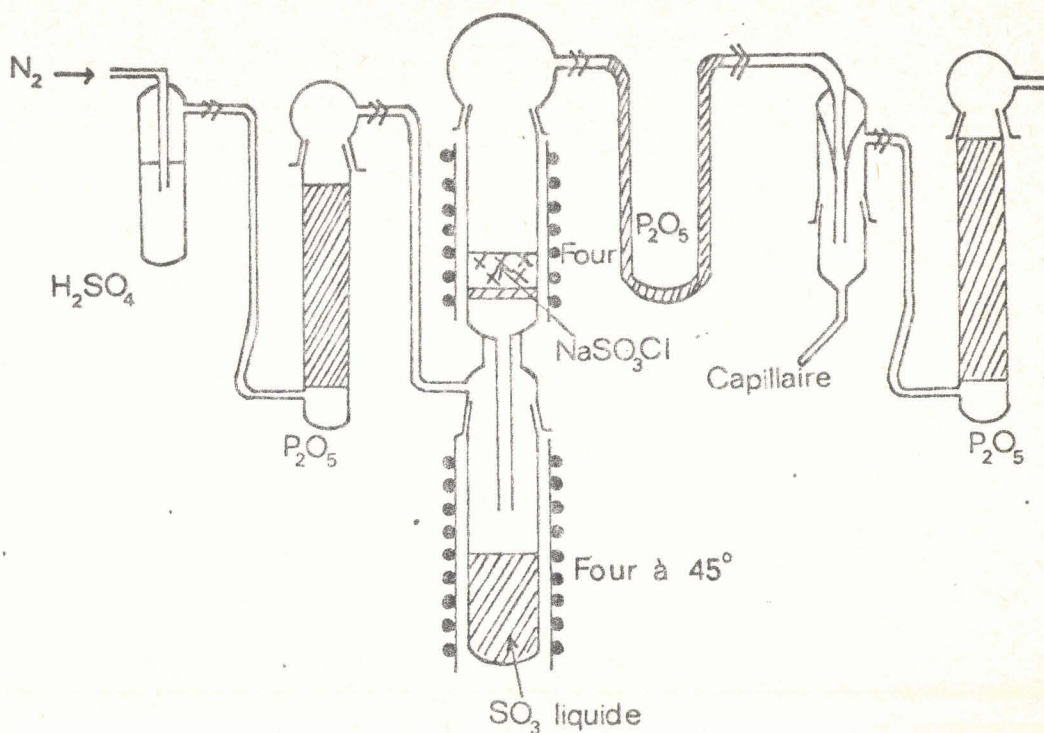


Fig.15

. Dans le 2ème cas, l'essai est fait en ampoule scellée, SO_3 étant généralement en excès, le solide résiduel est toujours lavé avec SO_2 liquide. Le temps de réaction pouvant aller jusqu'à 3 semaines, est prédéterminé approximativement sur un essai à pression atmosphérique par l'absence de l'élément chlore dans la phase volatile en aval du réacteur.

I- ACTION DE SO_3 SUR LE CHLOROSULFATE DE SODIUM à 40°C

A - PASSAGE DE SO_3 GAZ

Dès le début de l'essai, on trouve Cl^- dans la phase volatile. En la piégeant et en l'analysant on y décèle SO_2Cl_2 ou $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, le

seul spectre IR ne permettant pas de les distinguer. Le dosage en raison de l'excès de SO_3 ne permet pas davantage de se prononcer. La distinction entre les deux oxychlorures de soufre, possible par spectrométrie Raman n'a pu être faite ici en raison de l'excès important de SO_3 difficile à éliminer complètement et qui provoque une intense fluorescence.

Après 4 jours, la vapeur en aval est exempte de Cl^- . Après plusieurs lavages par SO_2 liquide on peut caractériser la phase solide comme étant du pentasulfate de sodium pur. Le dosage rapporté à 1 g donne en effet les résultats suivants : (tableau III-4).

	Masse	$\text{Cl}^- \cdot 10^3$	$\text{S}^{6+} \cdot 10^3$	$\text{Na}^+ \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$	Bilan Pondéral
Théor.	1,000g	0	10,83	4,33	17,31	
Exp.	1,000g	0	10,9	4,4	17,30	1,0071g

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

On voit que le rapport H^+/S^{6+} est de 1,587 au lieu de 1,6 théorique pour $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ et que le bilan pondéral est exact à moins de 1%.

La thermolyse de ce résidu indique une perte de masse de 52% entre 65-70° et 265° ce qui correspond à 3 SO_3 et l'on caractérise alors par dosage et cliché X le disulfate. Une seconde perte à partir de 400° correspond à la transformation disulfate-sulfate (perte 17,3%).

B - ESSAI EN AMPOULE SCHELLEE

Le chlorosulfate est introduit dans l'ampoule en boîte sèche. On y ajoute SO₃ liquide au moyen d'une burette graduée dans laquelle on le distille directement. Dans l'essai ci-dessous les masses utilisées sont 3,07g de NaSO₃Cl et 5,65g de SO₃ soit un rapport molaire

$$\frac{\text{SO}_3}{\text{NaSO}_3\text{Cl}} = 3,18 \quad (\text{SO}_3 = 70,62 \cdot 10^{-3} \text{ moles, NaSO}_3\text{Cl} = 22,16 \cdot 10^{-3})$$

Après 18 jours de contact à 40°C le résidu est filtré sur verre fritté puis lavé avec SO₂ liquide à l'abri de l'humidité. Après élimination des dernières traces de SO₂ le solide est dosé, le dosage portant sur S⁶⁺, Cl⁻, Na⁺ et H⁺, le sodium total connu d'après le chlorosulfate initial reste entièrement dans le résidu fixé. Il est de ce fait possible de faire le bilan de tous les éléments à la fois dans le réacteur et dans la phase volatile, ce qui est exprimé dans le tableau suivant - tableau III-5 - .

	masse g	Cl ⁻ · 10 ³ moles	H ⁺ · 10 ³ moles	S ⁶⁺ · 10 ³ moles	Na ⁺ · 10 ³ moles	Bilan Pondéral.
mélange initial	8,72	22,16	185,56	92,78	22,16	
Résidu Solide	5,16	0	88,77	55,48	22,16	5,126
écart volatil	3,56	22,16	96,79	37,30	0	

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

Dans le solide le rapport S⁶⁺/Na⁺ = 2,504 et H⁺/S⁶⁺ = 1,6 ce qui

indique la formation de pentasulfate, attestée par ailleurs par son mode de décomposition thermique et le bilan pondéral exact à moins de 1%.

En évaluant le chlore de la phase volatile, en chlorure de sulfuryle ou chlorure de disulfuryle, on obtient $11,08 \text{ SO}_2\text{Cl}_2 + 26,22 \text{ SO}_3$ ou $11,08 \text{ S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + 15,14 \text{ SO}_3 = 3,593 \text{ g}$ respectivement. Si l'on rapporte ces résultats à 2 moles de NaSO_3Cl le résultat s'interprète comme suit :



ou



Sur un autre essai fait dans des conditions similaires mais avec un défaut de SO_3 on caractérise par spectroscopie Raman de la phase volatile, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. C'est donc la 2ème équation qu'il convient de retenir.

II- ACTION DE SO_3 SUR LE CHLOROSULFATE DE Na à 140°

L'essai a été fait uniquement sur pastille de verre fritté, le réacteur étant maintenu à 140° . On peut considérer que la phase volatile effluente ne contient plus de Cl^- après 1 jour. La réaction est nettement plus rapide. Dans ce cas le résidu solide est du disulfate pur caractérisé par dosage et cliché X. En raison de la rapidité de la réaction il nous a été possible de retenir SO_3 en excès sur une colonne de P_2O_5 au début de la manipulation, ce qui a permis d'identifier la partie non retenue comme étant SO_2Cl_2 par spectroscopie Raman.

On a donc :



III - ACTION DE SO_3 SUR LE CHLORURE DE SODIUM À 40°

L'essai a été fait en ampoule scellée. Après 8 jours de contact le résidu est filtré et le solide restant lavé avec SO_2 liquide puis dosé ; là encore tout le sodium initial se retrouve dans le résidu fixé ce qui permet de faire le bilan suivant en partant de 4,44 g de NaCl ($75,89 \cdot 10^{-3}$ moles) et 17,853 g SO_3 soit $223 \cdot 10^{-3}$ moles. (tableau III-6)

	Masse g	$\text{Cl}^-, 10^3$	$\text{H}^+, 10^3$	$\text{S}^{6+}, 10^3$	$\text{Na}^+, 10^3$
Mélange Initial	22,293	75,89	446	223	75,89
Solide Résiduel total	15,489	11,77	255,1	160,3	75,89
Ecart volatil	6,804	64,12	190,9	62,7	0

- T A B L E A U III-6 -

Le résidu solide est un mélange de $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ ($32,06 \cdot 10^{-3}$) et de NaCl n'ayant pas réagi ($11,77 \cdot 10^{-3}$) ou de $\text{Na}(\text{SO}_3)_n\text{Cl}$, $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ et $\text{Na}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ avec $n < 5$. C'est bien en raison de la formation de polysulfates et de chloropolysulfates que la synthèse directe est impropre à la préparation du chlorosulfate pur sans opération supplémentaire.

Si l'on évalue le chlore de la phase volatile en SO_2Cl_2 , celle-ci est composée de $32,06 \cdot 10^{-3} \text{SO}_2\text{Cl}_2$ et $30,63 \text{SO}_3$. En fait un tel excès ne s'expliquerait pas en présence d'un excès de NaCl ou d'un polysulfate de degré inférieur à 5. La phase volatile est donc en fait constituée de $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ de sorte que la réaction s'écrit :

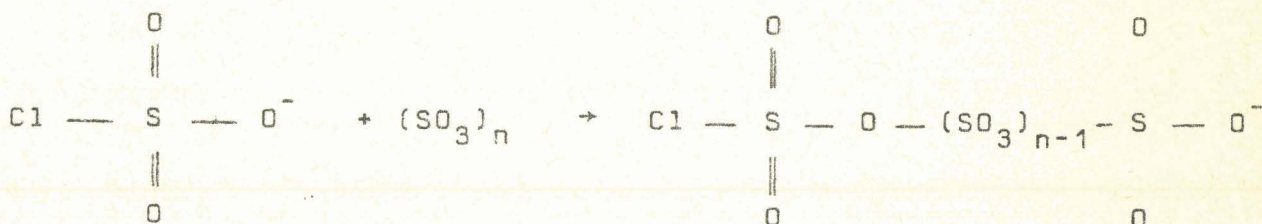


En faisant le calcul d'après cette équation on devrait former $31,85 \text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ contre $32,06$ effectifs.

IV - DISCUSSION

Riesel (38) ayant proposé un schéma de formation des polysulfates à partir des halogénopolysulfates, nous essayons d'en expliquer les mécanismes.

Dans tous les essais, la première étape est une réaction acide-base de Lewis entre SO_3 et SO_3Cl^- .

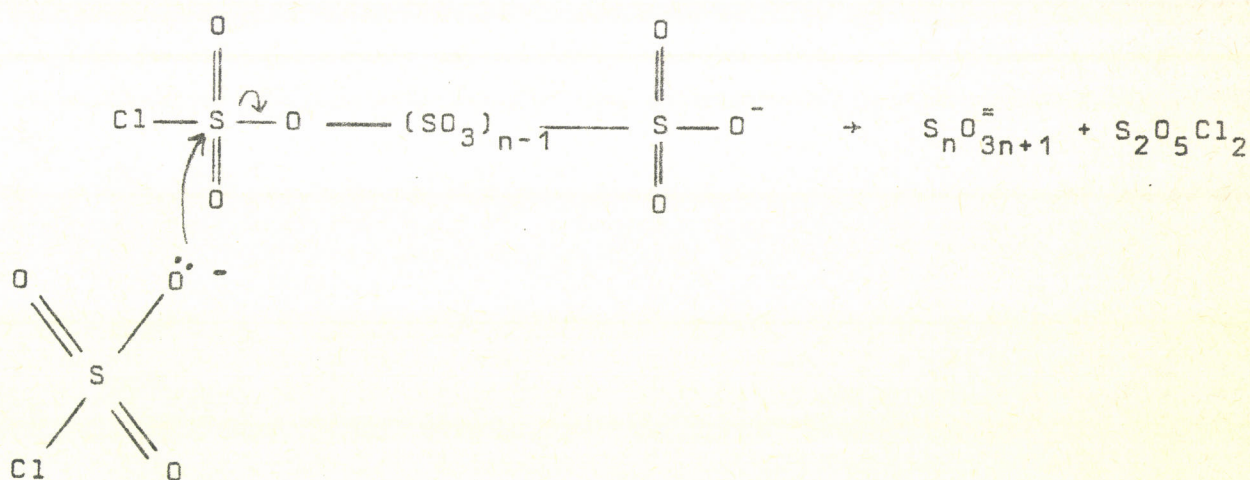


Cette étape est rapide. Le chloropolysulfate formé est celui qui est stable à la température et sous la pression de SO_3 de l'essai. Dans les chloropolysulfates la charge partielle positive du soufre augmente avec le degré de condensation. Son évaluation par

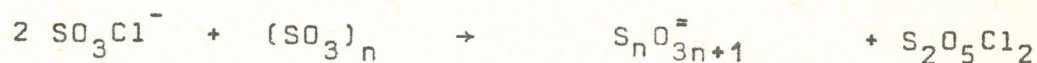
la méthode de Sanderson donne par exemple + 0,12 pour $S_3O_9Cl^-$, +0,07 pour $S_2O_6Cl^-$ et - 0,03 pour SO_3Cl^- .

