

N° d'ordre : 405

50376  
1978  
188

50376  
1978  
188

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves AUGER

## AGENTS DE SULFONATION

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES CHLOROSULFATES

ET APPLICATION A LA MESURE DU POUVOIR

SULFONANT DES DERIVES  $SO_3X$



Soutenu le 24 mai 1978, devant la Commission d'Examen

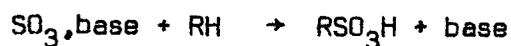
MM.	J. HEUBEL	Président et Rapporteur
	TREMILLON	} Rapporteurs
	GAUGUIN	
	MARTIN	
	BRIDOUX	} Examineurs
	WARTEL	

*[Signature]*

*[Signature]*

## I N T R O D U C T I O N

La sulfonation, intervenant dans les processus de fabrication des détergents, agents tensio-actifs, colorants, résines échangeuses d'ions, est considérée actuellement, au moins dans la première étape, comme un transfert de  $\text{SO}_3$  selon :



Cette réaction est souvent concurrencée par des réactions parasites qui nuisent au rendement (polysulfonation dans les cas d'agents sulfonants forts, formation de sulfones, isomérisation). Aussi, de récents progrès ont-ils été apportés ces dernières années dans le choix de l'agent sulfonant (obtention de  $\text{SO}_3$  "stabilisé", apparition d'agents doux pour la sulfonation de composés fragiles, utilisation de solvants ...).

La force d'un agent sulfonant étant l'un des paramètres essentiels de la sulfonation, nous nous proposons dans ce travail de classer les complexes organiques ou minéraux de  $\text{SO}_3$  selon leur pouvoir sulfonant mesuré par la constante

$K_{\text{SO}_3, \text{base}}^{\text{SO}_3}$  de l'équilibre :



afin de faciliter le choix des conditions opératoires.

En vue de déterminer les constantes  $K^{\text{SO}_3}$  nous devons :  
 $\text{SO}_3$ , base

. adopter une technique simple permettant de suivre l'équilibre (I). S'il semble difficile de mesurer la variation de concentration en  $\text{SO}_3$  dans le milieu réactionnel, celle de la base peut être facilement réalisée par potentiométrie à l'électrode d'argent si base =  $\text{Cl}^-$ .

. Synthétiser un composé très peu donneur de  $\text{SO}_3$  mais dissocié en  $\text{SO}_3\text{Cl}^- \text{M}^+$  : le chlorosulfate  $\text{MSO}_3\text{Cl}$ .

. Chercher un solvant solubilisant aussi bien les dérivés de  $\text{SO}_3$  que leurs produits de dissociation et solvatant peu les espèces moléculaires ou ioniques afin que les constantes mesurées soient bien caractéristiques du composé étudié. Ce solvant doit enfin être très peu accepteur de  $\text{SO}_3$ , donc peu basique. Nous avons utilisé le tétraméthylènesulfone (T.M.S.) plus communément appelé sulfolane.

Notre mémoire est donc présenté de la façon suivante :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude de la synthèse des chlorosulfates purs. L'utilisation fréquente de  $\text{SOCl}_2$  comme agent chlorurant en chimie organique selon une réaction du type :



nous a incité à l'employer pour la préparation des chlorosulfates avec  $\text{X} = \text{MSO}_3, \text{MS}_2\text{O}_6$ . L'étude du mécanisme de ces réactions met en évidence l'importance de l'acidité du composé  $\text{XOH}$  et la fragilité du pont  $\text{S} - \text{O} - \text{S}$  sen-

sible à l'attaque nucléophile de l'ion  $\text{Cl}^-$ . Nous avons donc été amenés à étudier ces réactions dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  qui joue à la fois le rôle de solvant dissociant et celui de réactif en présence de bases comme  $\text{SO}_4^{--}$  ou  $\text{HSO}_4^-$ . L'action de  $\text{SOCl}_2$  conduit, dans ces conditions, à l'obtention de chlorosulfate pur.

- Le second chapitre décrit l'étude physico-chimique des chlorosulfates à l'état solide et en solution dans le sulfolane. Nous avons successivement :

. vérifié la stabilité de l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  dans le sulfolane en étudiant l'évolution des spectres de diffusion Raman des chlorosulfates à l'état solide et en solution.

. établi par conductimétrie le très faible pouvoir solvatant du sulfolane en comparant les rayons de Stokes des différentes espèces à leur rayons cristallographiques.

. mesuré, soit par conductimétrie, soit par potentiométrie les constantes de dissociation ionique  $K^D$  des chlorosulfates et des chlorures dans ce solvant.

L'ensemble de ces études permet alors le calcul du pouvoir sulfonant des chlorosulfates.

- Nous rappelons, dans le dernier chapitre, le mécanisme des sulfonations et signalons les principaux agents sulfonants  $\text{SO}_3\text{A}$  utilisés industriellement. Nous calculons, à l'aide des résultats obtenus dans le deuxième chapitre, le pouvoir donneur de  $\text{SO}_3$  de ces agents en étudiant, par potentiométrie, le couple électrochimique :



Les valeurs trouvées, classées sur une échelle  $p(\text{SO}_3)$  sont discutées et

confrontées aux observations déjà faites lors des synthèses réalisées au laboratoire ou des sulfonations industrielles. Dans le cas où A est un solvant organique, il est possible, d'après la stabilité du complexe qu'il forme avec l'acide de Lewis non chargé  $\text{SO}_3$ , d'en déduire une échelle de basicité des solvants comparables à celle de Gutmann. Enfin, nous proposons la justification théorique du dosage des oléums sulfuriques par la base  $\text{Cl}^-$ .

La description des techniques utilisées, les tableaux de mesure [notés dans le texte : tableau (x)] ainsi que les synthèses des nombreux produits étudiés, non indispensables à la compréhension de ce texte, sont regroupés en annexe expérimentale afin d'alléger la lecture de ce mémoire. Enfin, la dernière page rassemble les valeurs des constantes d'équilibre et celles des potentiels normaux utilisés ou calculés.

C H A P I T R E I

S Y N T H E S E . D E S C H L O R O S U L F A T E S

INTRODUCTION

A - REACTIONS DANS  $\text{SOCl}_2$  SOLVANT

1) LES HYDROGENOSULFATES

.  $M = \text{NO}, \text{Na}$  ou  $\text{K}, \text{NH}_4$

. *mécanisme de réaction*

2) LES HYDROGENODISULFATES  $\text{MHS}_2\text{O}_7$

.  $M = \text{K}$

. *mécanisme de réaction*

3) LES DISULFATES

. *disulfates  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$  symétriques : réaction et mécanisme*

. *disulfates  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$  dissymétriques : réaction et mécanisme*

B - REACTION DANS  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  SOLVANT

1)  $\text{MHSO}_4, \text{MHS}_2\text{O}_7$

2) LES DISULFATES

3) GENERALISATION : Les sulfates.

## INTRODUCTION

Si certains chlorosulfates organiques (1) ou minéraux (2) sont connus déjà depuis bientôt un siècle, des études systématiques concernant leurs préparations et leurs propriétés n'ont été entreprises que récemment. Une étude bibliographique nous a permis de dégager 3 modes de synthèses des chlorosulfates organiques à partir :

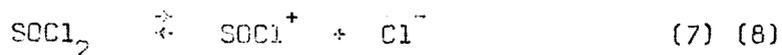
- (a) - de réactions du type acide-base entre l'acide chlorosulfurique d'une part et un sulfate, un aldéhyde ou un alcène d'autre part.
- (b) - de réactions de complexation entre  $\text{SO}_3$  et des bases de Lewis (chlorure d'éthyle (3)).
- (c) - des réactions de substitution électrophile (action de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  sur un alcool (4)) ou nucléophile (action de  $\text{PCl}_5$  sur l'hydrogénosulfate d'éthyle (5)).

Certaines de ces réactions (a) (b) ont été transposées à la synthèse des chlorosulfates minéraux, mais les produits obtenus sont rarement purs. C'est ainsi, par exemple, que Puskaric (6) a montré que les réactions classiques du type



se compliquent par les formations parasites des polysulfates et de chloropolysulfates.

Nous avons donc tenté de mettre au point une méthode générale de synthèse des chlorosulfates de cations monovalents en réalisant des substitutions nucléophiles à partir d'hydrogénosulfates minéraux. Le chlorure de thionyle a été choisi comme réactif : en effet d'une part sa dissociation, quoique faible, selon l'équilibre :



lui confère un rôle de chlorurant utilisé en chimie organique dans la synthèse des chlorures d'alkyle(9) ou celle des chlorures d'acides (10) ; d'autre part son bas point d'ébullition (76°C) et la volatilité des produits qu'il engendre dans les réactions de chloruration (généralement  $\text{SO}_2$  et  $\text{HCl}$ ) laissent prévoir une séparation aisée des produits recherchés.

#### A - REACTIONS DANS $\text{SOCl}_2$

Nous étudierons successivement le comportement des hydrogénosulfates, des disulfates et des hydrogénodisulfates avec le chlorure de thionyle. L'appareillage et le mode opératoire, communs pour la plupart des expériences, sont décrits dans l'annexe expérimentale de ce mémoire. Notons ici que les solubilités des réactifs de départ étant très faibles dans  $\text{SOCl}_2$ , nous introduisons les solides dans la phase liquide en excès afin d'obtenir une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel.

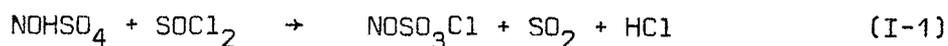
##### 1) LES HYDROGENOSULFATES $\text{MHSO}_4$

Suivant le composé étudié ( $\text{M} = \text{NO}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Na}$  ou  $\text{K}$ ), les propriétés chlorurantes de  $\text{SOCl}_2$  vont être plus ou moins prononcées.

.  $\text{M} = \text{NO}$

La réaction, non quantitative à - 40°C, est rapide à température ordinaire. On note, dès le mise en contact des réactifs, une coloration rouge très prononcée de la phase liquide due à la présence de  $\text{NOCl}$ , puis précipitation d'un soli-

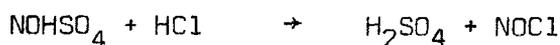
de. Ce dernier, blanc et pulvérulent après lavage à SO<sub>2</sub>, est dosé selon une technique que nous avons mise au point et décrite dans la partie annexe expérimentale. Les résultats sont consignés à la fin de ce mémoire (tableau 1<sup>h</sup>). Les rapports atomiques S/N et S/Cl voisins de 1, le spectre de diffraction X superposable à celui de NOSO<sub>3</sub>Cl préparé par synthèse directe (11), enfin la caractérisation par spectre I.R. de SO<sub>2</sub> et HCl comme espèces prédominantes dans la phase volatile nous permettent d'écrire la réaction principale suivant:



La présence de NOCl dans les gaz produits par (I-1) s'explique par l'existence de réactions secondaires liées au caractère très réactif des sels de nitrosyle (12, 13, 14).



et



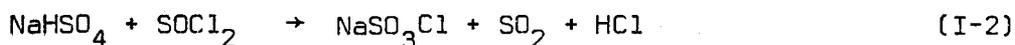
Ces réactions contribuent à abaisser le rendement de (I-1) (le rapport NOSO<sub>3</sub>Cl produit/ NOHSO<sub>4</sub> initial est voisin de 0,85) mais ne nuisent pas à la qualité du produit recueilli puisque HSO<sub>3</sub>Cl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NOCl sont éliminés par lavage à SO<sub>2</sub>.

. M = Na, K

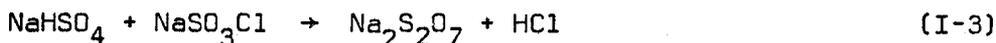
Dans des conditions expérimentales identiques à celles décrites ci-dessus le chlorure de thionyle semble inerte vis à vis de NaHSO<sub>4</sub>. Nous avons donc

augmenté la température de réaction et les temps de contact entre les réactifs. Les résultats des dosages des produits obtenus dans ces différentes expériences ont été rassemblés dans le tableau (2') (étude du facteur temps) et le tableau (3') (étude du facteur température) en annexe expérimentale.

Si l'identification de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  par diffraction X justifie l'existence d'une réaction du type :



on constate que le chlorosulfate n'est jamais pur mais souillé soit par  $\text{NaHSO}_4$ , soit par  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  soit simultanément par les deux. Si la distinction analytique entre  $\text{NaHSO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  est difficile, on peut les différencier facilement par thermolyse. C'est ainsi que la courbe (1) (fig. 1) est caractéristique d'un mélange  $\text{NaHSO}_4 + \text{NaSO}_3\text{Cl}$ , la première perte correspondant à la réaction connue (15) :



la seconde perte étant due à un faible excès de  $\text{NaHSO}_4$  et à la décomposition caractéristique du disulfate.

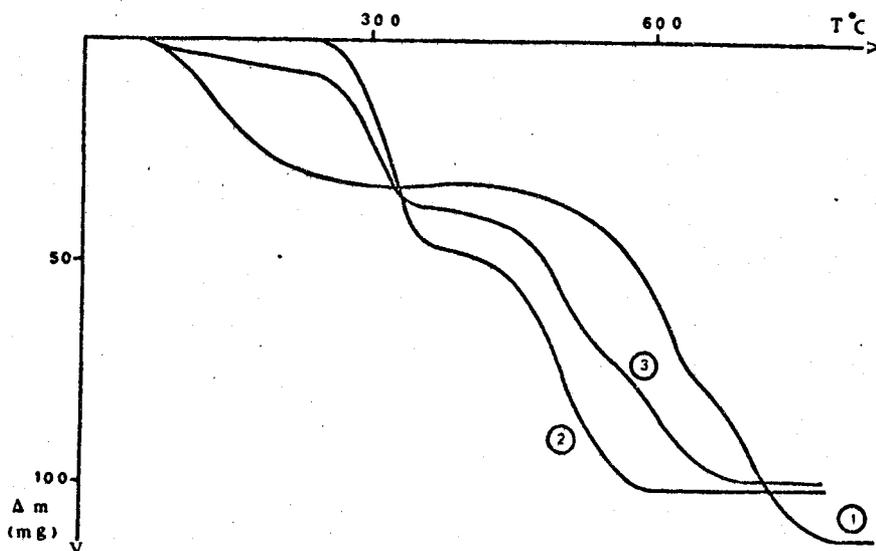
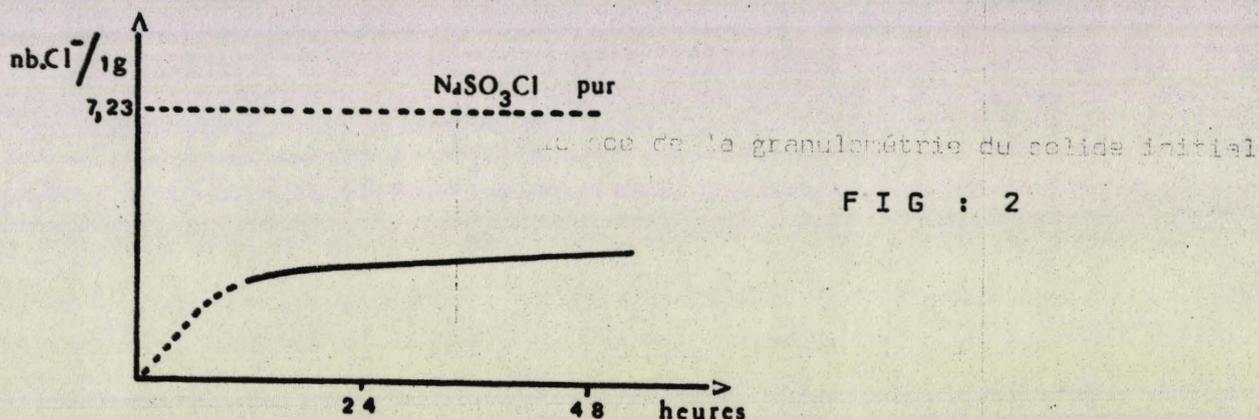


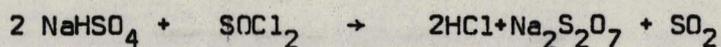
FIG : 1  
THERMOGRAMMES -

La courbe (3) (fig. 1) est relative à un mélange où la quantité de  $\text{NaHSO}_4$  n'ayant pas réagi est inférieure à celle de chlorosulfate formé. Par contre la courbe (2) ne peut s'interpréter qu'avec l'hypothèse d'un mélange  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NaSO}_3\text{Cl}$ .

Il apparaît, au vue de l'ensemble de nos résultats, que pour une température inférieure à  $40^\circ\text{C}$ , la seule impureté présente est  $\text{NaHSO}_4$ . Si on reporte le pourcentage d'hydrogénosulfate transformé en fonction du temps de réaction (fig. 2) on constate que I-2 possède une cinétique très faible et que la réaction est très incomplète.



A partir de  $40^\circ\text{C}$ , on note la formation de disulfate selon une réaction de type (I-3). Si, dans l'intervalle de température  $40-80^\circ\text{C}$  (I-2) est plus rapide que (I-3), le rapport des vitesses s'inverse au delà et l'action du chlorure de thionyle se résume globalement selon :



Finalement les compositions des solides obtenus sont, suivant la température de réaction :

$\text{NaHSO}_4$	:	$T < 25^\circ\text{C}$
$\text{NaHSO}_4 + \text{NaSO}_3\text{Cl}$	:	$25^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$
$\text{NaHSO}_4 + \text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	:	$40^\circ\text{C} < T < 55^\circ\text{C}$
$\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	:	$55^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	:	$80^\circ\text{C} < T$



La figure (3) montre que la chloruration de l'hydrogénosulfate est très lente, quoique plus complète que dans le cas  $M = \text{Na}$ . Le chlorosulfate d'ammonium a pu être isolé après un temps de contact de 10 jours à  $30^\circ\text{C}$ . Cependant ce long temps de réaction et l'influence de la granulométrie du solide initial dans ce milieu hétérogène font de l'application de cette réaction une méthode de préparation peu fiable.

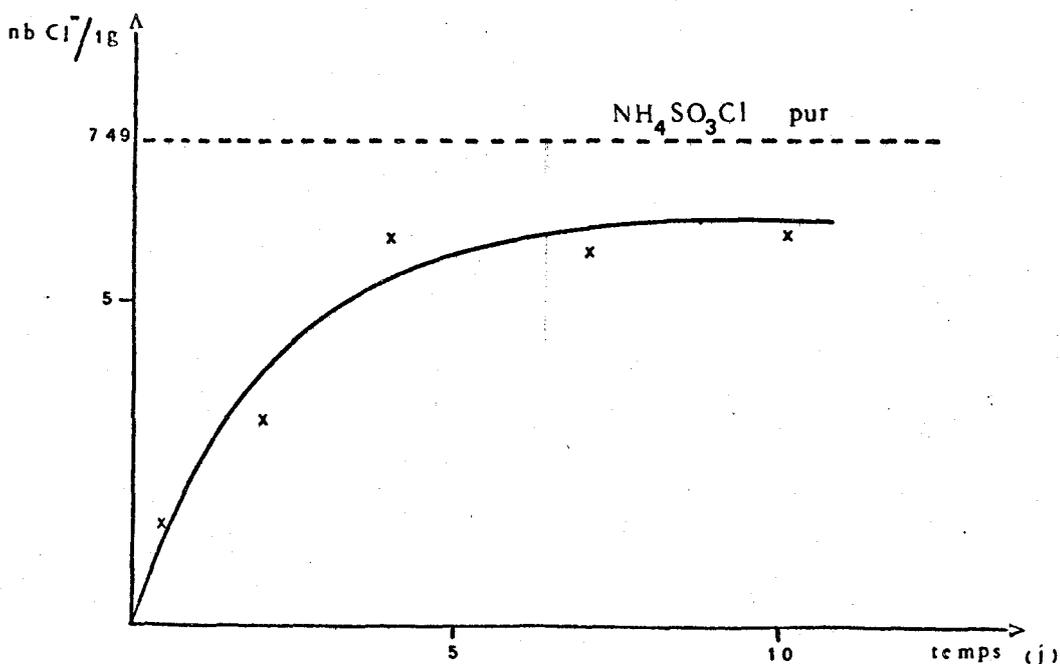
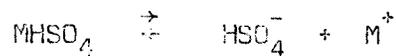


FIG : 3

. Mécanisme de réaction

La plupart des réactions des hydrogénosulfates mettent en évidence le caractère ionique de ces sels selon :



et leur caractère acide :



Vis à vis du chlorure de thionyle, faiblement dissocié en  $SOCl^+$  et  $Cl^-$ , il est donc possible d'imaginer deux comportements de l'hydrogénosulfate suivant qu'il y ait substitution de  $H^+$  ou de  $M^+$  par  $SOCl^+$ , le soufre de degré VI du composé formé étant ensuite attaqué par l'agent nucléophile  $Cl^-$  par suite de sa charge partielle positive.

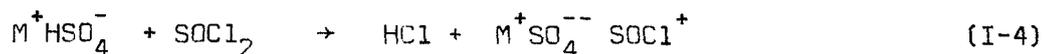
Nous rejetons l'hypothèse d'une substitution du cation  $M^+$  par  $SOCl^+$  pour deux raisons :

- . elle ne permet pas de justifier les différences de cinétique de réaction observées en fonction du cation.
- . une telle substitution conduirait, après attaque de  $Cl^-$ , à la formation d'acide chlorosulfurique selon :

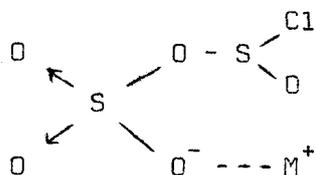


cet acide réagissant ensuite sur le chlorure libre pour donner le chlorosulfate. Or, nous avons vérifié que cette dernière réaction est rapide quelque soit le chlorure ( $NOCl$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ) dans  $SOCl_2$ .

Nous admettons donc que la chloruration des hydrogénosulfates s'effectue dans une première étape selon une réaction acide-base

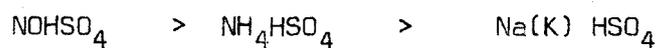


la formule développée du composé formé s'écrivant :



La facilité de cette réaction dépend de la nature du cation  $M^+$ . En effet le calcul de l'électronégativité globale\* des différents hydrogénosulfates par la méthode de Sanderson (16) donne les valeurs 4,73 ( $SO_4HNO$ ) , 4,23 ( $SO_4HNH_4$ ) et 3,95 ( $SO_4HNA$ ,  $SO_4HK$ ) valeurs conférant à l'hydrogène une charge partielle positive respectivement égale à 0,30 , 0,17 et 0,10.

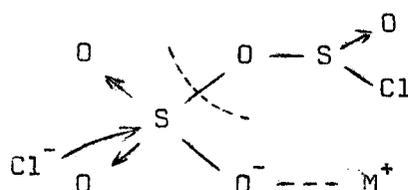
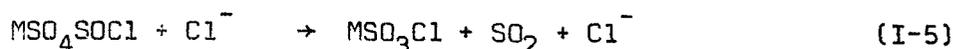
Il est alors possible d'établir un classement selon le pouvoir acide des hydrogénosulfates, classement qui sera aussi celui de leur réactivité dans  $SOCl_2$  :



en accord avec nos observations expérimentales.

\* Nous appelons électronégativité globale celle des éléments combinés en admettant leur égalisation suivant le principe de Sanderson.

Dans une seconde étape, on observe l'attaque du soufre VI par l'ion  $\text{Cl}^-$ , attaque rendue d'autant plus facile que la substitution de  $\text{H}^+$  par  $\text{SOCl}^+$  accroît la charge partielle  $\delta$  du soufre ( $\delta = + 0,03$  dans  $\text{HSO}_4\text{NH}_4$  et  $+ 0,07$  dans  $\text{SO}_4\text{SOClNH}_4$ ), puis rupture de la liaison S-O la plus fragile (liaison qui est celle du pont S-O-S comme nous le verrons plus loin).



En résumé, la réaction  $\text{MHSO}_4 + \text{SOCl}_2$  aboutit bien à la formation du chlorosulfate correspondant. Cependant cette formation est totale ou partielle suivant le cation  $\text{M}^+$ , c'est à dire suivant l'acidité de l'hydrogénosulfate. De plus, dans un cas seulement, les réactions parasites ne sont pas gênantes ( $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$ ).

## 2) LES HYDROGENODISULFATES $\text{MHS}_2\text{O}_7$

L'étude précédente du mécanisme de réaction nous a conduit à suivre le comportement des hydrogénodisulfates dans  $\text{SOCl}_2$ , essentiellement pour deux raisons :

. Ces composés possèdent un caractère acide (17) nettement plus marqué que celui des hydrogénosulfates. La première étape du mécanisme (substitution de  $\text{H}^+$  par  $\text{SOCl}^+$ ) doit donc être facilitée.

. Les électronégativités globales des hydrogénédisulfates sont supérieures à celles des hydrogénosulfates correspondants, comme le montre le tableau (1). Il s'en suit que les charges partielles positives sur le soufre seront supérieures pour  $MHS_2O_7$ , facilitant donc la deuxième étape du mécanisme (attaque par  $Cl^-$ ).

M	MHSO <sub>4</sub>	MHS <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
NO	4,73	4,79
NH <sub>4</sub>	4,23	4,40
K	3,95	4,44

- T A B L E A U 1 -

$MHS_2O_7$  doit donc réagir mieux avec  $SOCl_2$  que l'hydrogénosulfate. Nous avons étudié plus particulièrement le cas où  $M = K$  et constaté qu'effectivement, à température ordinaire, la réaction est totale après 24 heures de contact entre les réactifs.

Nous rassemblons en annexe expérimentale les résultats d'analyse de la phase solide prélevée après des temps de réaction différents (valeurs ramenées à 1 g de produit) (tableau 5') et ceux des filtrats de deux expériences (tableau 6').

A partir

- . Des données analytiques relatives à la phase solide,
- . des diffractogrammes X mettant en évidence les raies de  $KHS_2O_7$  (A') ou de

$\text{KSO}_3\text{Cl}$  (expériences B', C', D')

. des thermogrammes (fig. 4) des solides caractéristiques d'un mélange

$\text{KHS}_2\text{O}_7 + \text{KSO}_3\text{Cl}$  (expérience A') ou  $\text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl} + \text{KSO}_3\text{Cl}$  (B')

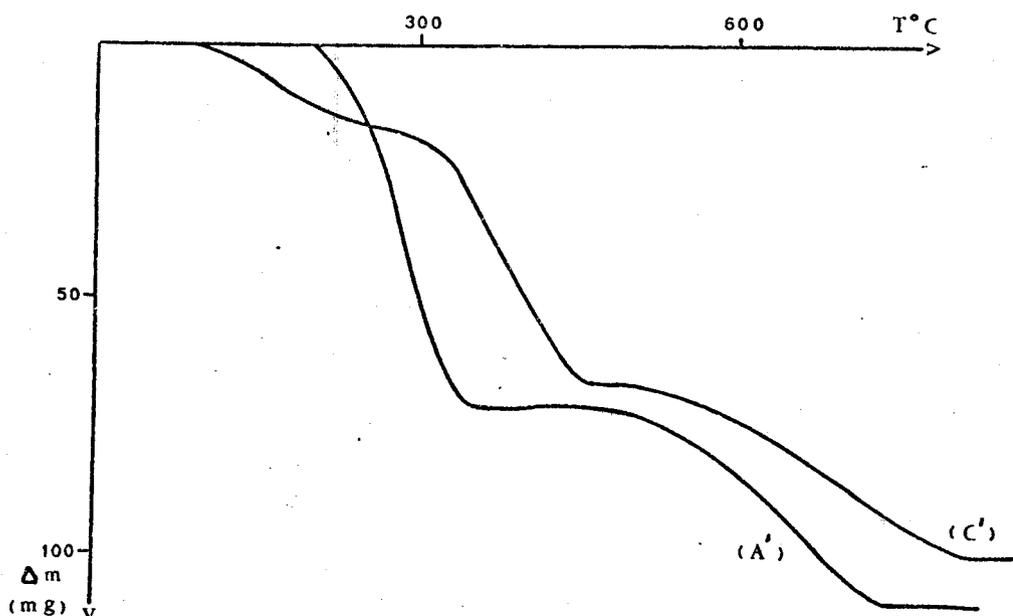


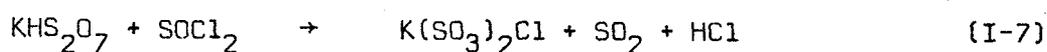
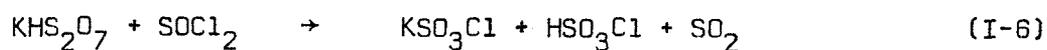
FIG : 4

nous constatons que les solides formés par la réaction sont  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ . Quant aux filtrats des expériences A' et D', déduction faite du  $\text{SOCl}_2$  résiduel et des traces de  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  (expérience A'), leur analyse s'interprète à partir du mélange  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ .

Il est alors possible de dresser les bilans complets de ces deux expériences ramenés à 10 moles de  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  initial. Nous trouvons :

$\text{KHS}_2\text{O}_7$	$\text{KSO}_3\text{Cl}$	$\text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$	$\text{HSO}_3\text{Cl}$
5,66	1,56	2,58	1,43
0	5,73	4,31	5,66

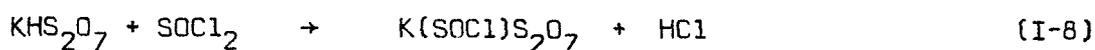
Ces bilans, ainsi que les présences de SO<sub>2</sub> et de HCl dans la phase volatile, impliquent donc l'existence de deux réactions :



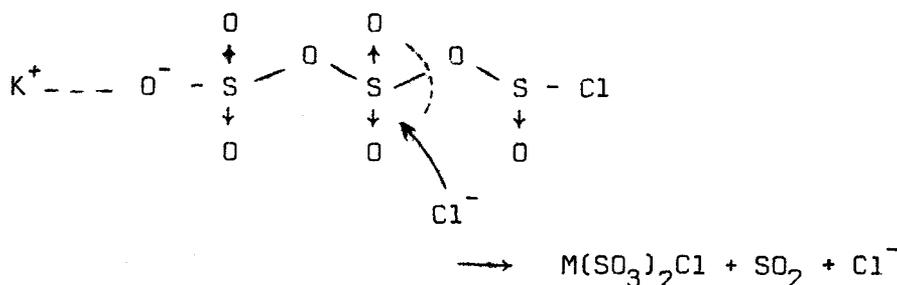
Les mêmes constatations ont pu être faites pour les réactions SOCl<sub>2</sub> - hydrogénéodisulfates de sodium ou d'ammonium. Aucune différence notable de réactivité de ces sels suivant le cation n'a été remarquée. Nous justifions ces résultats à l'aide de deux mécanismes :

. L'un M'<sub>1</sub> confirme la validité de celui établi pour MHSO<sub>4</sub> + SOCl<sub>2</sub> (M<sub>1</sub>). Il se décompose en deux étapes :

- . Une réaction acide-base , rapide, confirmant ainsi les propriétés plus acides des hydrogénéodisulfates (KHSO<sub>4</sub> réagit faiblement à partir de 35°C).

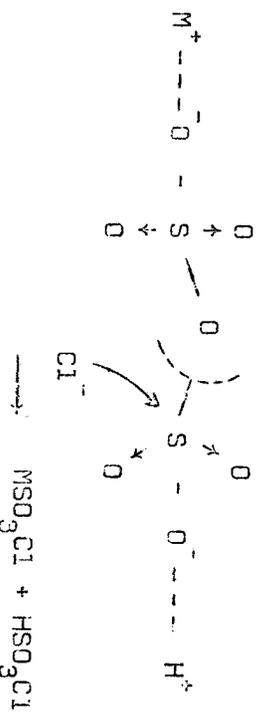


- . Une attaque nucléophile de Cl<sup>-</sup> entraînant une coupure du pont S<sub>VI</sub> - O - S<sub>IV</sub>



• Le second  $M_2$  est basé sur une coupure directe du pont S - O - S de l'hydrogénéodisulfate, le soufre possédant déjà une charge partielle positive avant la substitution de  $H^+$  par  $SOCl^+$ . Si la théorie de Sanderson attribuée à chaque élément de la molécule la même électronégativité, on peut cependant concevoir que le soufre VI voisin du groupement le plus électronégatif ( $H^+$  ou  $M^+$ ) sera plus positif que l'autre et préférentiellement attaqué par  $Cl^-$ .

Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'étude structurale de  $S_2O_7HNO_2$  réalisée par Steeman (18) qui met en évidence des longueurs de liaison S - O du pont S - O - S différentes, la liaison la plus fragile étant la plus proche du cation le plus électronégatif ( $H^+ > NO_2^+ > NO^+ > NH_4^+ > K^+$ ).



### 3) LES DISULFATES

L'étude précédente a mis en évidence l'existence d'un mécanisme  $M_2$  basé sur la rupture du pont S - O - S de l'hydrogénéodisulfate et justifiant la formation de l'acide chlorosulfurique et de son sel.

Notre souci étant d'aboutir à une synthèse aisée du chlorosulfate pur, nous devons tout en essayant de justifier ce mécanisme utiliser un composé ne possédant pas de proton, ce qui évite d'une part la formation de chlorodisulfate par un mécanisme du type  $M_1$ , d'autre part celle de  $HSO_3Cl$  soluble

sant une partie du chlorosulfate formé.

Nous avons donc été amenés à étudier l'action de  $\text{SOCl}_2$  sur les disulfates. L'ensemble des résultats des dosages est reporté en annexe expérimentale.

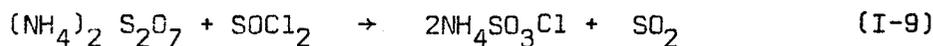
. les disulfates symétriques  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$

- M = Na, K

Comme le laissait prévoir l'action de  $\text{SOCl}_2$  sur  $\text{MHSO}_4$  ( M = Na, K) on ne note pas de réaction entre le chlorure de thionyle et les disulfates de sodium ou de potassium après 15 jours de contact à température ordinaire ou en ampoule scellée à  $100^\circ\text{C}$ .

- M =  $\text{NH}_4$

$\text{SOCl}_2$  réagit avec le disulfate d'ammonium. La réaction évolue lentement avec le temps, plus rapidement en élevant la température (tableau 7'). Elle devient totale à  $70^\circ\text{C}$ . On a alors :



La difficulté d'obtention de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  ne permet pas d'envisager cette réaction comme préparation de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ . Par contre, il devient possible d'utiliser l'hydrogénosulfate à une température plus élevée. En effet, la réaction parasite du type I-3 produisant du disulfate selon :



gênante si  $M = Na$  ou  $K$  (puisque ces disulfates ne réagissent pas avec  $SOCl_2$ ) ne l'est plus pour  $M = NH_4$ .

-  $M = NO$

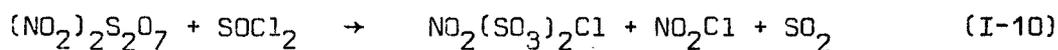
L'action de  $SOCl_2$  est ici plus efficace. Cependant, des analyses successives montrent que la réaction n'est totale, à température ordinaire, qu'après trois jours de contact. Les rapports S/N/Cl (tableau 8') voisins de 1 et le cliché de diffraction X confirment ici encore la présence de chlorosulfate de nitrosyle formé suivant une réaction du type I-9. Il convient cependant de noter que le produit obtenu (le rapport S/Cl est voisin de 1,03) est souillé de traces de chlorodisulfate.