Comme la charge positive du soufre augmente avec le degré de condensation, SO_3Cl^- sera donneur par son extrémité négative pour le soufre du chloropolysulfate et, bien que la méthode de Sanderson ne donne que la charge moyenne des atomes, on peut penser que le soufre voisin du chlore est plus positif que les autres.

Par induction il y a un transfert électronique vers les voisins puis nécessairement coupure.



Le polysulfate formé peut éventuellement fixer SO_3 en donnant celui qui est le plus stable à la température et à la pression de SO_3 de l'essai. On a donc :



Dans la réaction avec le chlorure à basse température le pre-

mière étape rapide est toujours la formation de chlorosulfate puis de chloropolysulfate de sorte que l'on a :



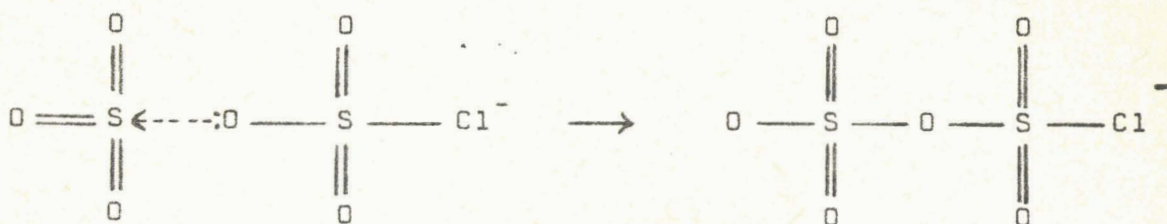
soit

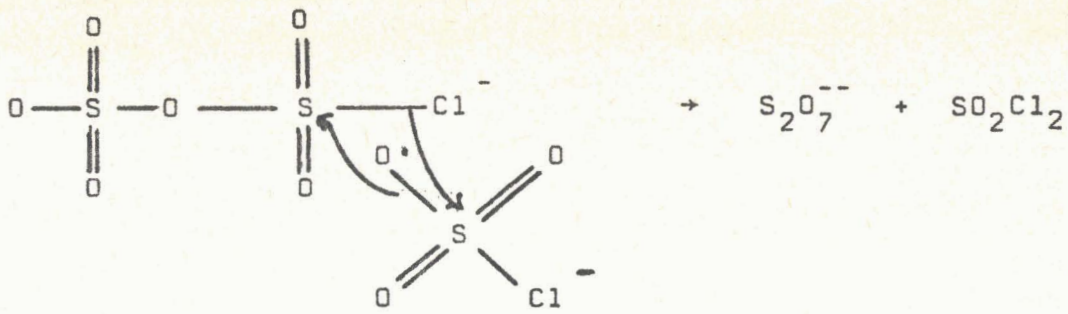


Lorsqu'on élève la température suffisamment la chaîne de chloropolysulfate est nécessairement plus courte. Ainsi à 140°C dans une atmosphère de SO₃ on ne peut imaginer que l'on dépasse le stade chlorodisulfate.

Un calcul des longueurs de liaison par le calcul approché de Sanderson montre que plus la condensation est faible plus la liaison S-Cl est longue. Elle s'allonge encore si l'on admet que par réaction acide-base S₂O₆Cl⁻ + SO₃Cl⁻, on obtient l'espèce transitoire S₃O₉Cl₂²⁻.

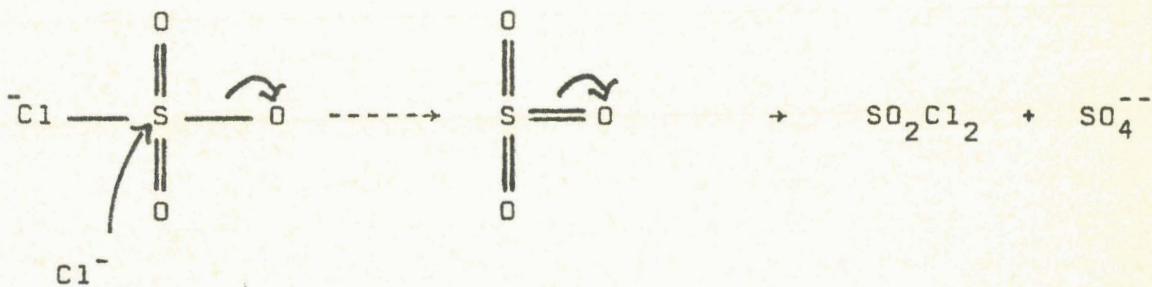
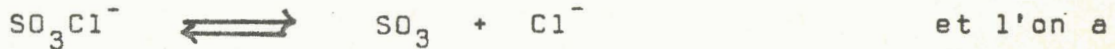
Enfin la fragilisation par élévation de température de la liaison S - Cl que nous avons pu prouver dans le cas de SO₃Cl⁻ doit intervenir aussi dans le cas présent de sorte que les étapes successives peuvent être représentées par :



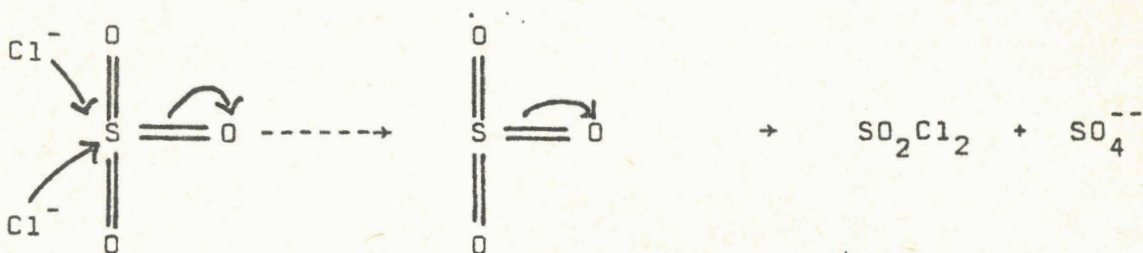


Enfin, lorsque l'on opère à des températures où le chlorosulfate lui-même n'est plus stable en particulier si SO_3 réagit sur NaCl à température élevée on ne peut plus invoquer sa formation si ce n'est à titre transitoire.

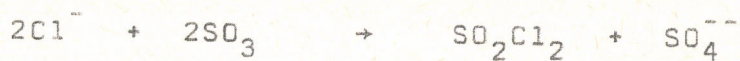
Dans ce cas, comme nous l'avons vu lors de la pyrolyse des chlorosulfates :



ou



soit



Si la température est telle que le disulfate soit stable on obtient en fait :



Finalement, le caractère basique de SO_3Cl^- complique considérablement les réactions où, pour une raison ou une autre, intervient un accepteur très fort, en particulier SO_3 . C'est ce qui explique à posteriori la difficulté d'obtention de SO_3Cl^- par la réaction la plus simple - théoriquement - : $\text{SO}_3 + \text{Cl}^-$ et aussi la difficulté d'interprétation correcte de la décomposition thermique. L'étude conductimétrique qui suit se heurte aux mêmes complications.

000000

4

CHAPITRE 4

ETUDES PHYSICOCHEMIQUES

- INTRODUCTION -

La synthèse du chlorosulfate et du chlorodisulfate de sodium étant toujours perturbée par des réactions parasites dues à SO_3Cl^- donneur, une étude conductimétrique et non plus seulement analytique de la synthèse nous a paru utile.

Par ailleurs, nous avons examiné quelques propriétés des solutions de NaSO_3Cl dans l'acétonitrile. La première partie du chapitre est consacrée à ces deux problèmes.

Dans la 2ème partie nous avons rassemblé quelques données de spectroscopie moléculaire sur le chlorodisulfate.

CHAPITRE 4

ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

A - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DE LA REACTION $\text{NaCl} + \text{SO}_3$ DANS SO_2 LIQUIDE
à -25°C .

I - GENERALITES

L'étude conductimétrique de la réaction $\text{NaCl} + \text{SO}_3$ dans SO_2 liquide se révèle compliquée pour plusieurs raisons .

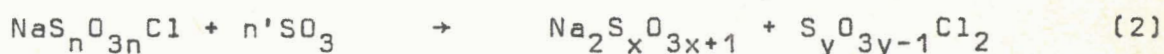
En effet, contrairement au cas de NOCl étudié par De Jaeger (39) le chlorure est ici lui aussi insoluble ce qui fait que tous les équilibres du type :



se présentent (y compris pour $n = 0$ et $n' = 1$) comme des équilibres hétérogènes, faisant donc intervenir les produits de solubilité correspondants et bien entendu les cinétiques de dissolution.

Ce n'est que dans des milieux riches en SO_3 qu'intervient la dissolution totale.

Hormis ce dernier cas, les équilibres sont longs à s'établir. De ce fait les réactions de type



qui compliquent la décomposition thermique, interviennent, quoique lentes, à basse température dans SO_2 , et se superposent, dans la mesure où les réactions de condensation hétérogènes sont lentes, à ces dernières.

C'est probablement en raison de ces réactions parasites que la détermination des produits de solubilité des chloropolysulfates s'est révélée impossible par conductimétrie. En effet, si partant d'une suspension d'un chloropolysulfate dans SO_2 liquide on augmente progressivement le volume du solvant, la conductivité varie de façon continue.

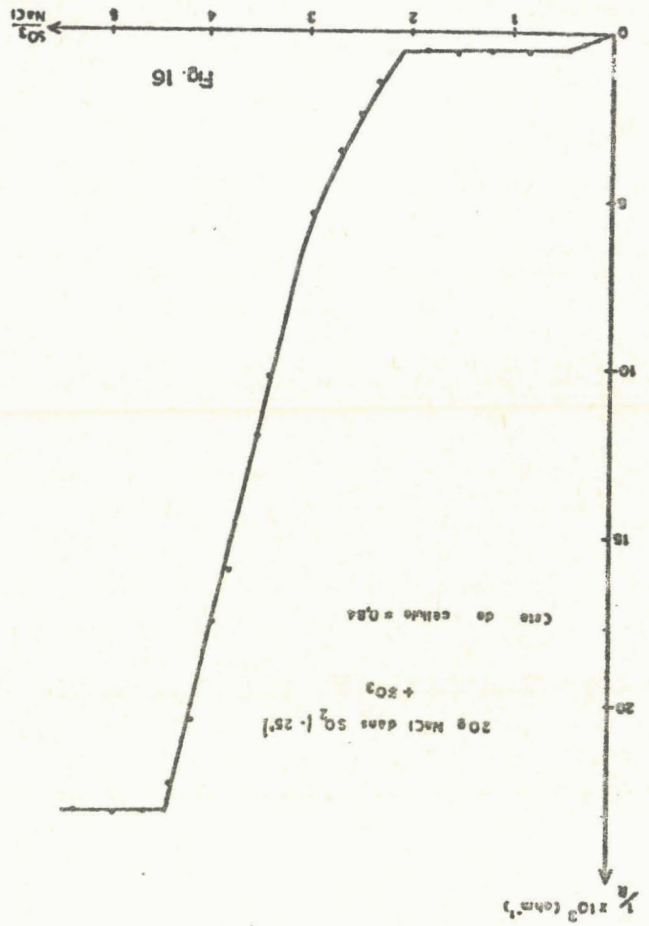
Une telle variation, quoique faible, est même observée dans le cas de NaSO_3Cl . Cependant l'existence d'une cassure franche correspondant à une dissolution nous a permis d'en évaluer au moins approximativement le produit de solubilité (fig. II - Annexe p.IV), soit $P_{s1} = 0,8 \cdot 10^{-5}$. Un essai de dosage de la phase dissoute en agitant un mélange de 0,062 mole NaSO_3Cl + 0,279 mole $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ dans 200 cc SO_2 donne les valeurs

$$P_{s1} (\text{Na}^+)(\text{SO}_3\text{Cl}^-) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ et } P_{s2} (\text{Na}^+)(\text{SO}_6\text{Cl}^-) = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

On se trouve donc confronté à un problème extrêmement ardu d'interprétation puisqu'en fait on n'est pas maître du facteur temps. L'approche que nous avons pu en esquisser demeure donc empirique malgré des essais aussi divers que nombreux. Rappelons enfin qu'en plus des difficultés signalées plus haut, l'hygroscopicité des réactifs ne facilite pas le travail.

II - ALLURE DES COURBES CONDUCTIMÉTRIQUES ET DISCUSSION

Pour des suspensions de NaCl contenant entre $3 \cdot 10^{-2}$ et $50 \cdot 10^{-2}$ moles de chlorure pour 200 cc de SO_2 les courbes conductimétriques ont sensiblement la même allure (fig. 16).



Dès les premières additions de SO_3 la conductance croît puis décroît pour se fixer après quelques temps à une valeur sensiblement constante voisine de $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. Il en est ainsi jusqu'à ce que l'on atteigne le rapport $\text{SO}_3/\text{NaCl} = 2$ marqué par une cassure franche.