-  $M = NO_2$

Par analogie avec les réactions précédentes, nous devons obtenir le chlorosulfate de nitryle.

Or le produit obtenu après réaction à température ordinaire est identifié par dosage et diffraction X comme étant le chlorodisulfate de nitryle. La phase volatile est constituée de  $NO_2Cl$  et  $SO_2$ .

La réaction s'écrit :



Si son rendement est faible, elle permet la préparation d'un produit très

pur , contrairement à la plupart des méthodes antérieures (tableau 9' et tableau 1),

AUTEURS	METHODES	S/C1
BATEY-SISLEY (19)	$\text{NO}_2\text{Cl}$ (excès) + $\text{SO}_3$ - 75°C	2,29
WEINREICH (20)	$\text{NO}_2\text{Cl}$ (excès) + $\text{SO}_3$ dans $\text{SO}_2$	2,32
VANDORPE (21)	$\text{NO}_2\text{Cl}$ + $\text{SO}_3$ (excès)	2,01
VAST (22)	$\text{NO}_2\text{Cl}$ + $\text{SO}_3$ excès)	2,08

- T A B L E A U 1 -

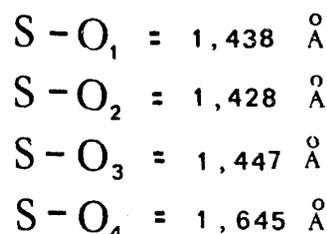
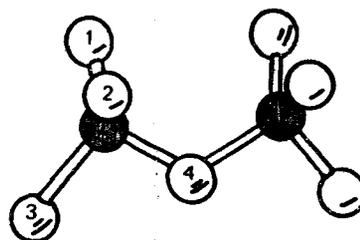
Les valeurs du rapport S/C1 (19,20,22) mettent en évidence un défaut de  $\text{Cl}^-$  dû à la présence de polysulfates établie par Noël (23) dans la réaction  $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ .

Ces composés , dans l'hypothèse où ils se formeraient durant notre réaction, seraient chlorurés par  $\text{SOCl}_2$ . Il serait donc possible d'améliorer la qualité des produits obtenus par (19) (20) (22) par une simple addition de  $\text{SOCl}_2$ .

- Mécanisme de chloruration ( $\text{M}_3$ )

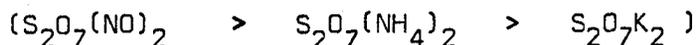
Mis à part le cas où  $\text{M} = \text{NO}_2$ , le passage du disulfate  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$  au chloro-

sulfate implique la coupure de l'une des liaisons du pont S - O - S. Celles-ci sont en effet les plus fragiles, comme le prouvent les longueurs des liaisons portées sur la figure (5), valeurs établies à partir d'une étude structurale de  $K_2S_2O_7$  faite par Lynton et Truter (24).



- FIG : 5 -

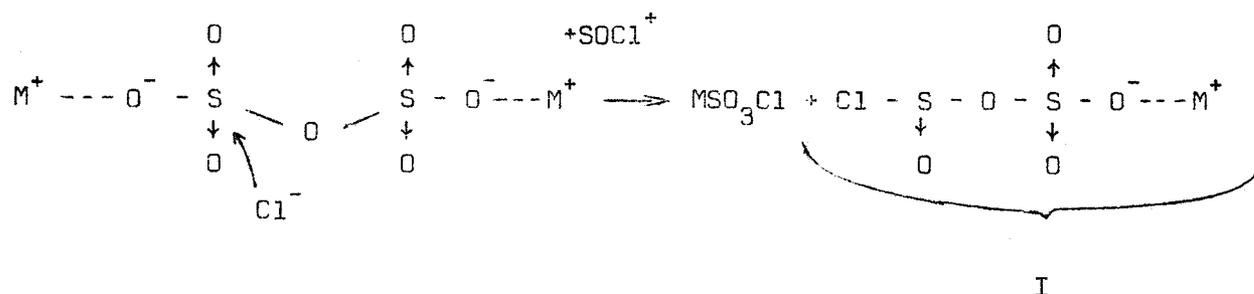
Cependant, la coupure de cette liaison ne peut avoir lieu qu'après attaque nucléophile de  $Cl^-$ . Or le calcul de l'électronégativité de ces composés selon Sanderson (tableau 2) montre que seuls les disulfates de nitrosyle et d'ammonium ont des atomes de soufre possédant une charge partielle positive et sont donc susceptibles de réagir, ce que confirme nos expériences. De plus, l'ordre des cinétiques de ces réactions est le même que celui des charges partielles sur le soufre.



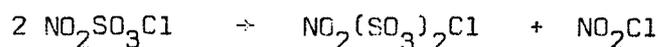
DISULFATE	ELECTRONEGATIVITE	CHARGE PARTIELLE POSITIVE SUR S
$S_2O_7K_2$	3,91	-
$S_2O_7Na_2$	3,91	-
$S_2O_7(NH_4)_2$	4,26	0,03
$S_2O_7(NO)_2$	4,91	0,19
$S_2O_7(NO_2)_2$	4,95	0,20

- TABLEAU 2 -

Nous adopterons donc comme mécanisme (M<sub>3</sub>) le schéma suivant :



Le composé I formé étant identique à celui obtenu lors de la réaction acide-base entre  $\text{MHSO}_4$  et  $\text{SOCl}_2$ . Il subit lui-même l'attaque de  $\text{Cl}^-$  (réaction I-5). Dans le cas du disulfate de nitryle, dont l'électronégativité est voisine de celle de  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  (tableau 2) nous admettons, par analogie avec les autres disulfates la formation transitoire de chlorosulfate de nitryle suivant le mécanisme décrit précédemment. Cependant, ce produit est très probablement instable. En effet si R.C. Paul (25) est le seul à avoir proposé une méthode de préparation de  $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ , ses travaux, repris au laboratoire, aboutissent à l'obtention de  $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ . Aussi, nous supposons que le chlorodisulfate et le chlorure de nitryle mis en évidence lors de la réaction (I-10) sont ses produits de décomposition suivant :

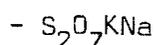


*. Les disulfates dissymétriques  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$*

Nous venons de constater que l'action de  $\text{SOCl}_2$  sur les disulfates (mé-

canisme  $M_3$ ) est d'autant plus rapide que l'électronégativité du sel est plus grande. Or, la nette différence de réactivité entre  $S_2O_7(NH_4)_2$  (réaction incomplète à température ordinaire) et  $S_2O_7H_4$  (réaction totale au bout de quelques heures) n'est pas en accord avec le faible écart d'électronégativité de ces composés (respectivement 4,26 et 4,40).

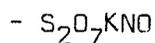
En effet le calcul, d'après Sanderson, attribue aux deux atomes de soufre du disulfate la même charge partielle. Il ne peut s'agir que d'une approximation. En effet, on conçoit facilement que la dissymétrie engendrée dans un disulfate par le remplacement de  $NH_4^+$  par  $H^+$ , cations d'électronégativité distinctes - respectivement 4,52 et 7,47 - doit différencier les deux atomes de soufre et conférer à l'un de ceux-ci une charge partielle supérieure à celle moyenne prévue par la méthode de Sanderson. Il était donc intéressant d'étudier le comportement des disulfates dissymétriques dans  $SOCl_2$ . Nous nous sommes limités à 2 d'entre eux :  $S_2O_7KNa$  et  $S_2O_7KNO$ .



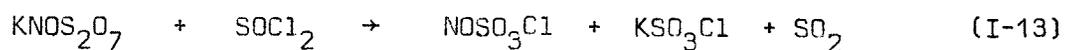
Le disulfate mixte réagit avec  $SOCl_2$  en ampoule scellée vers  $110^\circ C$ . Les rapports  $S/Cl^-$  et  $H^+/Cl^-$  qui sont respectivement voisins de 1 et 2 (tableau 11') ainsi que l'analyse du spectre de diffraction X du produit de réaction confirment la présence des chlorosulfates formés selon :



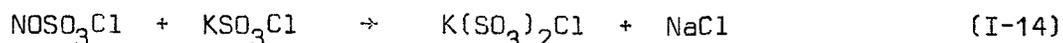
Notons que l'absence de réaction, dans les mêmes conditions, entre  $SOCl_2$  et les disulfates neutres  $Na_2S_2O_7$  et  $K_2S_2O_7$  prouve par voie chimique que  $NaKS_2O_7$  est un composé défini.



On observe une réaction du même type avec le disulfate de potassium-nitrosyle. Cependant, elle est plus rapide et se fait dès la température ordinaire. L'analyse du produit (tableau 12') montre que le solide obtenu est composé de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ . La réaction principale s'écrit :



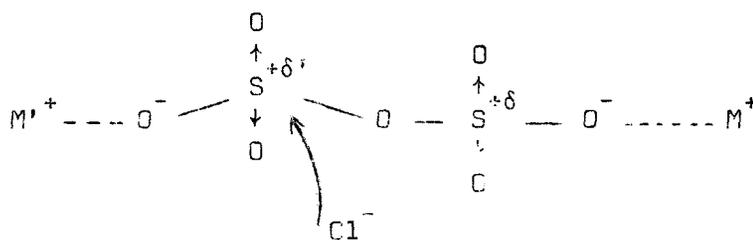
la présence de chlorodisulfate de potassium en faibles quantités est attribuable à une réaction parasite entre les chlorosulfates formés :



Cette dernière réaction, lente, a d'ailleurs été confirmée en mettant en contact dans  $\text{SOCl}_2$  un mélange stoechiométrique des chlorosulfates, les conditions opératoires étant identiques.

#### - Mécanisme

Dans l'un ou l'autre des cas étudiés, les produits de réaction ne nous permettent pas de localiser la coupure dans le pont S - O - S du disulfate selon un mécanisme du type  $\text{M}_3$ . Cependant, il est clair que l'attaque nucléophile a lieu sur l'atome de soufre le plus positif donc le plus proche du cation le plus électronégatif. La liaison entre cet atome et l'oxygène du pont est alors rompue.



(si  $\delta' > \delta$  , soit  $S.R M'^+ > S.RM^+$ )

Remarquons que l'ammonolyse du disulfate potassium- ammonium (26) s'explique avec un mécanisme de ce type, l'attaque nucléophile étant due dans ce cas à  $NH_2^-$ .

#### B - REACTIONS DANS $HSO_3Cl$

Excepté le cas où  $M = NO$ , nous n'avons pu établir, jusqu'à présent, de méthodes suffisamment fiables pour obtenir les chlorosulfates dans le chlorure de thionyle, milieu peu dissociant où les espèces sont très peu solubles. L'étude des mécanismes de réaction nous montre cependant que la chloruration par  $SOCl_2$  est d'autant plus aisée que le composé possède soit :

- . un pont S - O - S
- . un caractère acide marqué
- . des cations d'électronégativité différente.

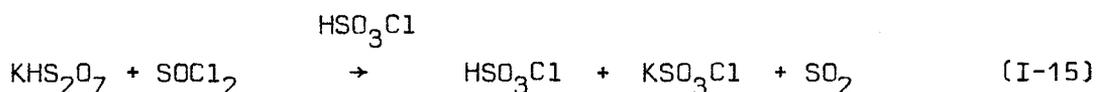
Nous avons donc repris l'étude de la chloruration de  $MHS_2O_7$  qui a ces trois avantages. Cependant, ses propriétés acides sont ici gênantes puisqu'elles conduisent aussi au chlorodisulfate (mécanisme  $M'_1$ ). L'analyse des dosages

des produits de la réaction  $\text{MHS}_2\text{O}_7 + \text{SOCl}_2$  (tableaux 5', 6', 13') montre d'ailleurs que ce mécanisme intervient principalement en début de réaction (le rapport  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-/\text{SO}_3\text{Cl}^- = 1,65$ ). Par contre, en fin de réaction, le chlorosulfate se forme préférentiellement ( $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-/\text{SO}_3\text{Cl}^- = 0,75$ ). Nous attribuons ce phénomène au fait que l'acide chlorosulfurique, formé par le mécanisme  $\text{M}_2$ , atténue le caractère acide de  $\text{MHS}_2\text{O}_7$  dans  $\text{SOCl}_2$  et tend donc à éliminer la réaction acide-base (I-8).

Il devenait alors intéressant de réaliser cette même réaction dans le milieu  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Ce solvant, de plus, solubilise la plupart des espèces minérales étudiées et possède un bon pouvoir dissociant ( $\epsilon = 60$ ). A ce double titre il doit donc, en supprimant l'hétérogénéité, accroître la cinétique des réactions et nous affranchir de l'influence du cation observée dans  $\text{SOCl}_2$ .

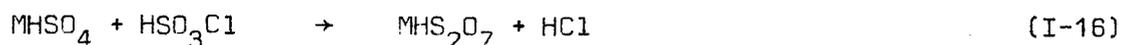
1)  $\text{MHSO}_4 - \text{MHS}_2\text{O}_7$

En ajoutant  $\text{SOCl}_2$  à une solution de  $\text{KH}_2\text{O}_7$  dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , on détecte immédiatement  $\text{SO}_2$  dans la phase volatile. Aucune précipitation n'est observée. En effet, le chlorosulfate étant très soluble dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , la quantité d'acide chlorosulfurique introduit initialement et formé par la réaction (I-15) :



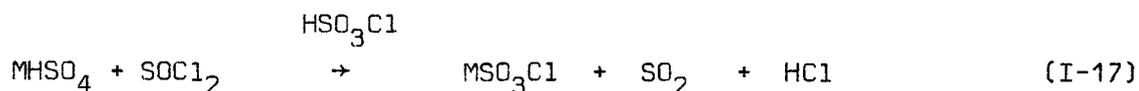
est trop importante pour permettre la précipitation du chlorosulfate. Afin d'isoler ce composé et de confirmer l'écriture de (I-15), il fallait diminuer la quantité de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Nous avons donc choisi comme réactif initial  $\text{MHSO}_4$ . En effet, l'acide chlorosulfurique se comporte vis à vis des hydrogénosulfa-

tes comme réactif (27) selon la réaction de type substitution nucléophile (I-16) (excepté pour M = Na) :



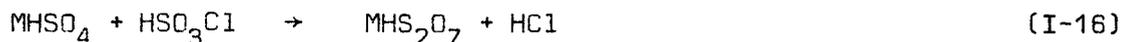
et consomme donc une partie du solvant.

Les réactions ont été réalisées avec les hydrogénosulfates de sodium, potassium et ammonium, en solution saturée dans  $HSO_3Cl$ . L'addition de  $SOCl_2$  est suivie d'un important dégagement gazeux ( $SO_2$  et  $HCl$ ) et d'un début de précipitation. Le dosage des solides obtenus (tableau 14'), leur identification par spectre de diffraction X permettent d'écrire globalement la réaction I-17 :

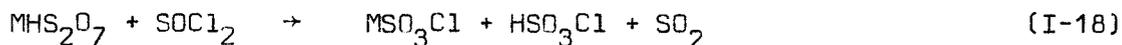


pour M = Na, K,  $NH_4$ .

Cette réaction, qui nous a permis de préparer les chlorosulfates purs, doit donc être envisagée non pas suivant le mécanisme  $M_1$  puisque l'hydrogénosulfate se comporte comme une base dans  $HSO_3Cl$ , mais suivant les réactions :



et

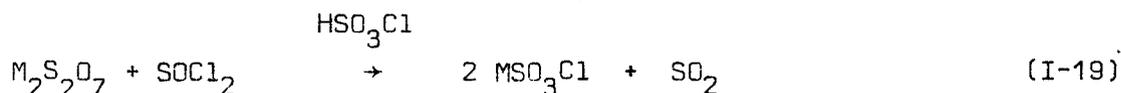


cette dernière réaction, très rapide, déplace, en consommant  $MHS_2O_7$ , l'équilibre (I-16) qui est long à s'établir, comme nous l'avons déjà montré (28).

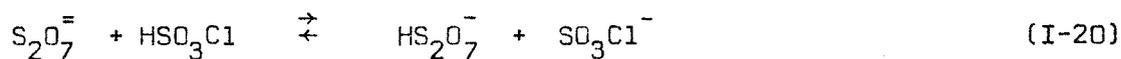
## 2) LES DISULFATES

L'étude de la réaction (I-16) montre que si  $M = Na$  (26), le solide obtenu est le disulfate  $Na_2S_2O_7$ . Cependant, nous avons vu précédemment que  $SOCl_2$  donne avec une "solution" de  $NaHSO_4$  dans  $HSO_3Cl$  le chlorosulfate de sodium. Il faut donc admettre que  $Na_2S_2O_7$  réagit lui-même avec  $SOCl_2$  en présence d'acide chlorosulfurique.

Nous avons donc étudié la réaction  $M_2S_2O_7 + SOCl_2$  dans  $HSO_3Cl$  ( $M=Na,K$ ). Le disulfate est dissout par petites fractions dans  $HSO_3Cl$  jusqu'à saturation;  $SOCl_2$  est ensuite ajouté. On observe une précipitation progressive. Après caractérisation des produits (tableau 15') on peut écrire la réaction suivante :



Nous justifions l'existence de cette réaction - impossible sans acide chlorosulfurique - en admettant la présence de l'ion  $S_2O_7^{--}$  dans ce solvant dissociant. Cet ion, qui possède des propriétés basiques, et le solvant, conduisent à l'équilibre :



équilibre qui est déplacé vers la droite par suite de la consommation de  $HS_2O_7^-$  par  $SOCl_2$ .

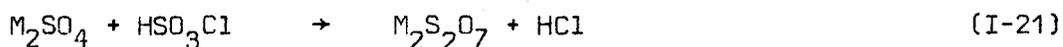
Nos résultats expliquent pourquoi Ciruna et Robinson (29) obtiennent le chlorosulfate pur par action de  $NaCl$  sur  $HSO_3Cl$  à l'ébullition, puis addition de  $SOCl_2$  pour la précipitation de  $MSO_3Cl$ . Une étude de la réaction

NaCl + HSO<sub>3</sub>Cl au laboratoire (6) a montré que, même à température ordinaire, le chlorosulfate est souillé de disulfate, la proportion de ce dernier augmentant avec la température. Dans ces conditions, la pureté du produit obtenu par (29) ne peut se justifier que par le pouvoir chlorurant de SOCl<sub>2</sub> en présence de HSO<sub>3</sub>Cl que nous avons mis en évidence.

### 3) LES SULFATES

Les expériences précédentes ont montré le rôle ionisant et réactif de HSO<sub>3</sub>Cl. Dès lors pour tout produit initial X sur lequel HSO<sub>3</sub>Cl réagit pour former l'hydrogénosulfate, le disulfate ou l'hydrogénodisulfate, l'action de SOCl<sub>2</sub> doit conduire au chlorosulfate.

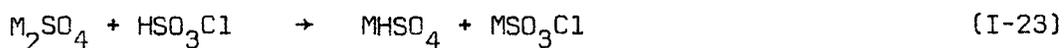
Nous avons donc songé à utiliser M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme produit de départ : Schiff (30) signale en effet que :



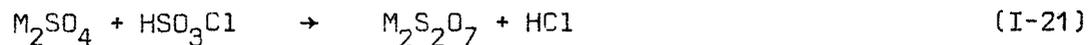
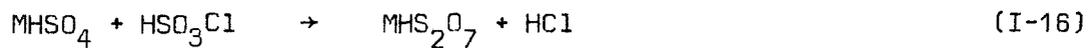
Les conditions opératoires restent les mêmes. Après analyse des produits de réaction obtenus à partir des sulfates de sodium et de lithium (tableau 16') nous pouvons écrire :



l'obtention du chlorosulfate se justifiait d'une part grâce au pouvoir acide de HSO<sub>3</sub>Cl :

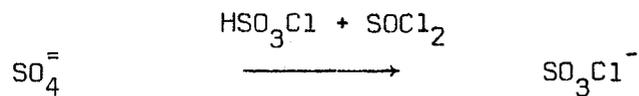


et à son pouvoir sulfonant :



d'autre part, grâce au pouvoir chlorurant de  $SOCl_2$  vis à vis de  $MHSO_4$ ,  
 $MHS_2O_7$  et  $M_2S_2O_7$ .

Ainsi, cette nouvelle préparation des chlorosulfates peut être schématisée  
par :



Elle apparait être plus avantageuse que les précédentes, les sulfates étant  
des produits commerciaux plus purs que les hydrogénosulfates et disulfates.  
Elle nous a permis d'isoler à l'état pur les chlorosulfates de lithium, so-  
dium potassium et ammonium.

- 1) P. CLAEISSON  
J. Prakt. Chem (2) 19, 231 (1879)
- (2) T. SANDMEYER  
Chem. Ber. 19, 857 (1886)
- (3) R. WILLIAMSON  
J. Chem. Soc. 10, p. 97 , (1857)
- (4) W.W. BINKLEY, E.F. DEGERING  
J. Am. Chem. Soc. 60, p. 2810 (1938)
- (5) F.W. BUSHONG  
Amer. Chem. J. 30, p. 212 (1903)
- (6) E.PUSKARIC  
Thèse Université des Sciences et Techniques de Lille (1976)
- (7) H. SPANAU, E. BRUNNECK  
Z. Anorg. Allg. Chem. 270, p. 201 (1952)
- (8) T.H. NORRIS  
J. Phys. Chem. 63, p. 383, (1959)
- (9) W.R. KVINER, W. WINDUS  
Org. Syn. Coll. vol 2, p. 136 (1943)
- (10) J. COSON  
Org. Syn. Coll, Vol. 3, p. 169 (1955)
- (11) B. VANDORPE, J.HEUBEL  
C.R. Acad. Sc. Paris. 260, p. 619 (1965)
- (12) R. DE JAEGER, B. VANDORPE, J. HEUBEL  
Rev. Chim. Min. 4, p. 195 (1967)
- (13) GRIGORYAN, GAZARYAN, MOVSIYAN, AZUTYUNYAN  
Izv. Akad. Nauk. Arm. SSSR. Khim. Nauk . 18(4) p. 408 (1965) d'après  
C.A. 64, 277c
- (14) M. WARTEL, J.HEUBEL  
C.R.Acad. Sc. 261, p. 5509 (1965)
- (15) E. PUSKARIC, J.HEUBEL  
C.R.Acad. Sc. Paris, 267, p. 965 (1968)

- (16) R.T. SANDERSON  
Chemical periodicity - Reinhold publishing corporation - New York(1960)
- (17) P. LEGRAND  
Thèse Université Sciences et Techniques de Lille (1971)
- (18) J.W.M. STEEMAN, C.H. MAC GILLARY  
Acta Cryst. 7, p. 402 (1954)
- (19) H.H. BATEY, H.H. SISLER  
J. Am. Chem. Soc. 74, p. 3408 (1952)
- (20) G.H. WEINREICH  
Bull. Soc. Chim. Fr. p. 282 (1963)
- (21) B. VANDORPE  
Thèse Université Sciences et Techniques de Lille (1966)
- (22) P. VAST  
Thèse Université Sciences et Techniques de Lille (1969)
- (23) S. NOEL  
Thèse Université Sciences et Techniques de Lille (1970)
- (24) H. LYNTON, M.R. TRUTER  
J. Chem. Soc. p. 5112 (1960)
- (25) R.C. PAUL, C.L. ARORA, K.C. MALHOTRA  
Ind. J. Chem. 10, p. 92 (1972)
- (26) P. LEGRAND, M. WARTEL, J.HEUBEL  
Rev. Chim. Min. 6, p. 543 (1969)
- (27) P. LEGRAND, M. WARTEL, J.HEUBEL  
Rev. Chim. Min. 5, p. 1155 (1968)
- (28) Y.AUGER, P. LEGRAND, J.HEUBEL  
C.R. Acad. Sc. 269,p. 493 (1969)
- (29) J.A. CIRUNA, E.A. ROBINSON  
Can.J. Chem. 46, p. 1715 (1968)
- (30) SCHIFF  
Lieb. Ann. 126, p. 167 (1863)

## C H A P I T R E    I I

### ETUDES PHYSICO CHIMIQUE DES CHLOROSULFATES.

#### A - SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE ET RAMAN

1) EXPERIMENTATION ET RESULTATS p. 33

2) DISCUSSION ET INTERPRETATION p. 34

. Spectres Raman des chlorosulfates ioniques

. Influence du cation

. Spectres infra rouge

. Spectre Raman du chlorosulfate de méthyle

#### B - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

1) METHODE p. 48

2) RESULTATS ET DISCUSSION p. 49

.  $\Lambda_0$ ,  $K_A$ ,  $\alpha$

. Conductibilité ionique limite et solvatation

#### C - ETUDE ELECTROCHIMIQUE

1) CAS OU AUCUN SEL N'EST ASSOCIE p. 57

2) LE CHLORURE EST SEUL ASSOCIE p. 58

3) LE CHLORURE ET LE CHLOROSULFATE SONT ASSOCIES p. 67

4) CHLORURE, CHLOROSULFATE et PERCHLORATE SONT ASSOCIES p. 67

5)  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  p. 70

6) COMPARAISON CHLOROSULFATE - THIOCYANOSULFATE p. 79

## A - SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN DES CHLOROSULFATES.

Après avoir mis au point un procédé de synthèse des chlorosulfates, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés physico chimiques. Il nous a semblé en effet utile de vérifier dans un premier temps les hypothèses établies lors de l'étude de leurs caractères chimiques (14) au moyen de la spectroscopie moléculaire et de confirmer l'existence de la "fonction" chlorosulfate.

Jusqu'à ces dernières années, les données bibliographiques étaient relativement pauvres dans ce domaine : citons principalement les travaux de Butcher (1), de R. Vogel, Hogler (2) et de Simon (3) sur les chlorosulfates organiques  $ROSO_2Cl$  ainsi que ceux de R.S. Gillepsie et E.A. Robinson (4) concernant la spectroscopie Raman des solutions de chlorosulfate de sodium et de potassium dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ces travaux ont servi de base par la suite à d'autres publications (5) (6) (7) (8) (9). Nos investigations nous ont amenés à reprendre l'étude infra-rouge des sels alcalins, à la compléter par celle d'autres sels monovalents et à réaliser, pour la première fois les spectres Raman des chlorosulfates  $MSO_3Cl$ , à l'état solide ( $M = Li, Na, K, Cs, NH_4, NO, (C_2H_5)_4N, HPy$ ) ou liquide ( $M=CH_3$ ), à l'état fondu ( $M = NH_4$ ) et en solution dans le sulfolane ( $M=Li, (C_2H_5)_4N, HPy$ ). Simultanément, les travaux de Gerding (11) (10) sont venus confirmer notre nouvelle interprétation des spectres des chlorosulfates (12).

### 1) EXPERIMENTATION ET RESULTATS.

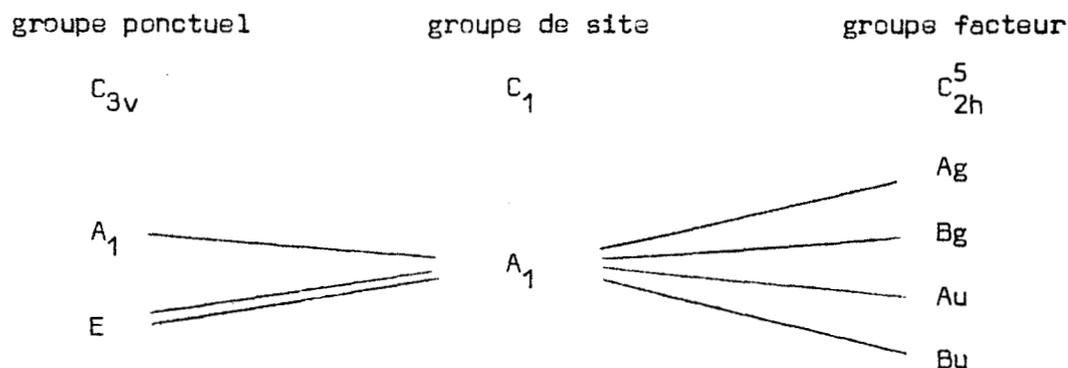
En vue de leur étude en spectroscopie infra-rouge, les solides ont été broyés en boîte sèche, mis en suspension dans le nujol et placé entre deux fenêtres en chlorure d'argent. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un

spectrophotomètre PE 457, le domaine exploré s'étendant de 450 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

En diffusion Raman, les solides ou leurs solutions, en concentration variable dans le sulfolane (TMS) sont introduits dans des tubes de verre scellés de 8 mm de diamètre. Les appareillages utilisés ont été soit le spectrophotomètre "CODERG" PH1 équipé d'un monochromateur double à réseaux couplés à 1800 traits/mm. et d'un laser He-Ne de 180 mv, soit le spectrophotomètre CODERG T800 avec un laser argon de 300 mW. Dans le cas particulier de l'étude du chlorosulfate d'ammonium à l'état fondu un dispositif spécial nécessitant une régulation thermique précise (de l'ordre du degré) a dû être adapté. Nous le décrivons en annexe expérimentale.

## 2) DISCUSSION ET INTERPRETATION

Une étude cristalline du chlorosulfate de nitrosyle (13) a montré que ce composé est ionique et que le groupe d'espace est  $P2_1/c$  avec 4 molécules par maille. D'autre part, l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  possède la symétrie  $C_{3v}$ . Ceci permet de déduire que le groupe de site est  $C_1$  et le groupe facteur  $C_{2h}^5$ . Dans ces conditions la table de corrélation pour l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  s'établit comme suit :



Dans ces conditions, pour l'ion isolé  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , 6 vibrations fondamentales doivent être observées, toutes actives en infra-rouge et en diffusion Raman et réparties en 3 d'espèce  $A_1$  symétriques et 3 d'espèces E doublement dégénérées. A l'état solide, les effets de site et de couplages intermoléculaires peuvent intervenir, d'où le tableau suivant :

ion isolé		effet de site		effet de couplage
$3A_1$	→	$3A_1$	→	$3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$
$3E$	→	$6A_1$	→	$6A_g + 6B_g + 6A_u + 6B_u$

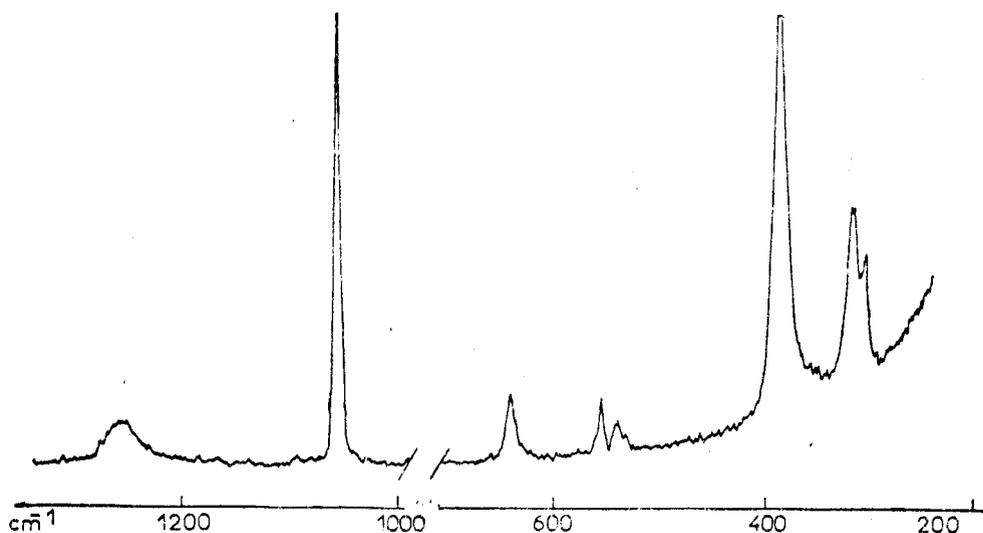
- T A B L E A U 3 -

Remarquons que  $\text{NO}^+$  étant plus électronégatif que les cations  $\text{NH}_4^+$  (4,52),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  (3,78),  $\text{HPy}^+$  (4,05),  $\text{Na}^+$  (2,44),  $\text{K}^+$  (1,77),  $\text{Cs}^+$  (1,38) et  $\text{Li}^+$  (2,53), les chlorosulfates correspondants seront plus ioniques que  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  et on peut donc s'attendre à une structure et à des spectres du même type pour ces différents sels à l'état solide.

Nous discuterons dans un premier temps de l'attribution des fréquences Raman (§ 2a et 2b). Les résultats seront ensuite utilisés pour interpréter les spectres infrarouge où s'ajoutent les harmoniques et les combinaisons (§2c).

Nous décrivons séparément (§2d) le spectre Raman du chlorosulfate de méthyle. Ce composé, de structure covalente (14) ne possède pas en effet les mêmes éléments de symétrie que les autres chlorosulfates étudiés.

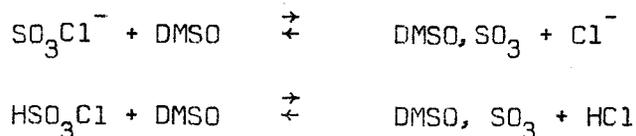
## 2a - SPECTRES RAMAN DES CHLOROSULFATES IONIQUES

Spectre Raman de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  à l'état solideDomaine des vibrations S - Cl

Deux groupes de raies sont mis en évidence : le premier, compris entre 298 et  $325\text{ cm}^{-1}$  est dédoublé à l'état solide pour  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{NO}$ , ce qui peut être attribué à une levée de dégénérescence d'une espèce E due à un effet de site, soit  $\nu_6$  (E). Le spectre de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  fondu ainsi que ceux des chlorosulfates en solution dans le sulfolane ne laissent plus apparaître qu'une raie dépolarisée entre 299 et  $317\text{ cm}^{-1}$ . Cette vibration a été signalée de façon erronée par Gillespie (4) vers  $200\text{ cm}^{-1}$ . La présence de cette dernière peut s'expliquer par le mode opératoire utilisé. En effet, les auteurs ont introduit dans le solvant D.M.S.O non pas les chlorosulfates solides mais une solution concentrée de chlorure dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ .

Nous verrons plus loin (chapitre III-1) que le nombre donneur élevé du D.M.S.O suggère une réaction de transfert de  $\text{SO}_3$  partielle avec  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et

totale avec  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  selon :



Dans ces conditions la raie observée à  $200 \text{ cm}^{-1}$  est probablement due à un produit secondaire, le complexe  $\text{DMSO}, \text{SO}_3$  étant lui-même peu stable en milieu acide. Par ailleurs la présence de bandes à  $311$  et  $337 \text{ cm}^{-1}$  du solvant ne pouvait pas permettre aux auteurs d'observer la  $\nu_6(\text{E})$  vers  $320 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le domaine spectral  $341-429 \text{ cm}^{-1}$  nous observons toujours une raie unique fortement polarisée qui est la plus intense du spectre, attribuée à l'espèce  $\text{A}_1 (\nu_3)$ . Ceci est en accord avec les travaux antérieurs, excepté ceux de Waddington (15).

#### Domaine des vibrations du groupement $\text{SO}_3$

Les basses fréquences de ce domaine (entre  $500$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$ ) sont relatives aux vibrations de déformation de  $\text{SO}_3$ . Les bandes situées vers  $550 \text{ cm}^{-1}$  sont dédoublées seulement à l'état solide (excepté  $\text{M} = \text{Cs}$ ), peu intenses et dépolarisées. Elles sont attribuées à  $\nu_5(\text{E})$ . La raie située vers  $640 \text{ cm}^{-1}$  est toujours unique à l'état solide et polarisée. Il s'agit donc de la  $\nu_2$  d'espèce A.