Le temps moyen nécessaire pour avoir une valeur stable de la conductance est de l'ordre de 30 minutes par point. Il est d'autant plus grand que la masse de chlorure initiale est plus forte. L'évolution de la conductance en fonction du temps montre qu'il se forme d'abord une espèce plus conductrice qui ne peut être qu'une espèce plus condensée, à moins qu'il ne s'agisse en fait d'une solubilité plus grande du chlorodisulfate formé dans un milieu initialement plus concentré en SO_3 .

Il est possible d'isoler au point où $\text{SO}_3/\text{NaCl} = 2$ ou un peu au dessus, le chlorodisulfate pur. Il est obtenu après filtration et lavage, à condition de ne pas prolonger le séjour du solide dans le liquide. On trouvera en annexe quelques exemples de dosage du chlorodisulfate ainsi obtenu (tableau III - Annexe p. V).

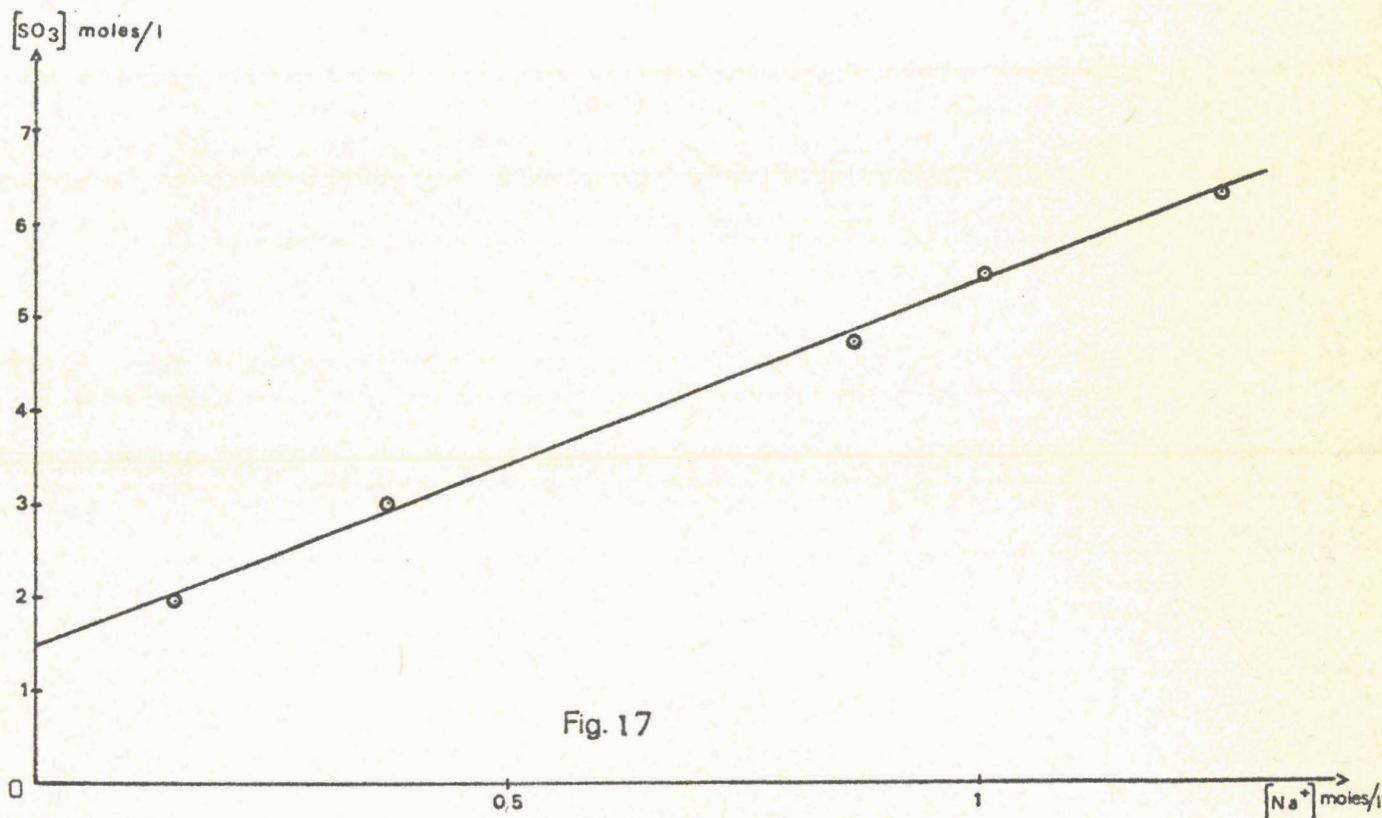
Lorsqu'on poursuit l'addition de SO_3 au delà de ce point on constate que la conductance croît, assez lentement d'abord puis plus rapidement traduisant la solubilisation progressive d'une espèce conductrice pour atteindre en fin de compte un palier à la suite d'une cassure plus ou moins franche. La dissolution totale intervient généralement un peu avant cette cassure. On peut considérer, SO_3 ayant une conductance très faible, que cette cassure correspond à la fin de réaction.

Le rapport SO_3/NaCl en ce point varie fortement avec la masse initiale de chlorure passant de 13 ($3,2 \cdot 10^{-2} \text{ NaCl} / 200 \text{ cc}$) à 5 ($34 \cdot 10^{-2} \text{ NaCl} / 200 \text{ cc}$).

Nous n'avons pu cru devoir attribuer les cassures correspondantes à la formation de composés définis correspondant à ces stoechiométries, car la formation d'espèces plus condensées en milieu plus dilué nous semblait anormale. D'autre part, le liquide après dissolution totale ou celui séparé du solide avant dissolution, contient toujours, un large excès de SO_3 qui s'évapore avec SO_2 .

Nous avons alors porté la concentration de SO_3 en fonction de la concentration en Na^+ au point de cassure et obtenu une série de points rigoureusement alignés d'ordonnée à l'origine 1,4 SO_3 / litre et de pente 4. (fig. 17).

Ceci nous a incité à penser que l'espèce qui se formait était $\text{NaS}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$ - qu'il nous a été possible d'isoler - et que le solvant était non pas SO_2 pur (en effet $\text{NaS}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$ isolé ne s'y dissout pas) mais SO_2 contenant 1,4 SO_3 par litre.

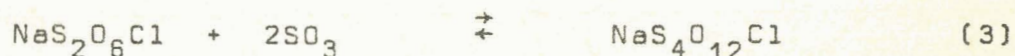


Nous avons pu confirmer qu'il se formait une espèce plus condensée que $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ par une autre méthode. En effet, De Jaeger (39) a montré qu'en ajoutant NOCl à une solution de SO_3 on formait instantanément NOSO_3Cl insoluble suivant



la fin de la réaction étant détectée et par conductimétrie et par l'apparition instantanée de la coloration brun rouge due à l'excès de NOCl . Ce dosage a été réalisé en ajoutant NOCl à $\text{NaS}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$ préalablement isolé et mis en suspension dans SO_2 . En déduisant SO_3 libre ainsi dosé il reste 2,3 SO_3 pour 1 NaCl . On ne peut attribuer de signification quantitative (stoechiométrique) à ce résultat puisque l'addition de NOCl déplace vraisemblablement les équilibres en consommant SO_3 . Ce déplacement est suffisamment faible dans le temps pour que le degré de condensation reste supérieure à 2.

Il montre de plus que l'équilibre :



est peu déplacé vers la droite ce qui explique qu'il faut utiliser un excès de SO_3 pour arriver à préparer le tétrachlorosulfate.

Ne pouvant caractériser de façon indiscutable le chloropoly-sulfate de degré le plus élevé par conductimétrie nous avons essayé de l'isoler. Pour ce faire on ajoute SO_3 à la suspension de NaCl jusqu'à atteindre le palier de conductance puis la phase volatile est évaporée sous courant d'azote sec. On obtient dans ce cas un solide paraissant humide et qui "sèche" progressivement en perdant SO_3 .

Le tableau suivant donne quelques résultats analytiques. (tableau IV-I)

NaCl moles/ 200 cc	SO ₃ moles ajouté	SO ₃ ----- NaCl	Dosage, après évaporation de la phase volatile, de 1 g de résidu.						
			Cl ⁻ . 10 ³		S ⁶⁺ . 10 ³		H ⁺ . 10 ³		Bilan pondéral
			Calc. [*]	trouv.	Calc. [*]	trouv.	Calc. [*]	trouv.	
0,0855	0,378	4,42	2,64	2,7	10,56	10,61	21,13	20,8	1,021 g
0,0855	0,480	5,61	2,64	2,54	10,56	10,71	21,13	21,15	0,961 g
0,0433	0,261	6,03	2,64	2,64	10,56	10,64	21,13	20,7	0,999 g

* pour NaS₄O₁₂Cl

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

Il est possible qu'il existe un chlorotrisulfate, mais nous n'avons jamais pu l'isoler. Pour obtenir NaS₄O₁₂Cl pur il est nécessaire d'éliminer le solvant et l'excès de SO₃ aussi rapidement que possible et à la température la plus basse possible. Sinon on observe une transformation partielle ou totale si le temps est suffisant en Na₂S₅O₁₆ et en chlorure de polysulfuryle. Ainsi, lors d'un essai fait avec 0,512 mole NaCl et 2,83 mole SO₃ dans 200 cc SO₂ on évapore le solvant mais sans éliminer la totalité de SO₃. Le produit récupéré "mouillé" contient environ 5 SO₃ par NaCl. Ce produit est stocké à température ordinaire pendant une dizaine de jours puis remis en suspension dans SO₂ filtré et lavé.

Le résidu solide est alors du pentasulfate pur et le filtrat, après élimination de SO₂ est un liquide très peu volatil ayant les caractéristiques d'un chlorure de polysulfuryle (tableau IV - annexe p. V).

Un produit analogue (5,52 SO₃ pour 1 NaCl) est soumis tout de suite après sa récupération à un vide dynamique de 18 mm à 20°C

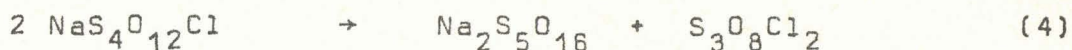
et pesé à intervalle régulier, jusqu'à constance de poids. L'opération dure 6 heures. Le résidu où le chlore est en défaut par rapport au sodium correspond à un mélange de $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ (0,054) + $\text{NaS}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$ (0,783) + $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ (0,11) pour 1 Na (tableau V-A - Annexe p. VI).

L'analyse de la phase volatile obtenue par différence (tableau V-A - Annexe p. VI) peut s'interpréter par une perte de $\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$ et $(0,783 \cdot 1,2 + 0,11 \cdot 3,2) \text{SO}_3$ pour 1 Na.

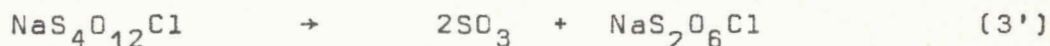
Enfin, le chlorotétrarsulfate pur mis en suspension à -25°C dans SO_2 et agité pendant 20 heures, filtré et lavé, donne les résultats analytiques, phase solide et filtrat consignés dans le tableau V-B annexe p. VI.

Le filtrat se présente comme un liquide légèrement coloré en brun très peu volatil qui s'hydrolyse comme le chlorure de sulfuryle. Nous avons tenté d'en faire le spectre Raman mais la fluorescence intense empêche son exploitation.

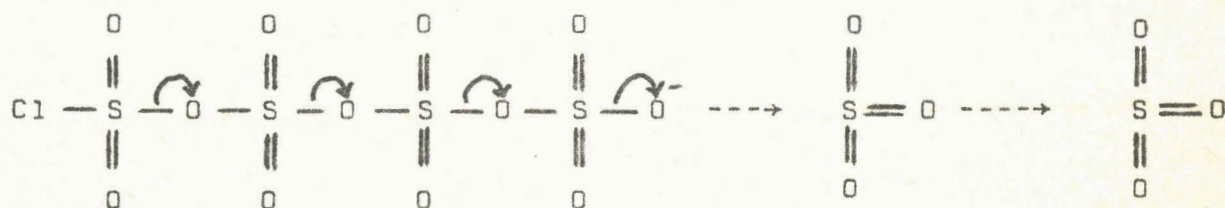
Comme ce liquide est pratiquement exempt de sodium, il ne peut être envisagé que comme un chlorure de polysulfuryle ou un mélange SO_3 - chlorure de polysulfuryle - comme il fume peu à l'air nous avons retenu la première hypothèse, l'analyse permettant de le considérer comme un chlorure de trisulfuryle $\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$. L'excès très net de sodium par rapport au chlore dans le résidu solide ne peut s'interpréter que par la formation d'un polysulfate. Ce polysulfate correspond, à la précision du dosage près, à la quantité de $\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$ formé (1 pour 1,077). Le reste est du chlorotétrarsulfate n'ayant pas réagi. L'équation qui semble le mieux rendre compte des phénomènes est



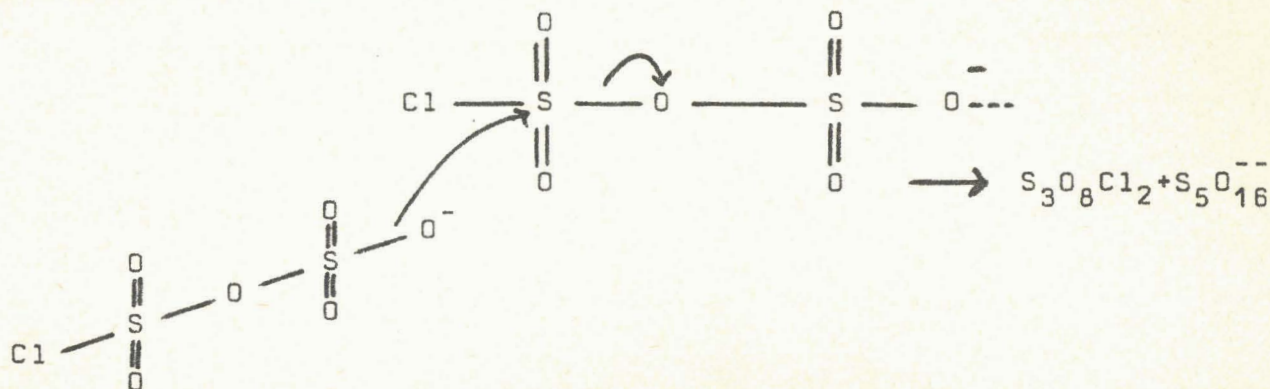
Le chlorotétrarasulfate étant stable en l'absence de SO_3 cette transformation montre que $\text{NaS}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$ est fortement dissocié dans SO_2 suivant :



ce qui apparait dans les essais conductimétriques puisque pour arriver au terme de la réaction un excès de SO_3 est toujours nécessaire. L'interprétation de cette réaction pourrait être la suivante : SO_3 joue le rôle d'acide par rapport à $\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Cl}^-$ mais ce dernier est un donneur très faible (δ sur O = - 0,12) et si une condensation se fait elle ne peut donner lieu qu'à un composé très labile. Par induction cependant les soufre voisins du chlore deviennent plus positifs

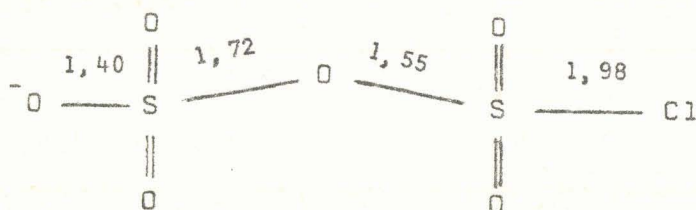


pouvant jouer le rôle d'accepteur vis à vis de $\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Cl}^-$ et surtout de $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$.

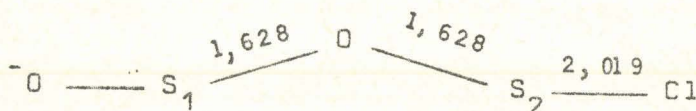


Il est donc établi que la seule espèce isolable plus condensée que le chlorodisulfate est le chlorotétrasulfate, mais qu'en présence soit de SO_3 en excès, soit de SO_3 résultant de sa dissociation dans SO_2 on forme à la longue du pentasulfate et un chlorure de polysulfuryle qui est probablement $\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$.

Une confirmation semi-quantitative de ce point de vue peut être déduite de l'étude menée par BANISTER (40) sur le chlorodisulfate de thiodithiazyle, $(\text{S}_6\text{N}_4)^{2+} (\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-)_2$. Cet auteur détermine en effet par l'étude cristallographique les longueurs de liaison dans $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ et donne les résultats suivants :



La méthode globale de Sanderson, basée sur l'égalisation des électronégativités (valeur 4,42) pour $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ donne :



Elle admet que les charges sont les mêmes sur tous les atomes de même nature.

Partant de la formule $d_{A-B} = \frac{\sqrt[3]{r_1^3} (A) + \sqrt[3]{r_1^3} (B)}{\sqrt[3]{S_r}}$

où S_r est le rapport de stabilité de la combinaison AB, nous avons fait le calcul en sens inverse. Partant des valeurs déterminées par Banister (40) compte tenu des facteurs correctifs empiriques de Sanderson nous avons recalculé S_r pour $S_2O_6Cl^-$. Les valeurs trouvées bien que non identiques, montrent que l'électronégativité de l'ion $S_2O_6Cl^-$ est plus élevée que celle obtenue précédemment. Ce résultat implique que la charge partielle de S_2 est plus élevée que celle de S_1 . Le calcul fait à partir de la valeur de S_r la plus faible donne + 0,135 pour S_2 et - 0,09 pour S_1 . Cette dissymétrie doit encore s'accroître lorsque la chaîne s'allonge et peut justifier le mécanisme invoqué.

Quant aux essais faits pour corroborer le fait que $S_4O_{12}Cl^-$ se dissout non pas dans SO_2 mais dans un solvant de composition 1,4 SO_3 /litre ceux-ci n'ont été qu'un demi succès.

S'il nous a été possible de suivre par conductimétrie la dilution d'une des solutions limpides (palier de conductance obtenu par addition d'un excès de SO_3 à $NaCl$), si nous avons mis en évidence sur cette nouvelle courbe conductimétrique une brisure correspondant sensiblement à une concentration de 1,3 SO_3 / litre (fig. 18) s'il est indiscutable qu'une faible précipitation de solide a été enregistrée, il nous a par contre été impossible de dissoudre $NaS_4O_{12}Cl$ isolé dans une solution de SO_3 de même composition.

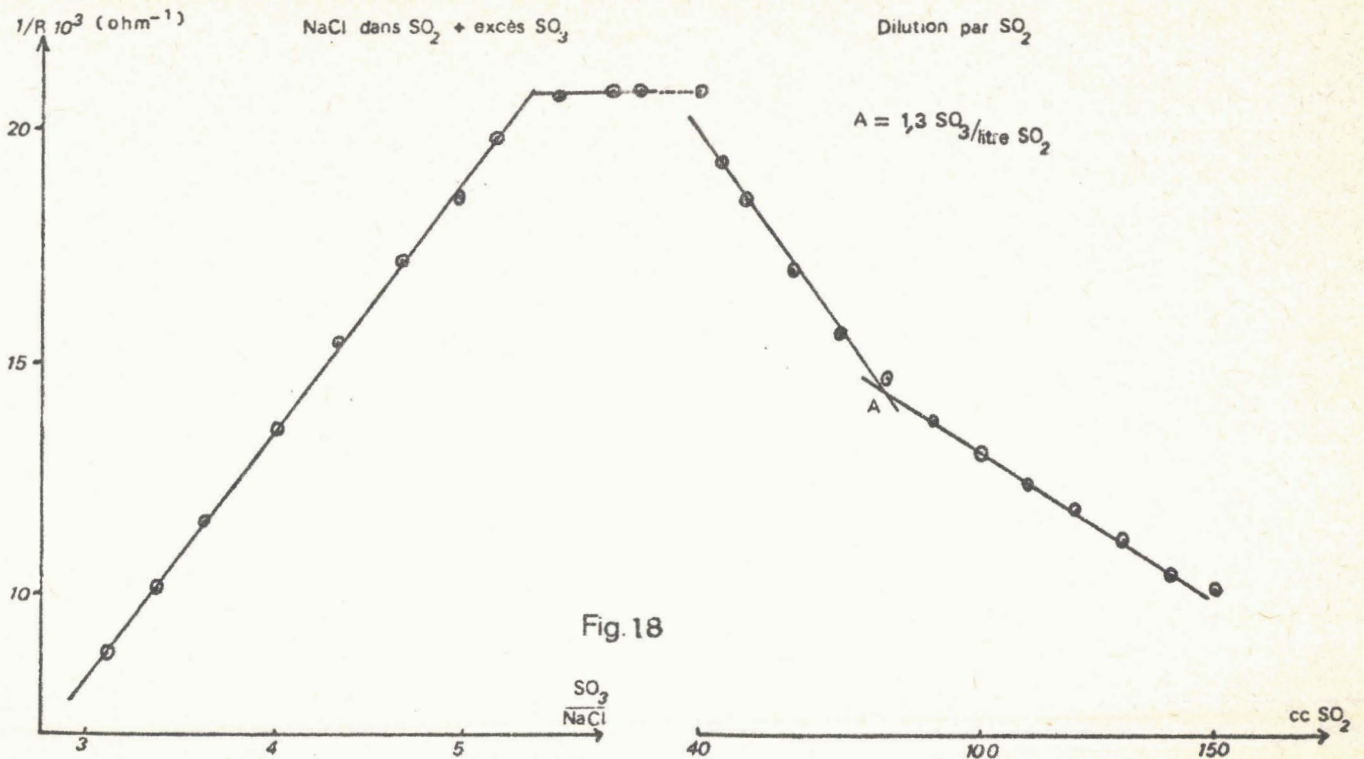
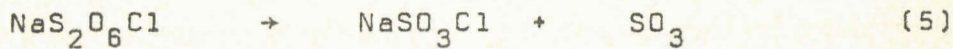


Fig. 18

Ceci nous incite à penser que le tétrachlorosulfate se forme en réalité sous une forme solvatée ce qui est confirmé par la difficulté d'éliminer les dernières traces de SO_2 .

Remarquons enfin que le chlorodisulfate subit aussi, dans SO_2 une dissociation non négligeable suivant :



La dissociation est mise en évidence par la réaction de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ sur NaCl . Les deux étant mis en suspension dans SO_2 en quantité stoechiométrique on obtient après quelques heures d'agitation un solide dans lequel on ne peut plus distinguer les raies de NaCl et qui correspond à NaSO_3Cl pur. Ce pourrait être une autre méthode pour y parvenir mais on peut toujours craindre la formation parasite de polysulfate.

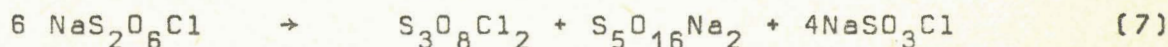
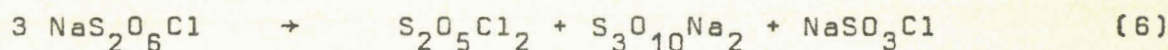
Celle-ci est mise en évidence en agitant une suspension de

$\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ dans SO_2 liquide pendant des temps variant de 25 à 33 heures.

Lorsque $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ est mis en suspension dans SO_2 et agité pendant plusieurs dizaines d'heures, SO_3 provenant de la dissociation donne lieu à la formation de polysulfate et de chlorure de polysulfuryle. Pour des temps comparables le degré d'avancement de la réaction est nettement plus faible que pour le chlorotétrasyulfate ce qui montre indirectement que (5) est moins déplacé vers la droite que (3'). Un exemple de dégradation de ce type est donnée dans le tableau V-C Annexe p. VI).

La quantité de polysulfate du solide est obtenue en faisant la différence Na-Cl et en divisant par 2 soit : $\frac{16,16 - 13,82}{2} = 1,17$.

Le chlorure de polysulfuryle du filtrat est égal à la différence $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{2}$ soit $\frac{3,39 - 1,03}{2} = 1,18$. On voit que ces quantités se correspondent. Le reste du solide est évalué en $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ et NaSO_3Cl en considérant le polysulfate soit comme $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ soit comme $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ d'après



C'est la deuxième hypothèse qui est la plus conforme au résultat expérimental et que nous retenons. Ce qui montre que le mécanisme est du même type que celui proposé par le tétrachlorosulfate.

Ne pouvant atteindre les produits de solubilité par conductimétrie nous avons tenté de les approcher par les dosages. Comme les masses en jeu sont très faibles il est évident que l'on ne peut atteindre que des ordres de grandeur.

Le premier essai qui a été fait portait sur un mélange $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ obtenu en faisant réagir 0,62 mole SO_3 sur 0,341 mole NaCl dans 200 cc en agitant 1 heure et en filtrant. La masse de solide recueillie après évaporation du filtrat est de 0,338 g. Le tableau suivant en donne le dosage :

Cl^- . moles 10^3	S^{6+} . moles 10^3	H^+ . moles 10^3	Na^+ . moles 10^3
1,75	2,57	5,14	1,75

En ramenant à 1 litre on a $4,1 \cdot 10^3 \text{ S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$, $4,65 \cdot 10^{-3} \text{ SO}_3\text{Cl}^-$, $8,75 \cdot 10^{-3} \text{ Na}^+$ soit $(\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-) (\text{Na}^+) = 3,38 \cdot 10^{-5}$ et $(\text{SO}_3\text{Cl}^-) (\text{Na}^+) = 4,06 \cdot 10^{-5}$.

La comparaison de ces valeurs montre pourquoi on forme d'abord $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Le dernier chiffre est assez éloigné de celui obtenu par conductimétrie mais l'ordre de grandeur est respecté.

Un deuxième essai a été réalisé en ajoutant à $3,225 \cdot 10^{-2}$ mo-

les de NaCl , $9,84 \cdot 10^{-2}$ moles de SO_3 dans 200 cc ce qui correspond à un rapport $\text{SO}_3/\text{Cl}^- = 3,05$ et à une masse totale de réactifs de 9,75 g. Après filtration on recueille 6,500 g de solide et après évaporation du solvant du filtrat 1,3416 g de solide.