Ces fréquences sont relevées à  $535$  et  $585 \text{ cm}^{-1}$  par Gillespie (4). Les écarts observés par rapport à nos valeurs (chlorosulfates à l'état solide) sont vraisemblablement dus à un effet de solvant puisque nous remarquons déjà un faible glissement des raies, vers les fréquences plus faibles, dans

les spectres des chlorosulfates en solution dans le sulfolane. Or ce dernier possède des propriétés solvatantes moins marquées que celles du D.M.S.O. Cependant, il apparait de plus, dans (4), que les vibrations symétriques et antisymétriques sont inversées.

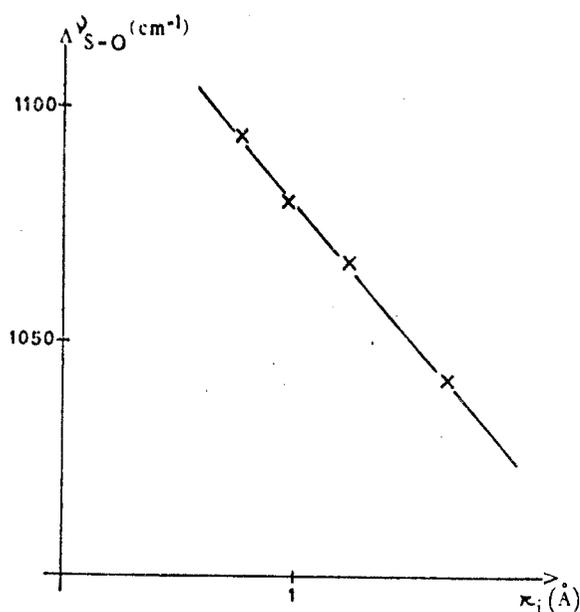
Quant aux fréquences de valence de  $\text{SO}_3$ , elles peuvent être attribuées sans ambiguïté :

. à la vibration symétrique  $\nu_1 (A_1)$  (raie intense et fortement polarisée) située autour de  $1050 \text{ cm}^{-1}$  suivant le cation

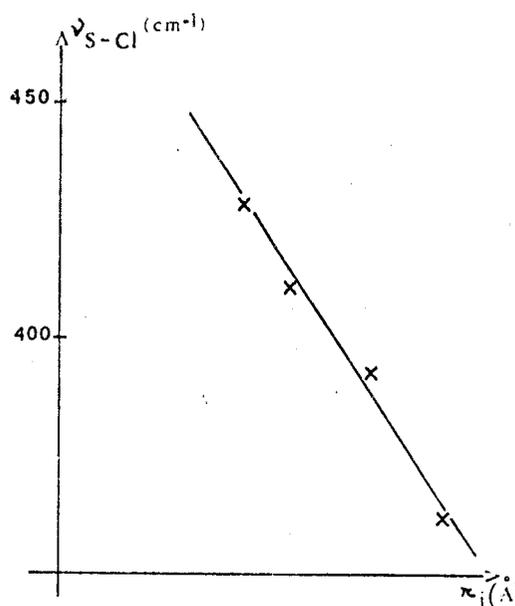
. à la vibration antisymétrique  $\nu_4 (E)$  vers  $1260 \text{ cm}^{-1}$  (raies faibles souvent dédoublées, masquées par la fluorescence dans le cas où  $M = \text{Na}$ ).

### 2b - INFLUENCE DU CATION

Le tableau 4 montre clairement que les fréquences d'espèces  $A_1$  des chlorosulfates varient en fonction du rayon ionique du cation associé (fig. 6 et 7).



- fig. 6 -



- Fig. 7 -

Variation des fréquences d'espèce  $A_1$  en fonction du rayon ionique du cation.

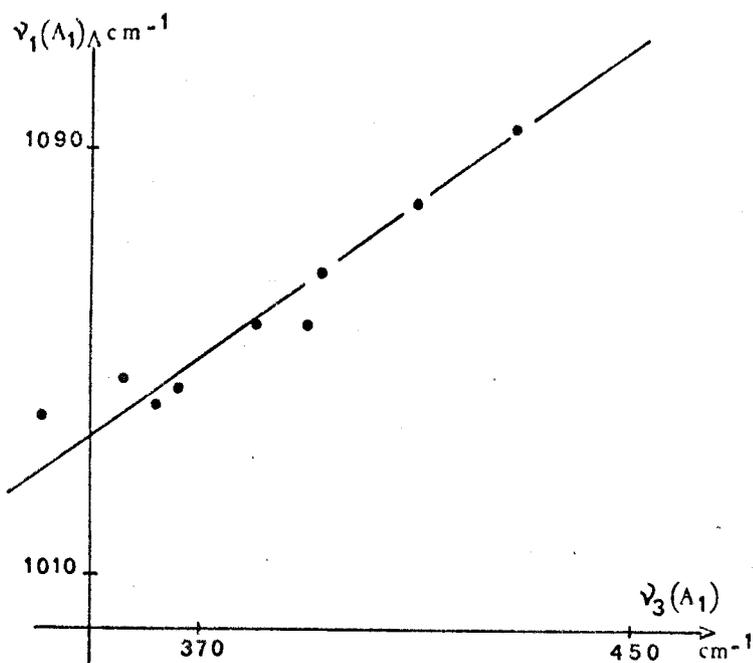
# SPECTRES RAMAN DE L'ION $\text{SO}_3\text{Cl}^-$

ATTRIBUTION	Li <sup>+</sup> a	Li <sup>+</sup> b	Na <sup>+</sup> a	K <sup>+</sup> a	Cs <sup>+</sup> a	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> a	(Me)N <sup>+</sup> c	(Et) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> a	N <sup>+</sup> b	HPy <sup>+</sup> a	HPy <sup>+</sup> b	NO <sup>+</sup> a
$\nu_6$ (E) S-Cl wag	306	(1/1)	314	325	310	298	304	298	(1/1)	303	(1/1)	311
	320	310 (0,83)	321			320					302 (0,90)	322
$\nu_3$ (A <sub>1</sub> ) S-Cl stretch	429	361 (0,06)	411	393	362	381	356	341	344 (0,13)	366	352 (0,10)	390
	561	549 (0,80)	542	547	536	542	541	536	540 (0,94)	544	543 (0,90)	541
$\nu_5$ (E) asym. SO <sub>3</sub> bend	567		563	560	542	561						555
$\nu_2$ (A <sub>1</sub> ) sym. SO <sub>3</sub> bend	639	614 (0,14)	650	641	580	627	597	584	560 << 585	584	560 << 585	639
$\nu_1$ (A <sub>1</sub> ) sym. SO <sub>3</sub> stretch	1094	1056 (0,12)	1080	1067	1042	1057	1047	1040	1045 (0,05)	1045	1049 (0,10)	1057
$\nu_4$ (E) asym. SO <sub>3</sub> stretch	1240			1277	1311	1244	1238	1273	1234	1203	1246	1259
	1260		Fluorescence	1292	1320	1288						1275

- Tableau 4 -

a = Spectres des chlorosulfates à l'état solide  
 b = Spectres des chlorosulfates en solution dans le sulfolane  
 c = Résultats de H-GERDING (11)





Frequences d'allongement symétrique des chlorosulfates à l'état solide

- Fig. 8 -

Nous constatons que plus ce rayon est petit ( $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$  et  $\text{NH}_4^+ < (\text{CH}_3)_4\text{N}^+ < (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ) plus les fréquences d'élongation symétrique S-O et S-Cl sont élevées. La fréquence de déformation de l'angle O-S-O est particulièrement perturbée dans le cas des cations volumineux ( $\text{Cs}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  et  $\text{HPy}^+$ ). Bien que les relations entre fréquences d'élongation et distances interatomiques ne soient

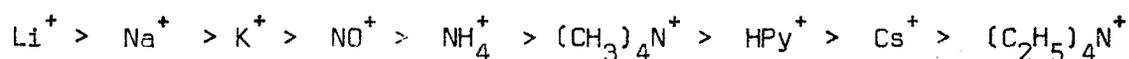
pas simples, il est logique de considérer que leurs variations se fassent en sens contraire. En utilisant la notion du produit  $P(A_1)$  des fréquences ou règle de Teller et Redlich (16) adaptée par Cerf (17) aux structures  $\text{AY}_4$  et  $\text{AY}_3\text{X}$  correspondant à des groupes de symétrie  $T_d$  et  $C_{3v}$ , on constate que ce produit aura une valeur d'autant plus élevée que les distances S-Cl et S-O seront courtes. Or en présence d'un pouvoir polarisant croissant du cation, la densité électronique de la couche valentielle de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  augmente aux dépens de l'atome central.

La charge partielle de ce dernier, rendue plus positive, accroît l'effet de rétrodonation des atomes périphériques, donc le taux de liaison  $d\pi-p\pi$  et par suite diminue les longueurs de liaison. Le produit  $P(A_1)$  doit donc être représentatif de l'état de contraction de l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , comme cela a déjà été

vérifié pour l'ion fluorosulfate (18-19). Cependant, dans ce dernier cas, l'électronégativité du fluor (5,75) étant supérieure à celle de l'oxygène (5,21) et du chlore (4,93), les variations de rétrodonation sous l'action d'un champ polarisant ne se font pas comme dans  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ . Elles doivent être plus nettes pour la liaison S-F (comparativement à S-Cl) et pour la liaison S-O de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (par rapport à la même liaison dans  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ). L'étude des spectres des chlorosulfates et fluorosulfates (20) alcalins confirme ces hypothèses :

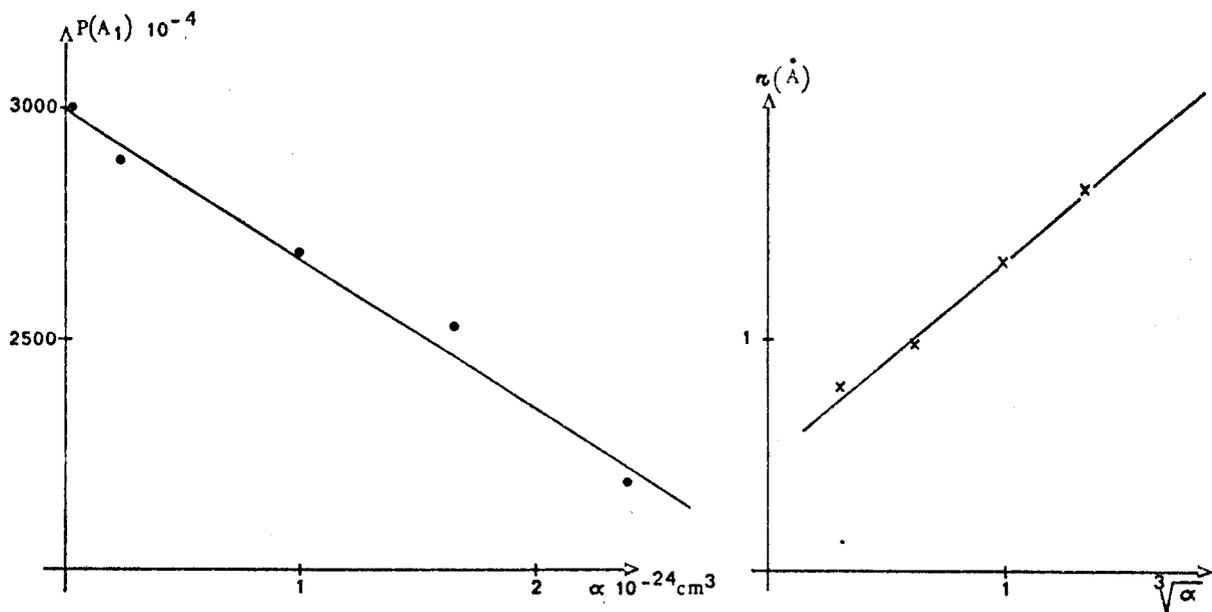
S-F	: de $812 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Li}^+$ ) à $715 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Cs}^+$ )	$\Delta\nu = 97 \text{ cm}^{-1}$
S-Cl	: de $429 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Li}^+$ ) à $362 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Cs}^+$ )	$\Delta\nu = 67 \text{ cm}^{-1}$
S-O( $\text{SO}_3\text{F}^-$ )	: de $1118 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Li}^+$ ) à $1078 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Cs}^+$ )	$\Delta\nu = 40 \text{ cm}^{-1}$
S-O( $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ )	: de $1094 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Li}^+$ ) à $1042 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Cs}^+$ )	$\Delta\nu = 52 \text{ cm}^{-1}$

Les valeurs des produits  $P(A_1)$  calculées à partir des fréquences relevées dans le tableau (4) nous permettent donc de classer les différents cations selon leur pouvoir polarisant soit :



D'autre part, l'organisation des ions dans la maille cristalline étant liée à l'influence réciproque anion-cation, on peut imaginer qu'à une certaine déformation de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  est associée une déformation du cation. Nous avons donc étudié la variation du produit  $P(A_1)$  "image" de la contraction de l'ion chlorosulfate en fonction de la polarisabilité du cation. Les ré-

sultats (fig 9) mettent en évidence une corrélation linéaire entre ces deux facteurs.



- Fig : 9 -

Variation du produit de fréquences  $P(A_1)$  en fonction de la polarisabilité du cation.

Relation entre la polarisabilité et le rayon ionique du cation.

Comme la polarisabilité  $\alpha$  d'un ion constitue une mesure indirecte de son volume, il nous est donc possible d'évaluer à partir de la figure (9) ( $P(A_1) = f(\alpha)$  et  $\sqrt[3]{\alpha} = f(r)$  (en supposant les ions sphériques)) les rayons d'ions de même polarisabilité et pouvoir polarisant que  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}^+$  et  $\text{HPy}^+$ . Ces valeurs sont consignées dans le tableau (5). Elles sont en bon accord avec celles déduites de la courbe  $v_{S-O} = f(r_i)$ .

Cation	$P(A_1) \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$\sqrt[3]{\alpha}$	$(\overset{\circ}{A}) r$	$(\overset{\circ}{A}) r$ (fig 6)
$\text{NO}^+$	2630	1,13	1,04	1,37	1,39
$\text{HPy}^+$	2230	2,37	1,33	1,62	1,59
$\text{NH}_4^+$	2530	1,44	1,13	1,45	1,39
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	2260	2,28	1,32	1,61	1,56
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	2070	2,87	1,42	1,70	1,68

- Tableau 5 -

Enfin les comparaisons des fréquences de vibration pour  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $\text{HPy}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  à l'état solide et en solution ne permettent pas de déceler d'évolution notable dans les spectres. On peut donc en déduire que la solvation de l'anion par le sulfolane est très faible, ce qui est en accord avec la nature aprotique de ce solvant (21). Par contre son influence est plus marquée pour  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  bien que la valeur de  $P(A_1)$  reste élevée. On peut donc en conclure que :

. d'une part le pouvoir polarisant de  $\text{Li}^+$  vis à vis de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  est masqué partiellement par des molécules de solvant, ce qui permet à cet ion de se dilater.

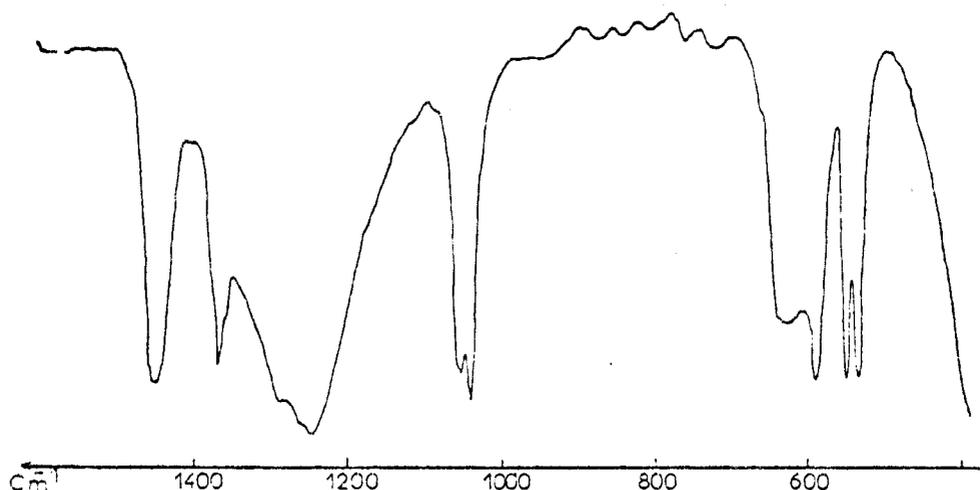
. d'autre part que le chlorosulfate de lithium n'est pas en solution sous forme d'ions libres mais qu'il reste sous forme de paire d'ions séparés par des molécules de solvant. Della Monica (22) a d'ailleurs montré que de nombreux sels de lithium restent associés dans le sulfolane.

Ainsi, le comportement de ce solvant de constante diélectrique assez

élevée (42,3) vis à vis d'un cation fortement polarisant montre qu'il est un complexant faible des cations, ce que traduit bien sa position dans l'échelle des solvants proposée par Gutmann (D.N. = 14,8).

### 2c - SPECTRE INFRA-ROUGE

L'exploitation des spectres infra-rouge où apparaissent des raies de combinaison et d'harmoniques devient plus aisée grâce à l'étude préalable faite en diffusion Raman. Le tableau 6 (page 44) fait apparaître des différences importantes entre nos attributions et celles de Ciruna et Robinson (6). En effet ces auteurs donnent une valeur comprise entre 535 et 551  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\nu_3(A_1)$ . (que nous nommons  $\nu_5(E)$ ) bien que cette raie soit dédoublée pour certains cations. Par contre ils placent la  $\nu_5(E)$  vers 600  $\text{cm}^{-1}$ . Ils attribuent de ce fait la fréquence vers 635  $\text{cm}^{-1}$  à une combinaison qu'ils considèrent comme  $\nu_2(A) + \nu_6(E)$ .



- Fig . 10 - Spectre I.R. de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  à l'état solide.

Nous ne pouvons retenir cette hypothèse puisque la vibration symétrique de déformation  $\nu_2$  est située vers 640  $\text{cm}^{-1}$  en diffusion Raman et que  $\nu_6(E)$  est observée vers 320  $\text{cm}^{-1}$  au lieu de 220  $\text{cm}^{-1}$ .

- Tableau 6 - Spectres infra-rouge et raman des chlorosulfates.

Raman		Infrarouge		Attributions	
a	b	c	d	e	f
317	220			$\nu_6(E)$	$\nu_6(E)$
379	392			$\nu_3(A_1)$	$\nu_2(A)$
		533	535		
547	535			$\nu_5(E)$	$\nu_3(A)$
		550	551		
	567	592	593	$\nu_4 - \nu_2$	$\nu_5(E)$
635		630	620	$\nu_2(A_1)$	$(\nu_2 + \nu_6)$
		715		$(\nu_6 + \nu_3)$	
		729		$(\nu_1 - \nu_6)$	
		762		$2\nu_3$	
			962		$(\nu_2 + \nu_5)$
		1041		$(\nu_2 + \nu_3)$	
1054	1052	1055	1047	$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(A)$
		1088			
			1165		$(\nu_3 + \nu_5)$
1248	1191	1248	1250	$\nu_4(E)$	$\nu_4(E)$
		1263			
		1268	1291	$2\nu_2$	$(\nu_1 + \nu_6)$

a. Spectre Raman de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  fondu (nos résultats).

b. Spectre Raman de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  en solution dans la DMSO (GILLESPIE et ROBINSON).

c. Spectre i.r. de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  (nos résultats).

d. Spectre i.r. de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  (CIRUNA et ROBINSON).

e. Notre attribution.

f. Attribution de CIRUNA et ROBINSON.

L'inversion constatée entre les vibrations de déformation  $\nu_2$  et  $\nu_5$  est notée aussi par Steger et Ciurea (5). Toutefois il nous paraît difficile de retenir leur hypothèse basée sur une résonance de Fermi entre la fréquence symétrique de déformation et la combinaison  $2\nu_6(E)$  pour l'attribution de la raie située vers  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Nous l'attribuons donc à une combinaison  $\nu_4 - \nu_2$ .

Enfin Ciruna et Robinson trouvent dans les zones  $842 - 1047 \text{ cm}^{-1}$  et  $1163 - 1208 \text{ cm}^{-1}$  ( $M = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ ) différentes fréquences attribuées à des combinaisons  $\nu_5 + \nu_6$ ,  $\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_3 + \nu_5$  et  $2\nu_5$ . Ces attributions faisant intervenir  $\nu_3$ ,  $\nu_5$  et  $\nu_6$  sur la position desquelles nous sommes en désaccord, ne peuvent être retenues. De plus nous avons constaté qu'il s'agit de bandes d'absorption dues à l'hydrolyse et dont l'intensité croît avec le temps d'exposition des échantillons à l'humidité atmosphérique. On observe simultanément l'affaiblissement de certaines bandes propres à  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ . Ainsi le spectre tend vers

celui de  $\text{HSO}_4^-$  avec notamment l'apparition de la S-OH "stretching".

L'exploitation des données Raman, nous a donc permis de proposer une attribution plus plausible des spectres IR des chlorosulfates ioniques et nous donne un moyen d'identification aisé de ces composés.

2d - SPECTRE RAMAN DU CHLOROSULFATE DE METHYLE.

Vögel Hogler	Nos résultats	
212	135	dP Torsion
249	254	P
312	302	dP
403	320	dP $\delta$ S-Cl
470	414	P $\nu_s$ S-Cl
541	457	P $\delta$ C-O-S
598	482	P
796	550	dP $\delta$ SO <sub>2</sub>
980	610	P $\delta$ SO <sub>2</sub>
1171	742	P
1191	765	P
1401	805	P $\nu_4^S$ - OCH <sub>3</sub>
1445	991	dP
2858	1180	P $\nu_s$ O-CH <sub>3</sub>
2967	1201	P $\nu_s$ SO <sub>2</sub>
3056	1233	P $\delta_s$ CH <sub>3</sub>
	1412	dP $\nu_{as}$ SO <sub>2</sub>
	1457	dP $\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
	2835	dP } $\nu_s$ CH <sub>3</sub>
	3015	P } $\nu_s$ CH <sub>3</sub>
	3039	P } $\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>

- Tableau 7 -

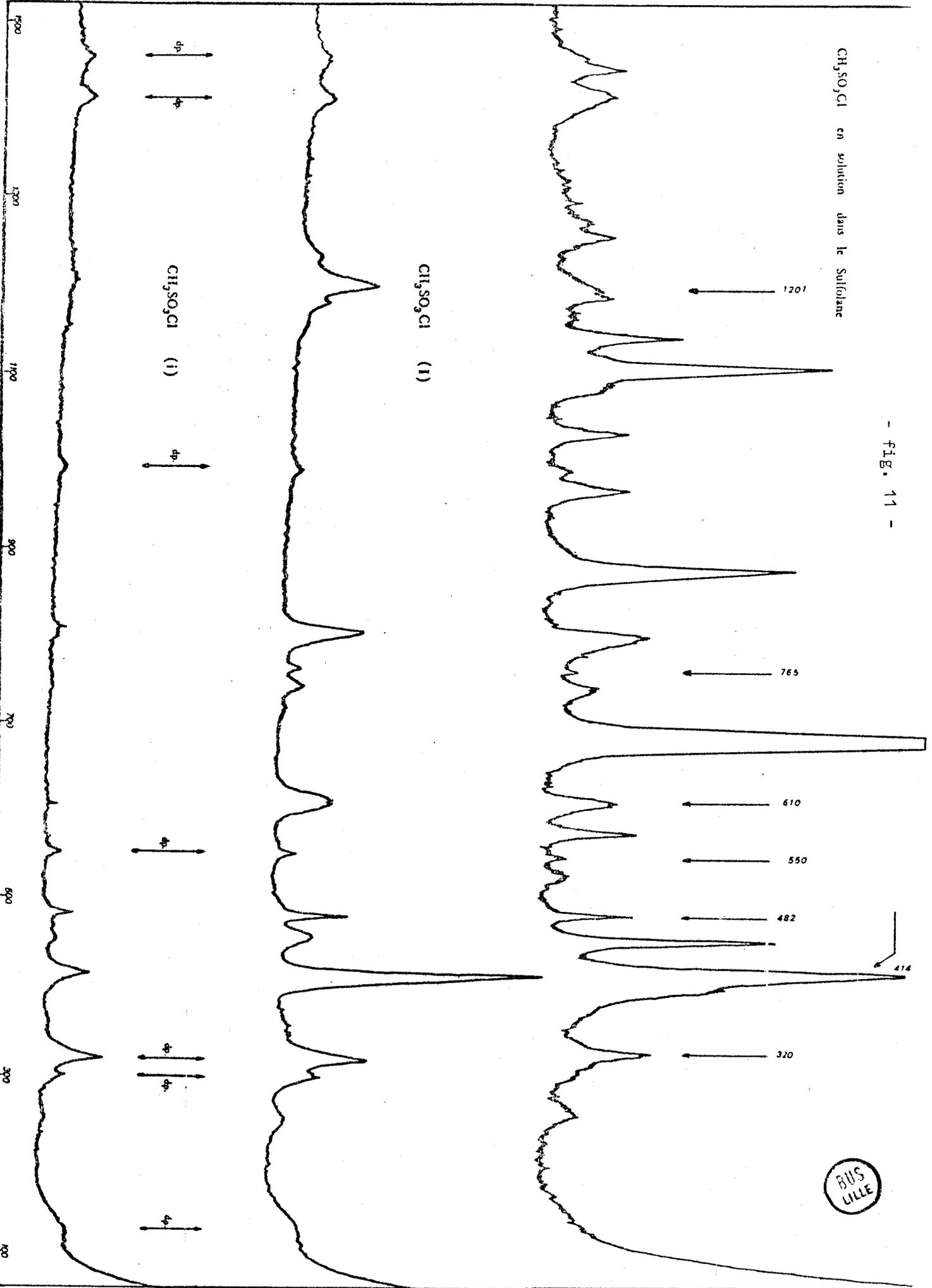
L'étude en diffusion Raman de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  n'a été entreprise que par Vogel-Högler (2). Elle a été utilisée ensuite par G. Baudry-Doucet (23) pour l'interprétation des spectres infra-rouge des chlorosulfates d'alkyle.

Nous avons repris ce travail ancien et incomplet. A la différence des chlorosulfates minéraux,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  possède une structure covalente. Par suite le groupement  $\text{SO}_3\text{Cl}$  perd ses éléments de symétrie. Pour l'édifice étudié, sont donc envisageables comme groupes de symétrie soit  $C_s$  (plan de symétrie) soit  $C_1$ .

Les spectres obtenus sont reportés sur la figure (11) et les fréquences de vibration consignées dans le tableau (7) en regard de celles

CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl en solution dans le Sulfolane

- fig. 11 -



trouvées par Vogel-Höglér. L'étude en polarisation des spectres nous amène à attribuer à  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  une géométrie de type  $\text{C}_s$  à partir de 13 raies polarisées et 8 dépolarisées.

Les modes normaux de vibration peuvent se décomposer en :

- 1 torsion correspondant à une raie dépolarisée
- 8 modes d'élongation ( $\nu$ ) des liaisons dont 6 seront symétriques et 2 asymétriques
- 12 modes de déformation ( $\delta$ ) dont 7 impliquent des raies polarisées.

Nous avons attribué le mode de torsion à la fréquence la plus basse ( $135 \text{ cm}^{-1}$ ) et les 8 modes d'élongation :

- $\nu_s$  et  $\nu_{as}$   $\text{CH}_3$  aux raies observées à 3039, 3015 et  $2835 \text{ cm}^{-1}$  comme le signalent différents auteurs (3) (24).
- $\nu_{as}$  et  $\nu_s$   $\text{SO}_2$  respectivement à 1412 et  $1201 \text{ cm}^{-1}$ . Ces vibrations sont d'ailleurs trouvées à 1414 et  $1182 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (26), 1403 et  $1208 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (25)
- $\nu_s$  S-OCH<sub>3</sub> à la raie polarisée à  $805 \text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci intense, est généralement attribuée entre 700 et  $800 \text{ cm}^{-1}$  dans des composés du même type (3).
- $\nu_s$  S-Cl à  $414 \text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit de la raie la plus intense du spectre, signalée à  $416 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , autre chlorosulfate covalent (4) (27).
- $\nu_s$  O-CH<sub>3</sub> à  $1180 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous n'avons pu, jusqu'à présent, attribuer la totalité des modes de déformation. En effet, si aucune ambiguïté ne subsiste quant aux déformations S-Cl "wagging" ( $320 \text{ cm}^{-1}$ )  $\text{SO}_2$  "twisting" ( $550 \text{ cm}^{-1}$  dP),  $\text{SO}_2$  "scissoring" ( $610 \text{ cm}^{-1}$  P) ainsi que  $\delta_{as}$   $\text{CH}_3$  ( $1457 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\delta_s$   $\text{CH}_3$  ( $1233 \text{ cm}^{-1}$ ) ceci en

regard respectivement de nos travaux sur les chlorosulfates, de ceux sur  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (16) et sur des dérivés méthylés (24), il n'en est pas de même pour l'attribution des raies situées à  $457\text{ cm}^{-1}$  et  $991\text{ cm}^{-1}$ ; la première pourrait être due à la déformation angulaire C-O-S (signalée entre  $331$  et  $469\text{ cm}^{-1}$  par (3)), la seconde dépolarisée serait caractéristique du groupement  $\text{OCH}_3$  puisque Baudry Doucet (9) l'observe dans le spectre de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  et non dans ceux des chlorosulfates d'aryle.

Les derniers modes de déformation ne peuvent être attribués pour l'instant. Seule une étude plus complète, en cours, sur les chlorosulfates d'éthyle, butyle et propyle peut nous permettre une attribution définitive.

## B - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

L'étude précédente de spectroscopie Raman des chlorosulfates ioniques a permis de mettre en évidence une évolution dans la structure de certains de ces composés ( $M = \text{Li}$ ) entre l'état solide et l'état dissous. Cette évolution traduit une variation de la "pression" exercée autour d'une molécule, l'énergie de solvatation se substituant à l'énergie réticulaire.

Nous avons jugé utile de compléter ces résultats qualitatifs par une étude plus précise de la solvatation des espèces dans le sulfolane. De plus, le but de notre travail restant l'étude électrochimique des chlorosulfates et de certains dérivés, il était indispensable de savoir si ces composés étaient

ou non dissociés. Nous avons donc entrepris leur étude conductimétrique.

### 1) METHODE

Toutes les expériences ont été réalisées avec des concentrations inférieures à  $10^{-2}$  mole/l. Les conductances sont mesurées soit à l'aide d'un conductimètre Tacussel CD 75N, soit grâce à un pont de mesure type W.B.R associé à un amplificateur logarithmique T.A.V. La fréquence de travail est de 1000 Hz. La constante de l'électrode de mesure ( $0,408 \text{ cm}^{-1}$ ) est vérifiée périodiquement en mesurant la conductance de solutions de KCl dans de l'eau bidistillée et dégazée.

Les valeurs de conductance trouvées sont exploitées par la méthode proposée par Fuoss, Onsager et Skinner (28) et adaptée aux électrolytes symétriques 1/1 dans les solvants de constante diélectrique non élevée, le sulfolane ( $\epsilon = 44,3$ ) se situant à la limite habituellement reconnue ( $\epsilon = 40$ ) entre les solvants moyennement et fortement dissociants :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2} \alpha^{1/2} + E' c \alpha \ln (6E_1' c \alpha) + L c \alpha - K_A c \alpha f^2 \Lambda \quad (\text{II-1})$$

Dans cette équation,  $c$ ,  $\alpha$  et  $f$  ont leur signification habituelle,  $K_A$  représente la constante d'association,  $S$ ,  $E'$ ,  $E_1'$  et  $L$  sont des fonctions connues (28) faisant intervenir la température, la viscosité et la constante diélectrique du solvant. Cette équation tient compte de l'existence probable d'une quantité non négligeable de paires d'ions qui ne participent pas à la conductance de la solution. Son traitement par ordinateur conduit alors à la détermination des deux paramètres  $\Lambda_0$  et  $K_A$ .

Si les solutions étudiées sont très diluées ou si le composé est dis-

socié la fonction précédente s'écrit :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2} + E' c \ln (6 E_1' c) + F' c \quad (\text{II-2})$$

avec  $F' = L - K_A \Lambda_0$

Le traitement des données expérimentales fournit, après itérations,  $\Lambda_0$  et  $F'$ . Nous avons déduit de ces paramètres la distance minimum d'approche  $a$ , telle quelle est définie par Fuoss (38). En effet  $F'$  peut être mis sous la forme

$$F' = E' \Lambda_0 H(b) - E_2' G(b) - 6 E' K(b)$$

où le paramètre  $b$  est tel que

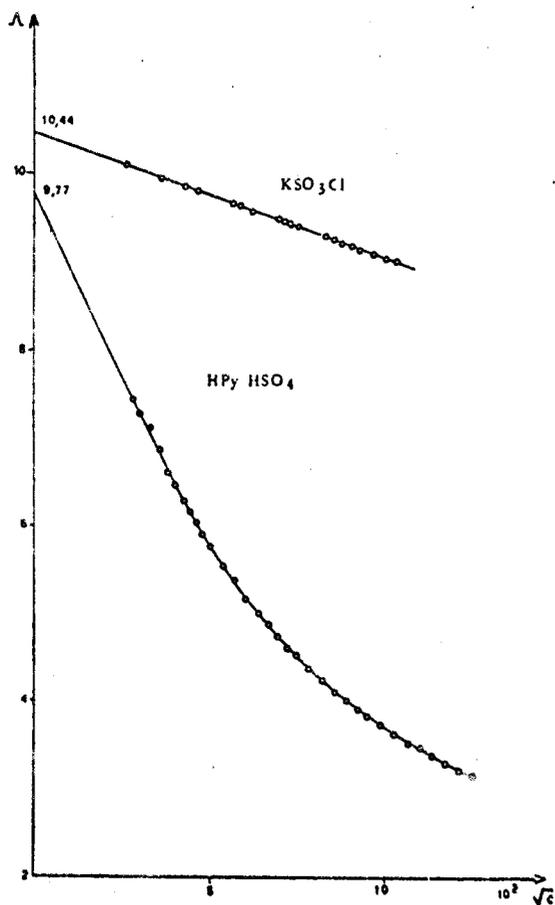
$$b = \frac{e^2}{\epsilon \cdot a \cdot k \cdot T} = \frac{12,7349}{a(\text{Å})}$$

et où  $H(b)$ ,  $G(b)$  et  $k(b)$  sont des fonctions empiriques, exponentielles ou polynomiales. La représentation graphique de  $F' = f(b)$  nous a permis, pour chaque sel, de calculer  $a$  ainsi que la constante d'association  $K_A$ .

$$K_A = \left( \frac{4\pi N e^3}{3000} \right) e^b \quad (\text{II-3})$$

## 2) RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons rassemblé, en annexe expérimentale, les mesures de  $\Lambda$  et  $c$ . Nous ne donnerons ici, à titre indicatif, que les deux types de courbes obtenues en traçant  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  (fig. 12).



- Fig . 12 -

Excepté le cas des sels  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HPyHSO}_4$ , les courbes sont linéaires dans la gamme de concentration  $2 \cdot 10^{-3} < c < 10^{-2}$  mole/l. Conformément à la loi limite de Debye-Onsager, un tel résultat caractérise des sels dissociés. Le calcul de la constante d'association  $K_A$  à l'aide de l'équation (II-3) donne d'ailleurs pour ces sels des valeurs comprises entre 3,5 et 4,5. Or on admet couramment (28) que des sels dont les constantes d'association sont inférieures à 10 peuvent être considérés comme dissociés.