La différence de masse $9,759 - (6,5 + 1,3416) = 1,9174$ correspond à du SO_3 qui s'est évaporé avec le solvant soit $2,396 \cdot 10^{-2}$ SO_3 . On voit qualitativement qu'en milieu excédentaire en SO_3 la solubilité croît notablement. Les dosages correspondant aux 2 phases sont reportés dans le tableau V-D - Annexe p. VI .

Pour le filtrat on a donc $3,165 \cdot 10^{-3}$ $\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Cl}^-$, $1,285 \cdot 10^{-3}$ $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ et $4,45 \cdot 10^{-3}$ $\text{Na}^+ / 200\text{cc}$.

On en déduit que dans une solution contenant 0,119 SO_3 /litre

$$P_4 = (\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Cl}^-)(\text{Na}^+) = 15,82 \cdot 22,25 \cdot 10^{-6} = 3,51 \cdot 10^{-4}$$

$$P_2 = (\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-)(\text{Na}^+) = 6,42 \cdot 22,25 \cdot 10^{-6} = 1,42 \cdot 10^{-4}$$

En conclusion, cette étude montre que par addition de SO_3 à une suspension de NaCl on forme $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ qui est dissocié en partie en NaSO_3Cl et SO_3 . Un excès de SO_3 par rapport au chlorodisulfate forme par réaction équilibrée :



qui se dissout dans un excès de SO_3 .

D'une façon générale la solubilité des chlorosulfates est exaltée dans une solution de SO_3 . Ces réactions sont concurrencées par

une formation lente de polysulfate et de chlorure de polysulfuryle qui peut expliquer les déboires qu'ont connus tous ceux qui ont essayé de proposer des préparations de chlorosulfates.

B - $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}$

a) Dosage de l'eau

Dans un premier temps, grâce à la solubilité de NaSO_3Cl dans CH_3CN et à l'insolubilité de NaHSO_4 nous avons pu mettre au point un dosage de l'eau dans ce solvant.

En effet, l'hydrolyse de NaSO_3Cl dans CH_3CN , se déroule quantitativement suivant :



Il suffit de suivre cette réaction par conductimétrie pour déterminer la quantité d'eau contenue dans le solvant de NaSO_3Cl .

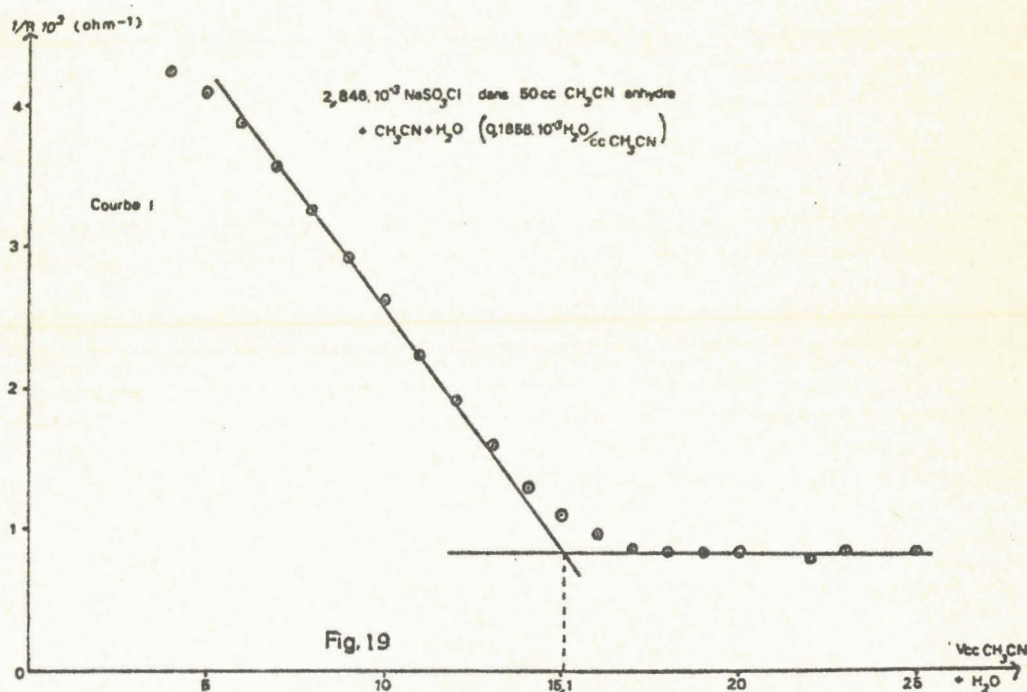
MODE OPERATOIRE

Une quantité déterminée de NaSO_3Cl est introduite en boîte sèche, dans une cellule conductimétrique constituée par un récipient à fond plat permettant une agitation magnétique et muni d'ouvertures rodées pour recevoir burette, électrodes et colonne à P_2O_5 pour l'évacuation des gaz. De même l'acétonitrile à doser, par exemple le solvant commercial, est introduit en boîte sèche en même temps que

le chlorosulfate.

Le réactif titrant est constitué par de l'acétonitrile anhydre additionné d'une quantité faible et parfaitement connue d'eau. Il est introduit à l'aide d'une burette rodée, au sommet de laquelle est placée la réserve de réactif préparé en boîte sèche.

Pour obtenir CH_3CN anhydre on maintient le solvant commercial pendant plusieurs jours sur P_2O_5 . Il est ensuite distillé et conservé sur tamis moléculaire. Plusieurs expériences nous ont montré qu'il était préférable de redistiller à nouveau cet acétonitrile et de l'utiliser aussitôt après cette seconde distillation. Pour avoir un solvant étalon nous répétons une seconde fois l'opération. Cette façon de procéder nous permet de recueillir un solvant ne contenant plus que 15 à 20 p.p.m d' H_2O dosée par la méthode Karl-Fischer, et nous ne commettons pas une grande erreur en négligeant cette proportion d'eau, étant donné la faible quantité de solvant utilisée pour chaque manipulation. D'ailleurs l'essai suivant (fig. 19) en apporte la preuve.



Cet essai est conduit de la façon suivante :

On dissout $2,846 \cdot 10^{-3}$ moles NaSO_3Cl dans 50 cc CH_3CN "anhydre" auquel on rajoute de l'eau de façon à avoir $0,1856 \cdot 10^{-3}$ moles H_2O par cm^3 . L'hydrolyse complète nécessite en théorie 15,33 cc de réactif titrant. La valeur réelle trouvée est 15,1. De toute façon, l'erreur théorique ne peut dépasser 2% ce qui correspond à peu près à l'erreur introduite par l'extrapolation des segments de droite de la courbe conductimétrique (courbes II, III, IV, fig. III - Annexe p. VII).

Les essais suivants ont été réalisés en appliquant le même dosage successivement à un échantillon commercial, au même échantillon séché et distillé et enfin à une fraction traitée comme indiqué ci-dessous (tableau IV-2)

	$\text{NaSO}_3\text{Cl} \cdot 10^3$ dissous dans 25 cc de solvant	Neutralisation per $\text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$		P.P.m $\text{H}_2\text{O}/\text{kg}$ CH_3CN
		Théor.	Prat.	
CH_3CN commercial	1,826	5,10	4,10	330
CH_3CN après 1 distillation	1,457	4,075	3,625	148
CH_3CN 1 dis- tillation + con- servation sur tamis.	1,306	3,65	3,50	51

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

La différence entre la quantité théorique calculée pour un solvant anhydre et la quantité réelle utilisée nous donne la teneur en eau du solvant.

La méthode ne permet pas de concurrencer celle de Karl-Fischer mais elle peut être intéressante pour une série de mesures.

b) Préparation d'autres chlorosulfates

La solubilité de NaSO_3Cl dans CH_3CN nous a permis d'obtenir le chlorosulfate de pyridinium à partir de chlorure de pyridinium soluble dans le même solvant selon :



La fin de réaction est indiquée par une cassure franche sur la courbe conductimétrique (fig. 20) .

En mélangeant des quantités stoechiométriques de HPyCl et NaSO_3Cl en solution dans CH_3CN , il précipite effectivement du chlorure de sodium et la solution recueillie par filtration contient HPySO_3Cl que l'on récupère par élimination de CH_3CN sous vide. Le dosage confirme ce résultat de même que le spectre IR identique au spectre du produit obtenu par Fischer et Wartel (41).

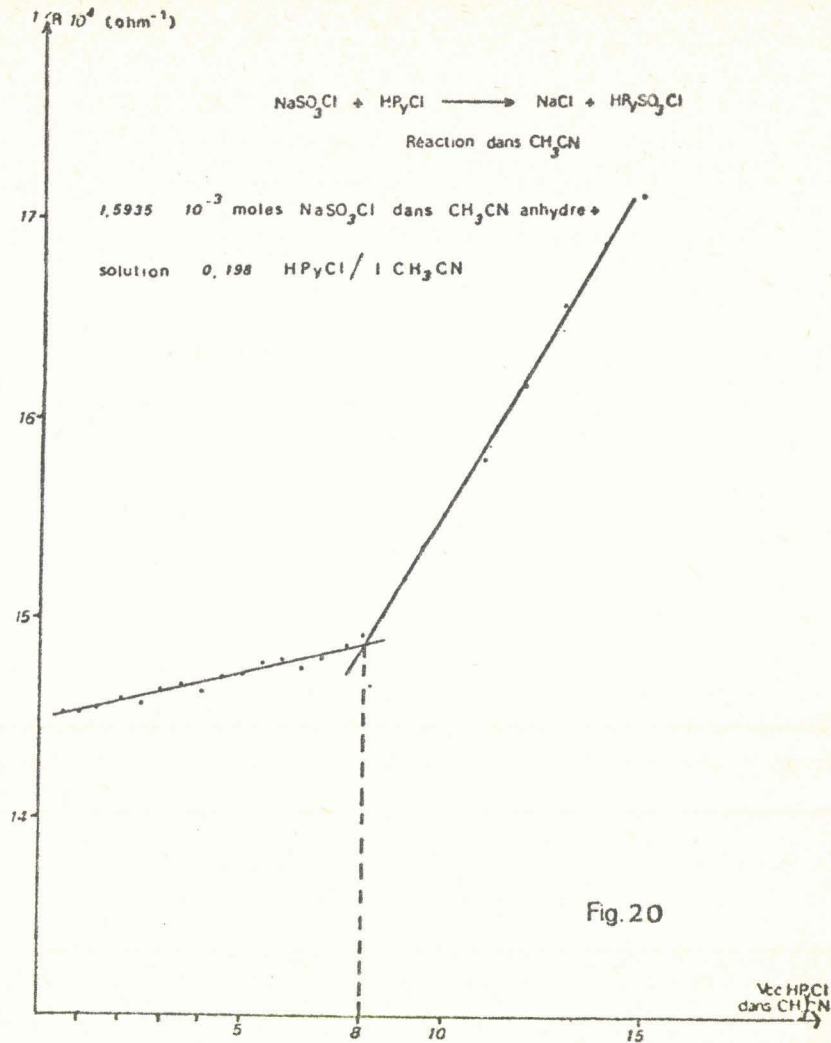


Fig. 20

Par contre, nous avons essayé de nombreux échecs en essayant de préparer d'autres chlorosulfates à partir de sels minéraux, également solubles dans CH_3CN , tels que AgNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

La réaction avec AgNO_3 que nous avons longuement étudiée, donne toujours un précipité d' AgCl et non de NaCl comme le cas précédent. C'est que le produit de solubilité de AgCl dans CH_3CN est vraisemblablement suffisamment faible pour déplacer



vers la droite. Les essais réalisés par Wartel et Collaborateurs dans d'autres solvants tels que le nitrométhane et le sulfolane montrent effectivement qu'il doit en être ainsi.

Pour pouvoir remplacer Na^+ de NaSO_3Cl par un autre cation il faut que le produit de solubilité le plus faible soit celui de NaCl .

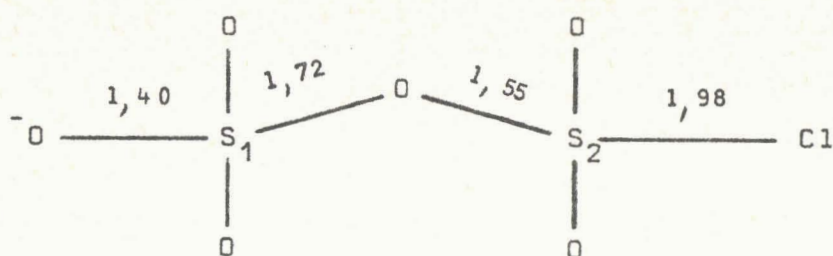
CHAPITRE 4

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$

Bien que la réactivité du chlorodisulfate de sodium s'accorde parfaitement avec une formulation $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ il nous a semblé intéressant de faire appel à la spectroscopie moléculaire pour confirmer ce résultat.

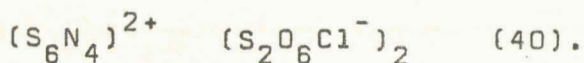
De plus, des travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont envisagé systématiquement les spectres de vibration des composés de type XSO_2Y (tels HSO_4^- (42) SO_3Br^- (18) et $\text{XS}_2\text{O}_5\text{Y}$ (34)). Après avoir apporté notre contribution à l'étude spectroscopique de l'ion SO_3Cl^- qui s'intègre dans la première série (43) nous examinons ici le cas de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ composé de la 2ème série où $\text{X}=\text{ONa}$, $\text{Y}=\text{Cl}$.