Pour  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HPyHSO}_4$  la fonction  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  présente, dans la même gamme de concentration, une courbure prononcée. L'équation (II-1) donne respectivement pour ces sels  $K_A = 104,2 \pm 05,2$  et  $440,6 \pm 61,7$ . L'étude Raman a déjà mis en évidence le comportement original de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  en solution par rapport à d'autres chlorosulfates [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HPySO}_3\text{Cl}$ ], l'anion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  restant sous l'influence du pouvoir polarisant du cation  $\text{Li}^+$  solvaté. L'existence de ce sel, essentiellement sous forme de paires d'ions solvatés se trouve donc ici confirmée. (A l'opposé, une valeur faible du produit de fréquence  $P(A1)$  autour de  $2100 \cdot 10^4$  caractérise donc un anion "libre",  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{PHySO}_3\text{Cl}$  étant dissociés ).

Les paramètres  $\Lambda_0$  et  $F'$  de chaque sel, dissocié ou associé, sont consignés

- TABLEAU 8 -

composé étudié	conductivité équivalente limite		F'		a (Å)
NOCIO <sub>4</sub>	11,86	± 0,01	13,89	± 0,70	3,38
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	10,67	± 0,01	7,12	± 1,3	3,25
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N Br	12,84	± 0,02	- 2,84	± 2,98	3,13
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCSO <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> *	8,72	± 0,01	47,6	± 1,4	4,38
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P Cl	12,32	± 0,02	29,61	± 1,17	3,67
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N SO <sub>3</sub> Cl	10,52	± 0,01	34,76	± 2,98	3,83
K SO <sub>3</sub> Cl	10,44	± 0,01	16,50	± 1,00	3,44
Cs SO <sub>3</sub> Cl	10,70	± 0,01	13,67	± 0,92	3,38
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> As SO <sub>3</sub> Cl	9,58	± 0,01	11,69	± 2,18	3,34
HPy SO <sub>3</sub> Cl	10,57	± 0,01	45,28	± 2,41	4,08
Ag ClO <sub>4</sub>	11,50	± 0,01	11,36	± 2,06	3,34
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N NCSO <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> *	7,46	± 0,01	34,57	± 0,60	4,17
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P NCSO <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> *	7,70	± 0,01	30,0	± 1,1	3,89
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> As NCSO <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> *	7,90	± 0,01	19,7	± 1,5	3,58
LiSO <sub>3</sub> Cl	10,79	± 0,02	289	± 29	—
HPy HSO <sub>4</sub>	9,69	± 0,15	194,3	± 58,7	—

conductivités équivalentes limites calculées par la méthode

Fuoss - Onsager - Skinner

\* produits préparés par S-P-Narula (37)



dans le tableau (8). Comparées à celles obtenues dans d'autres solvants (29) les valeurs de conductivité équivalente limite sont très faibles dans le sulfolane. Ceci est imputable à la viscosité élevée de ce solvant (0,103 p à 30°C). Si de plus nous comparons, pour un même sel, les produits  $\Lambda_0 \eta$  dans différents solvants aprotiques de constante diélectrique voisine (acétonitrile, diméthylacétamide, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, nitrométhane (29) (30)), la valeur de ce produit est supérieure dans le cas du sulfolane. Fernandez-Prini et Prue (32) notent ce phénomène et l'expliquent par la taille importante des molécules de ce solvant.

Les distances minima d'approches  $a$  - figurant dans le tableau (8) - se situent dans un intervalle  $3,1 \text{ \AA} - 4,4 \text{ \AA}$ . Toutes ces valeurs restent inférieures à la somme des rayons cristallographiques des ions. Un tel résultat n'a donc pas de signification physique si on se réfère à la définition de  $a$  (distance de centre à centre anion-cation) et si on admet l'existence d'une solvatation des espèces, si minime soit-elle. Notons que les valeurs de  $a$  trouvées pour certains de ces sels dans le nitrométhane (37) sont également faibles (5A). De plus, Fernandez-Prini (32) et Arrington (39) ont fait les mêmes constatations en étudiant d'autres composés dans le sulfolane et le diméthylsulfoxyde.

L'introduction par ces auteurs d'un facteur corrigeant la constante diélectrique macroscopique au voisinage des ions n'a contribué qu'à n'augmenter que faiblement les valeurs de  $a$  (moins de  $1 \text{ \AA}$  pour les plus gros ions). Il semble donc que la méthode de détermination de  $a$ , utilisée avec succès pour les solutions aqueuses reste sujette à caution dans certains solvants. Nous avons préféré, pour notre part, exploiter les valeurs de  $\Lambda_0$  pour déterminer les rayons ioniques des espèces et leur solvatation dans le sulfolane.

b- Conductivité ionique limite et solvatation.

A partir des valeurs de conductivité équivalente limite des sels, il est aisé de calculer les conductivités relatives aux ions individuels (loi de Kohlrausch) à condition de connaître une valeur de départ. Della Monica (31) ayant déterminé le nombre de transfert de l'anion perchlorate dans le sulfolane par la méthode de Hittorf, nous avons pris comme base de nos calculs la valeur proposée:  $\lambda_0(\text{ClO}_4^-) = 6,685$ .

Les valeurs trouvées pour les conductivités ioniques limites (exprimées en  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{eq}^{-1}$ ) figurent dans le tableau (9). Certaines d'entre elles (cations alcalins,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ , anion  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ ) sont en accord satisfaisant avec les données bibliographiques. Nous proposons par ailleurs 6 valeurs nouvelles ( $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{Cl})_2^-$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ ). Nous avons contrôlé les valeurs de  $\lambda_0$  de deux ions -  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{As}^+$  - par deux voies différentes et trouvé une très bonne concordance soit 6,54 et 6,42 pour l'anion et 3,10 et 3,16 pour le cation, ce qui confirme la validité de l'ensemble de nos mesures.

Le tableau 9 appelle deux remarques :

- En ajoutant aux  $\lambda_0$  des cations ammonium quaternaires étudiés ici la valeur proposée par Della Monica pour  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  ( $\lambda_0 = 4,31$ ), nous constatons que la conductivité ionique limite diminue avec un nombre croissant d'atomes de carbone dans la chaîne alkylée. Ceci est en accord avec la taille croissante de ces ions. Cependant l'évolution n'est pas régulière et en particulier la diminution de  $\lambda_0$  entre les dérivés méthylé et éthylé est trop petite ; ceci laisse supposer une conductance trop faible pour  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ . Le même phénomène est observé dans le nitrobenzène (40) et dans le diméthylsulfoxyde (39). Nous

- TABLEAU 9 -

ion	$\lambda_0$			
	NOS RESULTATS	LAMANNA (36)	PRINI - PRUE (32)	AUTRES AUTEURS
$\text{Li}^+$	4,31	4,33	4,36	
$\text{Na}^+$	—	3,61	3,65	
$\text{K}^+$	3,96	4,05	4,06	
$\text{Cs}^+$	4,22	4,27	4,34	
$\text{Ag}^+$	4,81	—	—	4,81 (31)
$\text{NH}_4^+$	—	—	—	4,97 (33)
$\text{NO}^+$	5,17	—	—	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	3,98	3,95	4,02	
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	2,72	2,80	—	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$	2,96	—	—	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$	3,13	—	—	1,20 (34)
$\text{HPy}^+$	4,09	—	—	4,41 (35)
$\text{Cl}^-$	9,36	9,30	9,27	
$\text{Br}^-$	8,86	8,92	8,89	
$\text{HSO}_4^-$	5,64	—	—	
$\text{SO}_3\text{Cl}^-$	6,48	—	—	
$\text{N}(\text{CSO}_2\text{Cl})_2^-$	4,74	—	—	

Conductivité ionique limite des ions dans  
le sulfolane



supposons que  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  qui est le plus petit des ions considérés, possède encore une densité de charge assez importante suscitant une interaction avec les molécules polaires du solvant ( $\mu = 4,71 \text{ D}$ ). Sa mobilité est donc réduite.

- Les conductivités  $\lambda_0$  des cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cs}^+$  augmentent régulièrement avec leur taille cristallographique. Par contre, l'ion  $\text{Li}^+$  a une conductivité équivalente limite élevée, supérieure à celle de  $\text{Cs}^+$ . Ceci se retrouve dans l'étude conductimétrique des perchlorates alcalins dans le sulfolane (31). Un tel phénomène est très rare et a été signalé dans HCN liquide (41). Dans tout solvant polaire, un cation monovalent est d'autant plus solvaté qu'il est petit dans la mesure où les molécules de solvant peuvent se grouper librement autour de ce cation. Or, dans le cas du sulfolane, solvant aux molécules très grosses, le facteur encombrement stérique doit intervenir : dans le cas d'un petit cation la présence d'une seule molécule de solvant peut gêner l'arrivée d'une seconde et favoriser ainsi l'approche, donc l'association, anion-cation.

Pour calculer les rayons des ions en solution, nous avons adopté la loi de Robinson et Stokes : à dilution infinie, un ion sphérique qui se déplace n'est freiné que par sa friction avec les molécules de solvant. Son rayon est tel que

$$r_s = \frac{0,82}{\lambda_0 \eta_0} \quad \text{où } \eta_0 \text{ est la viscosité du solvant.}$$

Un étalonnage, basé sur l'hypothèse d'une absence de solvatation des ions tetraalkylammonium, (loi de Stokes (42)), permet, à partir des valeurs de  $r_s$ , de trouver les valeurs ( $r_{\text{corr}}$ ) pour chaque ion. Si on admet

de plus que l'ion solvaté possède une structure sphérique, le nombre de molécules de solvant fixées par l'ion est tel que :

$$n = \frac{V}{V'} = \frac{1}{V'} \frac{4\pi}{3} (r_{\text{corr}}^3 - r_{\text{c}}^3)$$

où  $V'$  est le volume d'une molécule de sulfolane ( $158 \text{ \AA}^3$ )

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10. On peut remarquer que :

. Deux facteurs compétitifs interviennent lors de la solvataion des cations alcalins : l'encombrement stérique du solvant et le pouvoir polarisant du cation.

Le premier effet domine dans le cas de  $\text{Li}^+$ , le second pour les cations plus gros.

. Bien qu'il soit hasardeux de comparer les valeurs de  $n$  entre différents solvants dipolaires aprotiques (puisque leurs moments dipolaires sont variables et que les ions solvatés ne peuvent pas être considérés comme des sphères rigides), les nombres de solvataion sont plus faibles dans le sulfolane, son moment dipolaire étant pourtant élevé. Seul, parmi ces solvants, le nitrobenzène de taille comparable solvate aussi faiblement les cations.

Si la solvataion du cation - même faible - est possible puisque le pôle négatif du dipôle dans la molécule de sulfolane est porté par les atomes d'oxygène dont l'environnement est libre, la répartition de la charge positive sur tout le cycle défavorise la formation de solvate avec les anions. Le très faible écart existant, pour les anions étudiés, entre  $r_{\text{c}}$  et  $r_{\text{corr}}$  (même si l'utilisation du facteur correctif pour les faibles valeurs de  $r_{\text{s}}$  des anions est moins justifiée) met en évidence une solvataion pratiquement nulle des anions. Leur propre taille est donc le

ion	$\lambda_0$	$R_s$ Å	R corrige Å	$R_c$ Å	N
$(C_2H_5)_4N^+$	3,98	1,97	4,00	4,00	—
$(C_3H_7)_4N^+$	3,22	2,47	4,52	4,52	—
$(C_4H_9)_4N^+$	2,72	2,82	4,94	4,94	—
$(C_6H_5)_4P^+$	2,96	2,58	4,65	—	—
$(C_6H_5)_4As^+$	3,13	2,39	4,44	—	—
HPy <sup>+</sup>	4,09	1,95	3,97	—	—
NO <sup>+</sup>	5,17	1,59	3,47	1,37	1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,97	1,60	3,49	1,45	1
Li <sup>+</sup>	4,31	1,84	3,83	0,78	1,5
Na <sup>+</sup>	3,63	2,19	4,25	0,98	2
K <sup>+</sup>	3,96	2,00	4,03	1,33	1,7
Cs <sup>+</sup>	4,22	1,88	3,89	1,65	1,5
Ag <sup>+</sup>	4,81	1,56	3,43	1,26	1
Cl <sup>-</sup>	9,36	0,85	2,11	1,81	—
Br <sup>-</sup>	8,86	0,89	2,19	1,95	—
SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	6,48	1,23	2,86	—	—
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,64	1,39	3,15	—	—
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,69	1,19	2,78	2,40	—



seul facteur affectant leur mobilité dans le sulfolane.

En conclusion, l'étude conductimétrique de différents sels dans le sulfolane nous a permis :

- de confirmer le comportement original de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$ , associé, en regard des autres chlorosulfates.
- de mettre en évidence une solvatation très faible des cations en accord avec le caractère faiblement basique de ce solvant .
- de montrer que les anions ne sont pas solvatés.

La nature d'un solvant influant sur la solvatation des produits initiaux, intermédiaires, ou finaux, et donc sur la vitesse d'une réaction, il apparait que le sulfolane sera un solvant particulièrement bien adapté chaque fois qu'une réaction organique mettra en jeu un anion, c'est à dire lors des substitutions nucléophiles bimoléculaires ( $\text{SN}_2$ ), des éliminations bimoléculaires  $\text{E}_2$  (dont l'agent catalyseur est un anion) ou des substitutions électrophiles  $\text{SE}_1$ .

#### C - ETUDE ELECTROCHIMIQUE

De nombreux travaux effectués au laboratoire (43) (44) (45) ont établi la grande réactivité des chlorosulfates. Leur comportement chimique met en jeu en particulier l'équilibre (II-4) :



Nous avons voulu déterminer la constante d'un tel équilibre dans le sulfo-

lane pour différents chlorosulfates. Trois facteurs rendent possible cette étude :

- . l'existence de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  dans ce solvant - prouvée par spectrométrie Raman.
- . la preuve apportée par la conductimétrie d'une dissociation ionique en  $\text{M}^+$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (excepté pour  $\text{M} = \text{Li}$ ).
- . la possibilité d'utiliser une électrode d'argent qui est indicatrice dans le sulfolane de l'ion  $\text{Cl}^-$  ainsi que du complexe  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ .

La détermination de la constante des équilibres de type II-4, donc du pouvoir sulfonant du chlorosulfate considéré dépend non seulement de son degré de dissociation ionique, mais encore de celui du chlorure correspondant. Lorsque le perchlorate utilisé comme électrolyte indifférent forme avec le cation associé au chlorosulfate un perchlorate non totalement dissocié, nous devons de plus tenir compte de sa constante de dissociation .

Nous distinguons donc les 4 cas suivants :

- . aucune espèce n'est associée
- . le chlorure seul est associé
- . chlorure et chlorosulfates sont associés
- . chlorure, chlorosulfate et perchlorate sont associés

Dans ce paragraphe comme dans le chapitre suivant, nous avons tenu compte de la force ionique des solutions (fixée par une certaine concentration de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ), pour la détermination des différentes constantes.

Le coefficient d'activité  $f^\pm$  est donné par la relation :

$$-\log f^\pm = \frac{1,225 \sqrt{I}}{1+0,44 a\sqrt{I}}$$

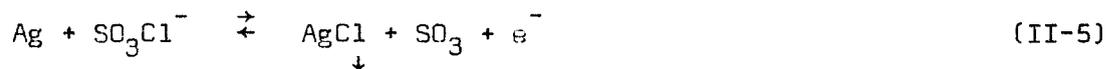
où  $I$  est la force ionique et  $a$  la distance d'approche prise arbitrairement

égale à 4 Å (38).

Tous les potentiels sont mesurés par rapport au potentiel de demi-vague du couple ferrocène-ferricinium.

1) AUCUNE ESPECE N'EST ASSOCIEE  $M^+ = (C_2H_5)_4N^+$

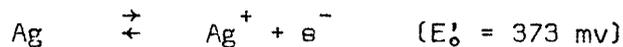
Nous avons montré, dans un travail récent (49), que le potentiel normal  $E_0$  du couple oxydo réducteur (II-5) relatif au chlorosulfate de tetraéthylammonium (dissocié dans le sulfolane en  $SO_3Cl^-$  et  $(C_2H_5)_4N^+$ )



est égal à 123 mv, en remarquant que :

- . les chloropolysulfates sont totalement dissociés en solution en  $SO_3Cl^-$  et  $SO_3$  comme nous l'établissons dans le dernier chapitre.
- . le perchlorate de tetraéthylammonium est dissocié en  $(C_2H_5)_4N^+$  et  $ClO_4^-$ , comme l'étude conductimétrique de ce sel l'a établi.

La comparaison entre  $E_0$  et le potentiel normal  $E'_0$  du système



permet alors la détermination de la constante de dissociation  $K_{SO_3Cl^-}^{SO_3}$  de l'ion chlorosulfate suivant  $SO_3Cl^- \rightleftharpoons SO_3 + Cl^-$

$$E_0 = E'_0 + 0,06 \log \frac{P}{K_{SO_3Cl^-}^{SO_3}} \quad (P \text{ étant le produit de solubilité de } AgCl : 3,7 \cdot 10^{-19}) \text{ soit :}$$

$$\boxed{K \frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_3\text{Cl}^-} = 10^{-14,3 \pm 0,2} \text{ mole/l}} \quad (\text{II-6})$$

Cette valeur est très proche de celle établie par Fischer (47) dans le nitrométhane à partir des potentiels de demi-vague des courbes voltampéromé-

triques  $(K \frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_3\text{Cl}^-} = 10^{-14,0 \pm 0,2} \text{ mole/l})$ .