A - ANALYSE DES VIBRATIONS DE L'ION $S_2O_6Cl^-$



- schéma 1 -

La seule donnée structurale à notre connaissance concernant l'ion $S_2O_6Cl^-$ est un article récent concernant le composé $S_3N_2S_2O_6Cl$ dont l'étude radio-cristallographique montre qu'il s'agit du chlorodisulfate de thiodithiazyle essentiellement ionique soit :

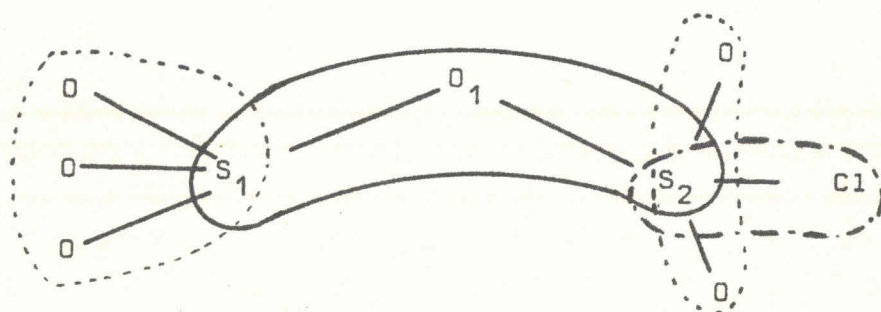


Le groupe d'espace est $P\bar{1}$. La maille contient 2 motifs, le groupe de site est donc C_1 . Nous pouvons admettre en première approximation que cet ion isolé possède au plus la symétrie C_s sinon C_1 . Cela se traduit par l'existence de mouvements non dégénérés et les $3n - 6 = 21$ modes internes de ce groupement doivent être actifs à la fois en infra-rouge et en diffusion Raman. L'état solide n'apporte donc pas de raies supplémentaires. Les distances interatomiques reportées sur le schéma 1 indiquent que les distances S-O des groupements SO_3 et SO_2 terminaux varient peu autour de la valeur 1,40 Å. Par contre le pont $S-O-S$ a deux liaisons inégales (1,72 et 1,55 Å) la distance la plus courte étant du côté de l'atome de chlore.

L'ion $S_2O_6Cl^-$ peut donc être décomposé en groupements vibrants

de la manière suivante : (schéma 2).

- groupements SO_3 et SO_2 terminaux
- Pont $\text{S}_{(1)} - \text{O}_{(1)} - \text{S}_{(2)}$
- liaison $\text{S}_{(2)} \text{Cl}$



- schéma 2 -

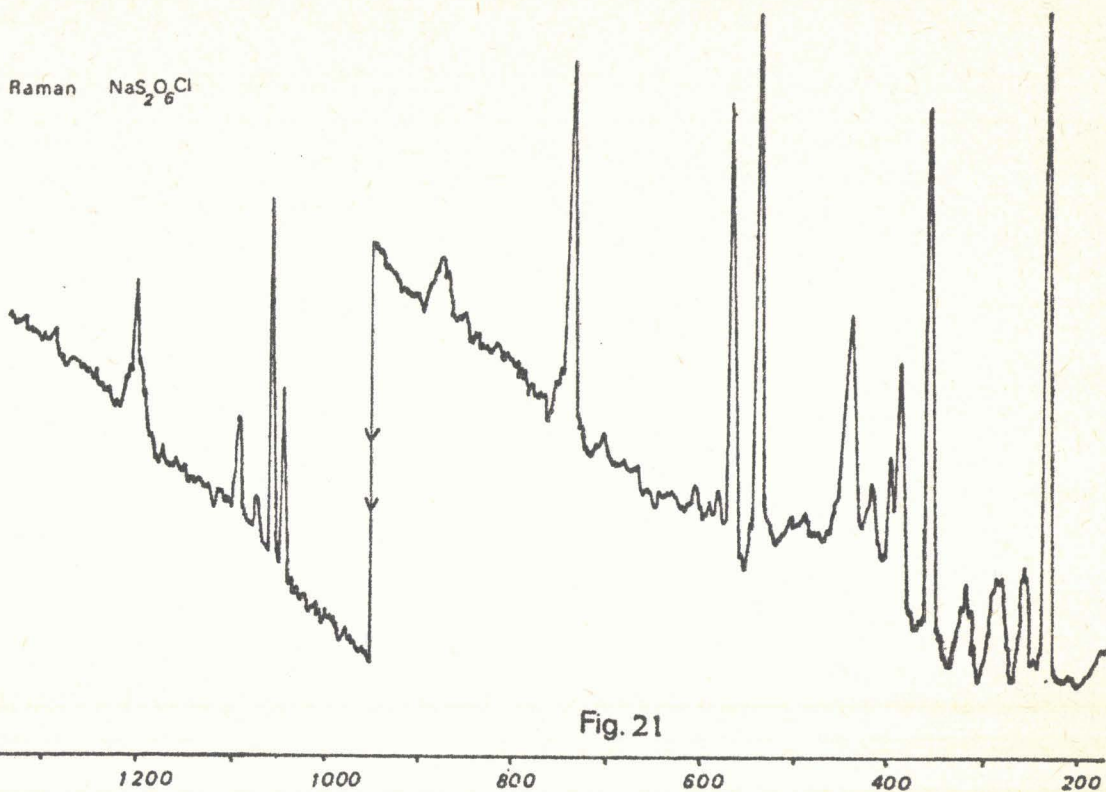
Il convient dans ce cas de négliger les interactions entre les différents groupements.

B - RESULTATS

Le spectre Raman est représenté (fig. 21). Les nombres d'onde observés sont reportés dans le tableau IV-3 en regard de ceux de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (44) NaHS_2O_7 (45) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (46) et $\text{HS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ (21) qui nous serviront d'éléments de comparaison puisqu'ils comportent des groupements fonctionnels communs.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ fondu	NaHS_2O_7	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ liquide	$\text{HS}_2\text{O}_6\text{Cl}$	$\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$
170		146 169	145 208 218 234	231 254 278
320	320 328 340 385	246 298 326	278 289 310 323	317 355 386
420 455	426 472	420 466	395 418 494	418 437
505 555	540	508 529 565	517	535 564
590	581 603	603 629	598	607
730 765	730 788 806	732 782 808 836 860	720 790	739
825	911	965 1018 1040	918 958	870 1045 1056 1073 1092
1080 1135	1088 1191	1165 1189	1073 1152	1199
1200		1236	1204 1235	
1250 1295	1309	1294 1355		1290
1370	1428	1418 1456	1452	





En effet $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ dérive de $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$. On remplace un oxygène par un chlore. De même on passe à HS_2O_7^- en remplaçant le Cl par 1 OH. Nous n'avons pu exploiter les spectres IR car il n'est pas possible d'éviter la dégradation de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ aussi bien par pastillage que par la mise en suspension dans différentes huiles.

C - D I S C U S S I O N

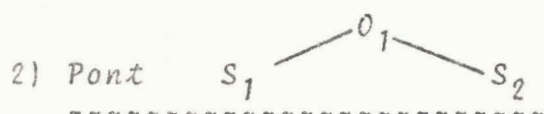
Un premier examen du tableau (IV-3) révèle un grand nombre d'analogies entre les différents spectres.

1) Domaine des groupements SO_3 et SO_2 terminaux

Dans la région $1040 - 1090 \text{ cm}^{-1}$ nous observons des raies que nous attribuons aux vibrations d'élongation S - O que l'on retrouve

dans tous les composés dérivés de SO_3 . Il en est de même pour les élongations symétriques et antisymétriques des groupements SO_3 et SO_2 situées entre 1150 et 1300 cm^{-1} .

Le domaine compris entre 500 et 600 cm^{-1} correspond généralement aux mouvements de déformations de ces mêmes groupements. D'autre part une déformation $\text{O} - \text{S} - \text{Cl}$ est, à envisager. Nous l'attribuons vers 430 cm^{-1} .



On peut considérer que ce pont dissymétrique a une symétrie \mathcal{C}_s . Dans ce cas, trois mouvements sont attendus.

- ν_1 élongation symétrique
- ν_2 déformation
- ν_3 élongation antisymétrique

L'existence de ce pont est essentielle car elle permet d'éliminer définitivement la formulation $\text{NaCl} \cdot 2\text{SO}_3$ au profit de $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ qui s'apparente alors aux disulfates et aux hydrogénodisulfates. Si nous procédons par analogie, avec ces derniers nous pouvons attribuer l'élongation symétrique ν_1 à 739 cm^{-1} que nous observons très intense et l'élongation antisymétrique ν_3 vers 870 cm^{-1} qui au contraire est plus faible. Enfin vers 350 cm^{-1} une raie très forte peut correspondre à la déformation $\text{S}_1\text{O}_1\text{S}_2$ et peut être considérée comme caractéristique des dérivés de SO_3 où le degré de condensation est supérieur à 1 si l'on se réfère aux travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur les disulfates neutres ou dissymétriques (34).

3) Liaison S-Cl

Nous pouvons cette fois nous référer aux chlorosulfates (43) où la vibration d'élongation est observée de 379 à 429 cm^{-1} suivant les cations et à 411 cm^{-1} pour NaSO_3Cl . La longueur de la liaison S-Cl dans NaSO_3Cl étant de 2,05 Å et de 1,98 Å dans $\text{S}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ nous supposons qu'elle est peu différente dans $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$, ce qui nous permet dans ce cas d'attribuer ce mouvement à la raie intense à 386 cm^{-1} . Quant au mouvement "wagging" situé à 314 cm^{-1} dans NaSO_3Cl il peut être à 317 cm^{-1} dans $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

Il reste à considérer un certain nombre de torsions qui sont généralement dans les basses fréquences et qui correspondraient aux raies pointées entre 230 et 300 cm^{-1} .

D - C O N C L U S I O N

Nous n'avons pas eu la possibilité d'obtenir des monocristaux de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$, aussi n'est-il guère possible d'aller au delà de ces résultats. Néanmoins en argumentant notre discussion sur une famille de composés ayant des groupements fonctionnels communs, nous attribuons la plupart des fréquences observées. D'autre part les analogies constatées entre $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ et $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$, HS_2O_7^- , $\text{HS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ confirment les résultats obtenus par voie purement chimique à savoir que $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ s'intègre bien dans la famille des disulfates.

0000000

RESUME ET CONCLUSIONS

Ce travail est consacré à l'étude chimique et physicochimique du chlorosulfate et chlorodisulfate de sodium, car bien que ces sels aient été identifiés depuis longtemps, aucune référence bibliographique ne fait état de leur réactivité.

Par ailleurs, l'abondance relative de brevets montre que leur préparation à l'état pur ne se fait pas sans difficultés.

S'il est évident que les réactions acide-base de Lewis :



ou acide-base de Brønsted :



forment NaSO_3Cl on ne l'obtient jamais pur et une 2ème opération est nécessaire qui peut être une dissolution sélective suivie de précipitation. C'est la méthode que nous avons retenue, le solvant étant l'acétonitrile.

Le chlorodisulfate est obtenu assez facilement en faisant réagir un léger excès de SO_3 sur NaCl en suspension dans SO_2 liquide. Le solide est recueilli par filtration.

Le résultat original que nous avons pu mettre en évidence dans le 2ème chapitre est la dissociation de NaSO_3Cl en $\text{NaCl} + \text{SO}_3$. Cette réaction, inverse de la formation semble générale pour tous les chlorosulfates puisqu'elle a déjà été démontrée dans un certain nombre d'autres cas. Les autres réactions, en particulier, la formation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et de SO_2Cl_2 s'interprètent alors facilement en admettant que non seulement Cl^- mais SO_3Cl^- joue le rôle de base vis à vis de SO_3 libéré.

Ce caractère basique vis à vis d'accepteurs très forts, tels en particulier SO_3 , explique la formation de polysulfates et de chlorures de polysulfuryle qui interviennent très souvent comme réactions parasites.

Nous donnons dans le même chapitre l'interprétation de la thermolyse de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

Il reste cependant que le caractère essentiel de NaSO_3Cl et $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ est un caractère acide de Lewis. Les bases antagonistes utilisées et dont les réactions sont reportées au chapitre III sont

des oxobases H_2O , HSO_4^- , $HS_2O_7^-$, SO_4^{--} , H_2SO_4 , HNO_3 , NO_3^- , NO_2^- , N_2O_4 .

La première étape, parfois la seule, est une donation de O^{2-} avec élimination de Cl^- . Cette première réaction qui a pu être prouvée dans tous les cas, est souvent accompagnée d'une ou plusieurs réactions parasites qui apparaissent moins dans le cas du chlorodisulfate puisque la liaison S Cl semble plus fragile et que les réactions initiales se font à température plus basse. Dans le même chapitre sont examinées les réactions où SO_3Cl^- et $S_2O_6Cl^-$ jouent le rôle de base et qui conduisent à la formation de polysulfates et de chlorures de polysulfuryle. Ces réactions qui interviennent toujours en présence de SO_3 en excès permettent d'expliquer les réactions parasites en particulier lors de la synthèse des chlorosulfates.

La théorie de Sanderson, qui a l'inconvénient d'être approximative mais l'avantage d'être simple, nous a permis de donner des schémas qualitatifs les plus probables des étapes successives, et même de proposer des approches semi-quantitatives grâce à l'évaluation des charges partielles des atomes.

Enfin, nous avons étudié par conductimétrie la réaction $NaCl + SO_3$ dans SO_2 liquide à -25° . L'interprétation des courbes est difficile puisqu'elles se rapportent à des équilibres hétérogènes. De plus les réactions de SO_3Cl^- ou $S_2O_6Cl^-$ base, très lentes à cette température, finissent par intervenir dans la mesure où précisément les équilibres hétérogènes s'établissent lentement.

Les conclusions qui nous paraissent certaines sont les suivantes.

0000000

tes.
de confirmer que $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ appartient bien à la famille des disulfates.
logie entre $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ et $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, HS_2O_7^- et $\text{HS}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$, ce qui permet
Enfin, l'étude spectroscopique a montré qu'il existe une ana-

Grâce à la solubilité de NaSO_3Cl dans l'acétonitrile nous
avons pu proposer une méthode de dosage de l'eau dans ce solvant
et une réaction de préparation de chlorosulfate de pyridinium.

polysulfates.
ractère basique du chlorodisulfate il se forme avec SO_3 libéré des
librée $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl} + 2 \text{SO}_3$ mais, à la longue et en raison du ca-
Remis en suspension dans SO_2 , il donne par une réaction équi-

avec un excès de SO_3 il se forme $\text{NaS}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$ soluble qui cris-
tallise par évaporation, probablement d'abord sous forme d'un sol-
vate labile.

La formation de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ est certaine, relativement facile à ob-
tenir et caractérisée par une cassure nette. La valeur voisine
des produits de solubilité de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ et NaSO_3Cl explique la
formation primaire de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ - $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ est en équilibre
avec NaSO_3Cl et SO_3 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROSE
Ann. Phys. 28, 1833 p. 120
Ann. Chem. Phys. (2) 63, 1836 p. 80-86
- (2) MULLER
Ber. 6, 1873 p. 227
- (3) SCHULTZ-SELLACK
Ber. 4, 1871 p. 112
- (4) W. TRAUBE
Ber. 46, 1913 p. 2517
- (5) I.G. FARBENINDUSTRIE A. G
Germ. Pat. 644 222 - C.A. 31, 5486 (1937)
- (6) G.P. LUCHINSKII
J. Gen. Chem. (USSR) 8, 1938 p. 1864-1869
- (7) D.J. SALLEY
J. Am. Chem. Soc. (61) 1939 p. 834-838
- (8) H.H. SISLER et L.F. AUDRIETH
J. Am. Chem. Soc. (61) 1939 p. 3392
- (9) E.J. TAUCH et R.K. ILLER
U.S. Pat. 2. 218. 729 oct. 1940
 2. 219. 103 oct. 1940
 2. 259. 248 oct. 1941
 2. 276. 041 mars 1942
 2. 371. 001 mai 1945
 2. 375. 000 mai 1945
 2. 401. 544 juin 1945
- (10) M.A. LAURY
U.S. Pat. 2. 254. 014 août 1941
 2. 415. 358 févr. 1947
- (11) A.W. HIXSON et TENNEY
Ind. Eng. Chem. 33, 1941 p. 1472 - 1484
- (12) A.W. HIXSON et R. MILLER
U.S. Pat. 2. 441. 550 mai 1948

- (13) R.K. ILER
U.S. Pat. 2. 445. 117 juillet 1948
- (14) H.G. WEINREICH
Bull. Soc. Chim. déc. 1963 p. 2820
- (15) H.A. LEHMANN, C. RINGEL et V. KOLTZCH
Z. Chem. 5, n° 8 1965, p. 313
- (16) E. STEGER, I.C. SIUREA et A. FADINI
Z. Anorg. Allg. Chem. 350 n° 5-6 (1967) p. 225
- (17) J. A. CIRUNA et E.A. ROBINSON
Can J. Chem. 46 n° 10 , 1968, p. 1715-1718
- (18) S. NOEL
Thèse Lille 1970
- (19) GODDARD, HUGHES, INGOLD
J. Chem. Soc. 1950 p. 2559
- (20) P. VAST
Thèse Lille 1969
- (21) R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON
Can J. Chem. 40 (1962) p. 675
- (22) B. VANDORPE et J. HEUBEL
C.R. Acad. Sc. Paris. t. 260 p. 619
- (23) H. GERDING, Th. HOHLE , K. VAN SCHAİK
Rev. Chim. Min. 1966 t. 3. p. 617
- (24) R. DE JAEGER
Thèse Lille 1973
- (25) B. VANDORPE, M. DRACHE, B. DUBOIS
C.R. Acad. Sc. Paris . t. 271 série C; 1970
- (26) Y. AUGER, M. WARTEL, J. HEUBEL
Bull. Soc. Chim. (1970) (10) p. 3455-3461

- (27) H. JONAS
Ger. Pat. 1010 503 19 juin 1957
- (28) E. PUSKARIC, R. DE JAEGER, J. HEUBEL
Rev. Chim. Min. t. 12, 1975 p. 399-405
- (29) M. DRACHE, B. VANDORPE, J. HEUBEL
Rev. Chim. Min. t. 10, 1973 p. 503
- (30) HAYEK, CZALOUN, KRISMER
Monat. Chem. 87, 1956 p. 741
- (31) J. HEUBEL, M. WARTEL
Bull. Soc. Chim. 1968 p. 4356
- (32) E. BUNCEL
Chem. Rev. vol. 70 (1970)
- (33) R.T. SANDERSON
Chemical periodicity Reinhold publishing corporation - New York 1960
- (34) P. LEGRAND, M. WARTEL, J. HEUBEL
Rev. Chim. Min. t. 5 (1968) p. 1155
- (35) VILLE
Mémoire des poudres 37 - 1955 - p. 343
- (36) M. WARTEL, S. NOEL, J. HEUBEL
Rev. Chim. Min. t. 4 (1967) p. 181
- (37) J.C. FISCHER, M. WARTEL
Bull. Soc. Chim. 1972 (8) p. 3302
- (38) L. RIESEL
Z. Chem. t. 9 (1969) p. 129
- (39) R. DE JAEGER, J. HEUBEL
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93(3) 1974
- (40) A.J. BANISTER
Ind. Nord. Chem. Letters. (10) 1974 p. 647-654

- (41) J.C. FISCHER, Y.AUGER, M. WARTEL
C.R. Acad. Sc. Paris 1972 (274) p. 1446
- (42) G. PALAVIT
Thèse Lille 1975
- (43) Y.AUGER, P. LEGRAND, E. PUSKARIC, F. WALLART et S.NOEL
Spectra Chemica Acta (27) 1971 p. 1351-1358
- (44) G.E. WALRAFEN, D.E. IRISH et T.F. YOUNG
Journal . Chem. Physics Vol 37(3) 1962 p. 662
- (45) P. LEGRAND
Thèse Lille 1971
- (46) R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON
Can. J. Chem. 40. 1962 p 658

0000000

ANNEXE

- TABLEAU I - REACTIONS NaSO_3Cl (10^{-2} MOLES) AVEC :

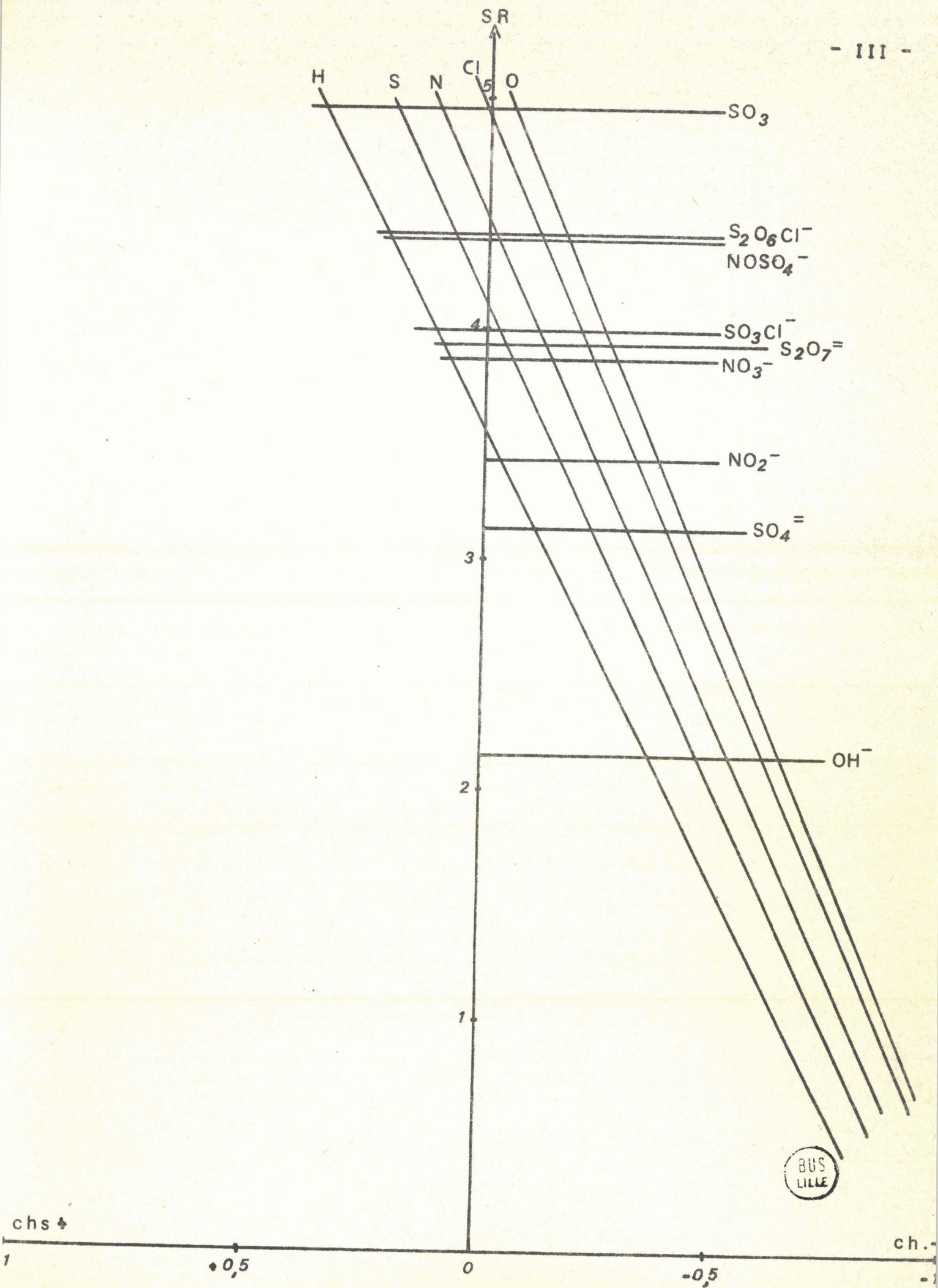
	Masse Initiale en g.	T° max. atteinte	Phase volatile.	R E S I D U							Bilan
				Masse g	$\text{S}^{6+} \times 10^3$	$\text{Cl}^- \times 10^3$	$\text{Na}^+ \times 10^3$	$\text{N} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	Composition	
1) H_2O gaz	1,385	20°	HCl	1,200	9,97	0	10	0	9,98	NaHSO_4	1,197
2) NO_2 gaz	1,385 1,385	70°	NOCl NO_2Cl	1,115 1,125	9,93 9,96	0 0	10 10	0 0	9,90 9,93	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	1,100 1,106
3) HNO_3 liq.	1,385	20°	NO_2Cl	1,204	9,95	0	10	0	9,92	NaHSO_4	1,192
4) $\frac{1}{3} \text{NaNO}_3$	1,668	250°	$\text{NOCl} + \text{Cl}_2$	1,213	9,98	0	13,33	0	6,63	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	1,211
5) NaNO_3	2,235	210°	$\text{NOCl} + \text{Cl}_2 +$ $(\text{N}_2\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2)$	1,961	9,94	4	20	8	12	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaSO}_3\text{Cl} +$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_3$	1,962
6) $\frac{1}{2} \text{NaNO}_2$	1,730	250°	NOCl	1,400	9,94	5	15	0	9,96	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	1,390
7) NaNO_2	2,075	550°	$\text{NOCl} + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ $+ (\text{NO} + \text{NO}_2)$	1,407	8,47	3,07	20	0	0	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	1,382
8) $\frac{3}{2} \text{NaNO}_2$	2,420	550°	$\text{NOCl} + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ $+ (\text{NO} + \text{NO}_2)$	1,709	9,90	5,10	25	0	0	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	1,703
9) NaHSO_4	2,585	250°	HCl	2,225	19,87	0	20	0	19,86	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,212
10) NaHS_2O_7	3,385	300°	$\text{HCl} + \text{SO}_3$	2,222	19,96	0	20	0	19,86	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,210

BUS
LILLE

- TABLEAU II - REACTIONS $\text{Na}_2\text{O}_6\text{Cl}$ (10^{-2} moles) AVEC :

	Masse Initiale en g.	T° max atteinte	Phase Volatile	Masse en g	R E S I D U						Composition	(Bilan
					$\text{S}^{6+} \times 10^3$	$\text{Cl}^- \times 10^3$	$\text{Na}^+ \times 10^3$	$\text{N} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$			
1) N_2O_4	2,165 2,165	20°	NO_2Cl	2,288 2,293	19,97 19,94	0 0	10 10	9,91 9,95	39,87 39,91		NaNOS_2O_7 NaNOS_2O_7	2,284 2,280
2) NaNO_3	3,035	110°	NO_2Cl	2,220	19,94	0	20	0	19,92		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,213
3) 3NaNO_3	4,735	420°	$\text{NO}_2\text{Cl} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ($\text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$)	2,840	19,91	0	40	0	0		Na_2SO_4	2,827
4) NaNO_2	2,875	150°	NOCl	2,220	19,92	0	20	0	19,96		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,210
5) 3NaNO_2	4,255	420°	$\text{NOCl} +$ ($\text{NO} + \text{NO}_2$)	2,840	19,93	0	40	0	0		Na_2SO_4	2,825
6) NaHSO_4	3,385	300°	$\text{HCl} + \text{SO}_3$	2,220	19,92	0	20	0	19,93		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,211
7) NaHS_2O_7	4,185	300°	$\text{HCl} + 2\text{SO}_3$	2,220	19,96	0	20	0	19,91		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,215

BUS
LILLE



BUS
LILLE

FIG I

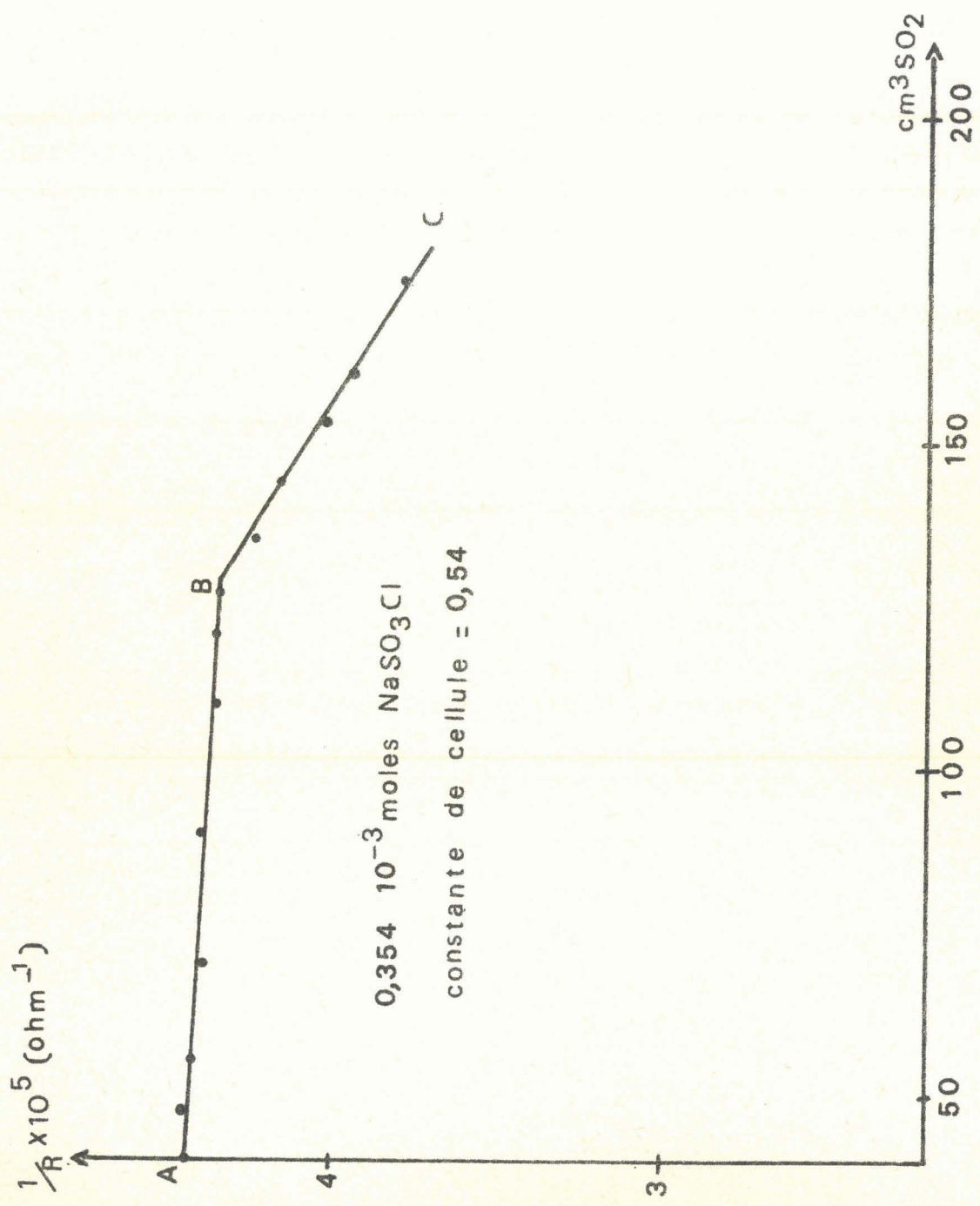


Fig. II

Prise initiale en g.	$S^{6+} \cdot 10^3$		$Cl^- \cdot 10^3$		$H^+ \cdot 10^3$		S/Cl Trouv	Bilan. pondéral
	calc.	Trouv.	calc.	trouv	calc.	trouv		
1,000	9,15	9,24	4,575	4,52	18,30	18,35	2,04	0,987
1,000	9,15	9,18	4,575	4,58	18,30	18,20	2,00	1,000

$Na_2S_2O_6Cl$ PAR CONDUCTIMETRIE

- TABLEAU III -

	Prise initiale en g	Résidu solide	Filtrat*	
m	10,9345	4,9103	6,0242	
$Cl^- \cdot 10^3$	22,37	0	22,37	-I-
$H^+ \cdot 10^3$	229,89	81,46	148,43	
$S^{6+} \cdot 10^3$	116,48	53,07	63,41	
$Na^+ \cdot 10^3$	22,37	21,23	1,14	
m	9,3150	4,2385	5,0765	
$Cl^- \cdot 10^3$	19,06	0	19,06	-II-
$H^+ \cdot 10^3$	195,84	70,32	125,52	
$S^{6+} \cdot 10^3$	99,24	45,82	53,42	
$Na^+ \cdot 10^3$	19,06	18,32	0,74	

* Filtrat déterminé par différence



$NaCl$, 5,21 SO_3 CONSERVE DIX JOURS PUIS LAVE à SO_2

- TABLEAU IV -

	Prise initiale	Résidu final	Phase volatile
m	5,2263 g	3,7770 g	1,4493 g
Cl ⁻ . 10 ³	11,01	9,83	1,18
H ⁺ . 10 ³	114,54	76,02	38,52
S ⁶⁺ . 10 ³	57,27	39,84	17,43
Na ⁺ . 10 ³	11,01	11,01	0

A

	Prise initiale	Résidu l	Filtrat	Ecart
m	9,5370 g	6,484 g	3,053 g	0
Cl ⁻ . 10 ³	25,19	5,74	19,77	0,33
H ⁺ . 10 ³	201,57	114,76	77,61	-9,2
S ⁶⁺ . 10 ³	100,78	70,80	30,23	+0,25
Na ⁺ . 10 ³	25,19	24,97	0,22	0

B

	Prise initiale	Résidu solide	Filtrat
m	3,7566 g	3,2043 g	0,5523 g
Cl ⁻ . 10 ³	17,19	13,82	3,39
H ⁺ . 10 ³	68,77	55,69	13,08
S ⁶⁺ . 10 ³	34,28	29,39	4,99
Na ⁺ . 10 ³	17,19	16,16	1,03

C

	Prise initiale	Résidu solide	Filtrat	Perte sous forme SO ₃
m	9,759	6,500	1,3416	1,9174
Cl ⁻ . 10 ³	32,25	27,5	4,45	0
H ⁺ . 10 ³	196,8	116	31,3	48
S ⁶⁺ . 10 ³	98,4	62	15,23	24
Na ⁺ . 10 ³	32,25	27,8	4,45	0

D



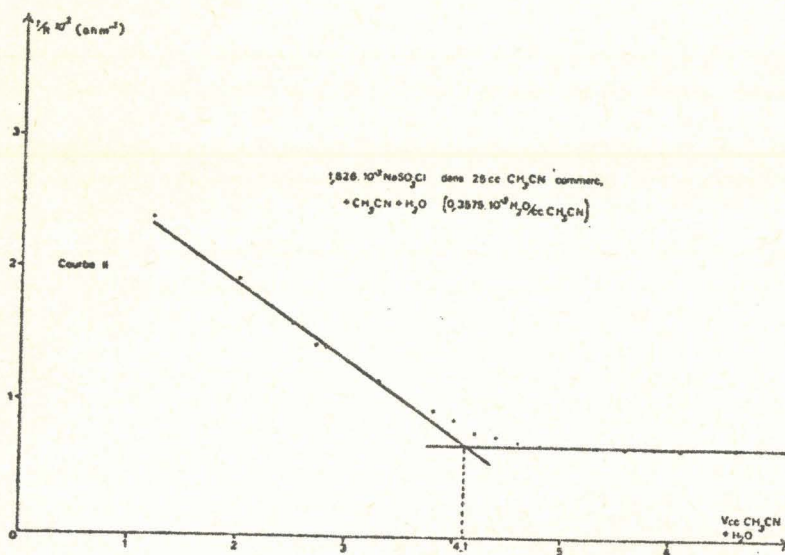
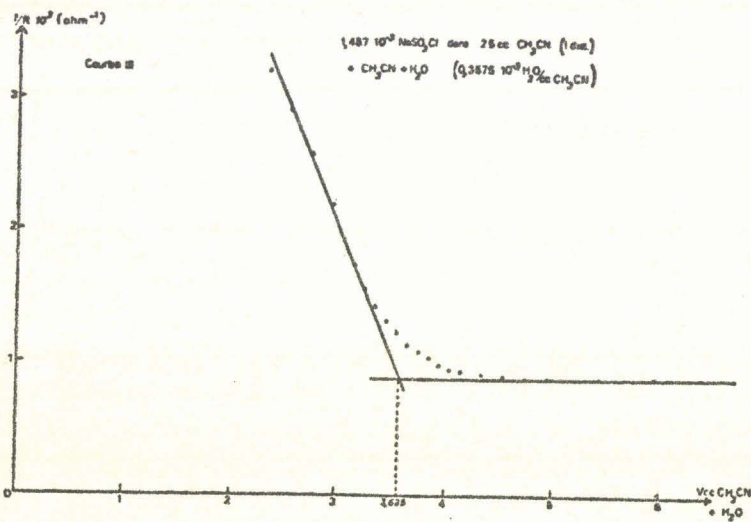
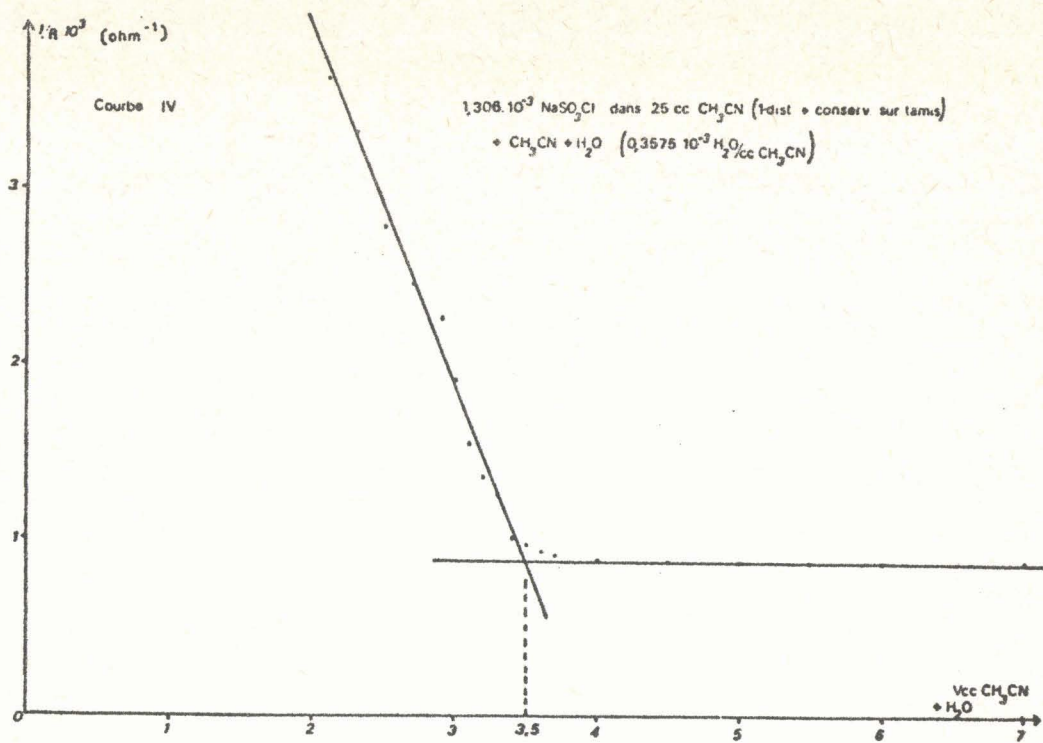


Fig III