La valeur trouvée (II-6) est la mesure exacte du pouvoir sulfonant de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SO}_3\text{Cl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$  étant dissociés dans le sulfolane.

## 2) LE CHLORURE SEUL EST ASSOCIE ( $M^+ = \text{NO}^+$ , $\text{HPy}^+$ )

Dans ce cas, on peut établir facilement que le pouvoir sulfonant d'un chlorosulfate dissocié en  $M^+$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  est tel que ;

$$K \frac{\text{SO}_3}{\text{MSO}_3\text{Cl}} = K \frac{\text{SO}_3}{(M^+ + \text{SO}_3\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}}{K_{\text{MCl}}^D} \quad (\text{II-7})$$

Il est donc fonction de la dissociation du chlorure correspondant. Nous étudierons tout d'abord  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ . La même méthode sera étendue ensuite au cas où  $M^+ = \text{HPy}^+$ . Quelques remarques enfin seront faites quand  $M^+ = \text{Ag}^+$  ou  $\text{NO}_2^+$ .

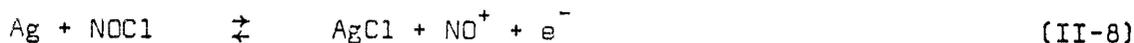
### a) $\text{NOSO}_3\text{Cl}$

Nous avons déterminé  $K_{\text{NOCl}}^D$  en suivant potentiométriquement l'addition

de perchlorate d'argent à une solution de NOCl dans le sulfolane à l'électrode d'argent.  $\text{AgClO}_4$  et  $\text{NOClO}_4$  étant dissociés, la réaction chimique s'écrit :



et l'équation de Nernst, appliquée au couple électrochimique



s'écrit :

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{NO}^+]}{[\text{NOCl}]}$$

soit

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log K_{\text{NOCl}}^D - 0,06 \log (\text{Cl}^-)$$

La transformée logarithmique de la courbe potentiométrique (fig. 13) est

une droite de pente 67 mv par unité de log (écart type = 0,542). Le potentiel normal du système est

$$E_1^\circ = -43 \text{ mv.}$$

Connaissant le potentiel normal  $E_0$  du système Ag/AgCl,

$$0,06 \log K_{\text{NOCl}}^D = E_0 (\text{Ag/AgCl}) - E_1^\circ$$

nous déterminons la constante de dissociation de NOCl.

$$\text{soit } K_D = 10^{-11,5} \text{ mole/l} \quad (\text{II-9})$$

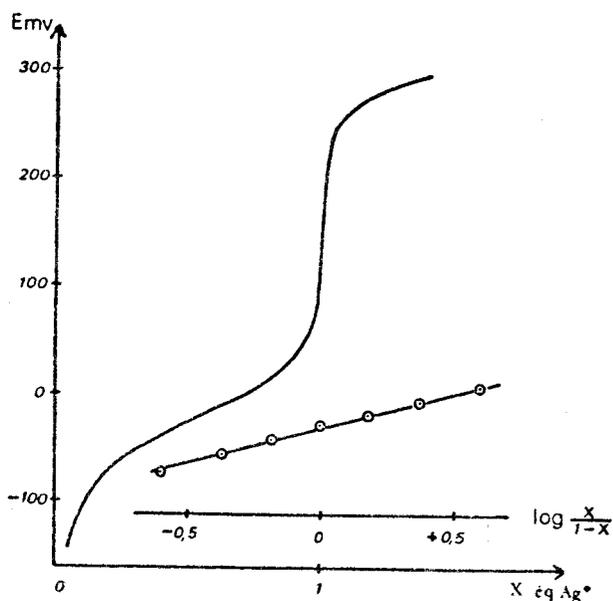


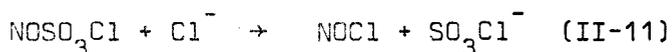
Fig. 13 : Dosage potentiométrique d'une solution de NOCl par une solution de  $\text{AgClO}_4$ .

En appliquant la relation (II-7) le pouvoir sulfonant de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ , dissocié, comme nous l'avons vérifié, dans le sulfolane, est donné par :

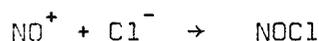
$$K = \frac{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{NOCl}}^{\text{D}}} = 10^{-2,8 \pm 0,4} \text{ mole/l}$$

La valeur faible de la constante de dissociation de  $\text{NOCl}$  nous a incité à doser un sel de nitrosyle par  $\text{Cl}^-$ .

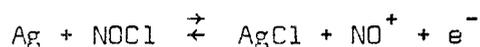
L'étude de la réaction (fig. 14)



doit,  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  étant dissocié, se ramener à :



La réaction indicatrice étant représentée par le couple (II-8) soit :



La courbe  $E = f(\log \frac{1-x}{x})$  obtenue est

une droite de pente 59 mv(écart type 0,380 mv). La détermination du potentiel normal ( $E'_0 = -66 \text{ mv}$ ) conduit, par comparaison à la valeur  $E_0$  du système  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  à

$$K_{\text{NOCl}}^{\text{D}} = 10^{-11,2} \text{ mole/l}$$

valeur compatible avec celle trouvée précédemment et qui apporte une preuve

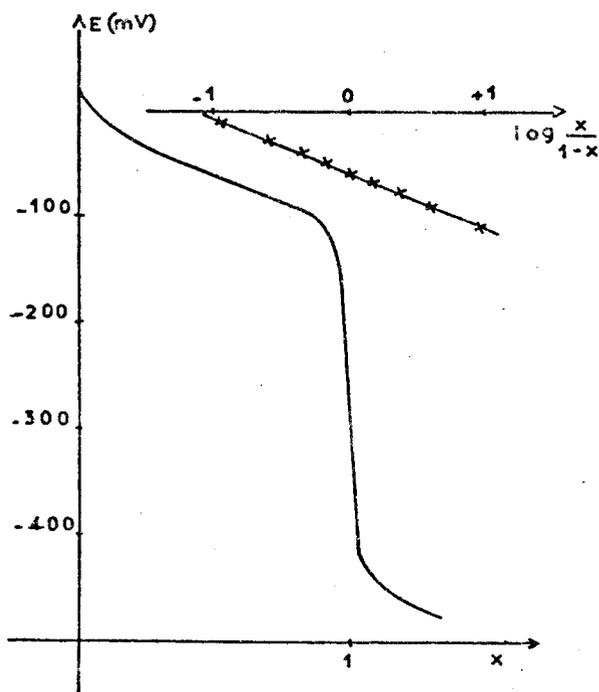


Fig. 14 - Dosage potentiométrique d'une solution de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  par une solution de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ .

supplémentaire de la dissociation de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  en  $\text{NO}^+$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  en solution.

Cette valeur élevée de  $K_{\text{NOSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}$  suscite plusieurs remarques :

- . Elle permet de justifier l'apparition d'une coloration rouge pâle (due à  $\text{NOCl}$ ) en solution dès l'addition de solide dans le sulfolane.
- . Elle confirme les résultats qualitatifs établis par De Jaeger (45). Ce dernier montre en effet que les réactions réalisées entre  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  et les chlorures alcalins se déroulent, pour ce qui est de l'étape primaire selon :



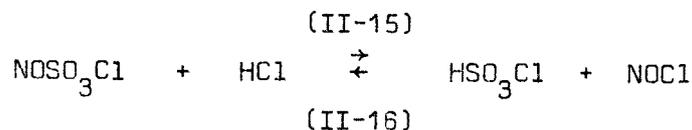
Cette réaction, indépendamment du chlorure alcalin utilisé semble être rapide puisqu'elle débute à une température légèrement supérieure à l'ambiante bien qu'elle se fasse en phase hétérogène. Nous constatons que cette même réaction, réalisée en solution, possède une constante K telle que

$$K = \frac{(\text{MSO}_3\text{Cl})(\text{NOCl})}{(\text{NOSO}_3\text{Cl})(\text{MCl})} = \frac{K_{\text{NOSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{MSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}} = 10^{11,5}$$

si on admet que  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  et  $\text{CsCl}$  sont dissociés dans le sulfolane. Dans le cas où  $\text{M} = \text{Li}$ ,  $K = 10^{+12,4}$

. Les constantes de dissociation de  $\text{HCl}$  (46) et de  $\text{NOCl}$ , voisines, font que les pouvoirs sulfonants de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ( $K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = 10^{-4,6} \text{ m/l}$ ) et de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$

( $K_{\text{NOSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = 10^{-3,1} \text{ m/l}$ ) sont proches. Par suite la réaction :



possède une constante faible.

$$K = \frac{(\text{HSO}_3\text{Cl})(\text{NOCl})}{(\text{NOSO}_3\text{Cl})(\text{HCl})} = \frac{K_{\text{NOSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}} = 10^{1,5}$$

qui établit que II-15 et II-16 sont compétitives.

L'étude de cette réaction en milieu hétérogène liquide-gaz montre qu'il subsiste toujours au côté de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  du chlorosulfate de nitrosyle. Si la réaction inverse (II-16), réalisée par HEUBEL et WARTEL (48), semble contredire nos résultats, il convient de rappeler qu'elle a été faite soit dans  $\text{NOCl}$  comme solvant, soit dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . De plus, la précipitation immédiate de  $\text{NOClSO}_3$  dans  $\text{NOCl}$  solvant et la faible solubilité de  $\text{HCl}$  dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  doivent influencer sur le sens de cet équilibre.

la constante de dissociation de  $\text{NOCl}$  ( $K_{\text{NOCl}}^{\text{D}} = 10^{-11,5 \pm 0,2}$  m/l) est assez faible pour qu'il soit possible de doser, dans le sulfolane, des sels de nitrosyle selon :



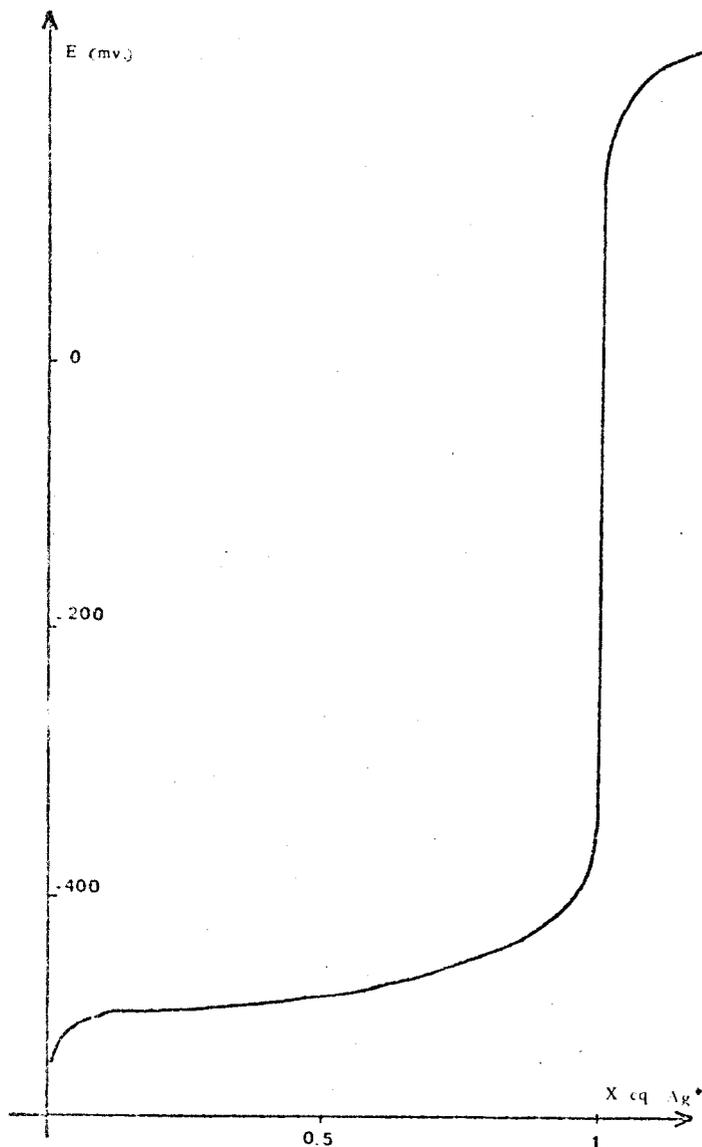
Il suffit en effet, si les constantes de dissociation de  $\text{A}^-\text{X}^+$  et  $\text{Cl}^-\text{X}^+$  sont voisines, que  $K_{\text{A}^-\text{NO}^+}^{\text{D}}$  soit supérieur à  $10^{-8}$  pour que la réaction soit totale. Nombre de sels de nitrosyle, réputés ioniques, doivent satisfaire à cette condition.

b)  $\text{HPySO}_3\text{Cl}$

Nous avons déterminé comme précédemment la constante de dissociation de  $\text{HPyCl}$  en étudiant la réaction



l'électrolyte indifférent choisi est  $\text{HPyClO}_4$  (fig. 15).



- Fig. 15 -

Dosage d'une solution de chlorure de pyridinium par  $\text{AgClO}_4$ .

Cependant la valeur de cette constante apparaissant beaucoup plus forte que celle de  $\text{NOCl}$ , nous avons du tenir compte, pour l'exploitation des courbes potentiométriques, de la présence de  $\text{AgCl}_2^-$ .

A partir des bilans matière partiels sur Ag et Cl soit

$$[Cl^-] = c_0 = [Cl^-] + [HPyCl] + [AgCl] + 2[AgCl_2^-]$$

$$[Ag] = c_0 x = [AgCl] + [AgCl_2^-] + [Ag^+]$$

nous obtenons, en négligeant  $[Ag^+]$  devant  $[Cl^-]$  l'équation :

$$c_0 (1-x) = [AgCl_2^-] + [Cl^-] + [HPyCl] \quad (II-17)$$

où  $c_0$  est la concentration initiale en HPyCl et  $x$  la fraction de  $Ag^+$  introduite.

Dans ces conditions,  $K_{AgCl_2^-}^D = \frac{[Cl^-]}{[AgCl_2^-]}$  étant connue ( $10^{-1,8}$ )

(46), la loi de Nernst appliquée à l'électrode d'argent s'écrit :

$$E = E_0 - \lambda \log (Cl^-)$$

avec

$$(Cl^-) = \frac{f \pm c_0 (1-x)}{\frac{f \pm^2 (c_0' + c_0 x)}{K_{HPyCl}^D} + 1 + \frac{1}{K_{AgCl_2^-}^D}} \quad (II-18)$$

$c_0'$  étant la concentration en perchlorate de pyridinium (sel dissocié dans le sulfolane)  $K_{HPyCl}^D$  la constante de dissociation du chlorure de pyridinium et  $f \pm$  le coefficient d'activité moyen.

Le potentiel normal  $E_0$  du système Ag/AgCl étant de - 735 mv. (49) , le traitement des données expérimentales à partir de l'équation (II-18) donne après affinement :

$$\lambda = 56,9 \text{ mv} \quad K_{HPyCl}^D = 10^{-4,3 \pm 0,3} \text{ mole/l}$$

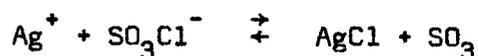
le pouvoir sulfonant du chlorosulfate de pyridinium est alors donné par la constante calculée en utilisant la relation (II-7).

$$K_{\text{HPySO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = K_{\text{HPy}^+\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3} = 10^{-10 \pm 0,5} \text{ mole/l}$$

c) Remarque :  $M^+ = \text{Ag}^+, \text{NO}_2^+$

les deux cas précédemment étudiés établissent que, moins le chlorure est dissocié, moins le chlorosulfate  $M^+\text{SO}_3\text{Cl}^-$  est stable.

La valeur de la constante de la réaction



$$K = \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{Ag}^+)(\text{SO}_3\text{Cl}^-)} = \frac{(\text{SO}_3)(\text{Cl}^-)}{P_s(\text{SO}_3\text{Cl}^-)} = \frac{10^{-14,3}}{10^{-18,43}} = 10^{4,13} \text{ m/l}$$

montre que le chlorosulfate d'argent ne peut se former dans le sulfolane.

Il n'est possible de l'obtenir que dans un solvant dans lequel  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  serait moins donneur de  $\text{Cl}^-$  que  $\text{AgCl}$ .

Bien que ces conditions paraissent difficilement réalisables compte tenu de la très faible valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent dans de nombreux solvants inertes vis à vis de  $\text{SO}_3$  (29), le chlorosulfate d'argent mis en solution dans le sulfolane ou le nitrométhane (47) constituerait un excellent agent sulfonant par libération quantitative de  $\text{SO}_3$ .

La non existence du chlorosulfate de nitryle signalé une seule fois , à tort, par Ram Chand Paul (chap. I, p.23 ) peut être justifiée de la même façon. En effet, nous avons montré, lors de la chloruration des disulfates par le chlorure de thionyle (chap. I) que la réaction générale

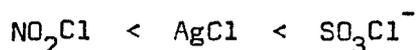


n'est pas vérifiée dans le cas où  $M^+ = NO_2^+$  (obtention de chlorodisulfate de nitryle . De même il n'est pas possible d'isoler  $NO_2SO_3Cl$  lors de la réaction entre  $SO_3$  et  $NO_2Cl$ .

En vue de confirmer notre interprétation, nous avons étudié, dans le sulfolane le comportement de  $NO_2Cl$  vis à vis du perchlorate d'argent. Aucune précipitation n'est observée . La courbe potentiométrique obtenue qui ne présente pas de variation brusque de potentiel s'interprète avec le système électrochimique :



ce qui montre que  $NO_2Cl$  est encore moins donneur de  $Cl^-$  que  $AgCl$  et que la formation de  $NO_2SO_3Cl$  est impossible, dans le sulfolane. Nous pouvons donc classer différents donneurs de  $Cl^-$  selon l'ordre :



Par ailleurs, la formation de chlorodisulfate de nitryle ne peut se faire dans le sulfolane puisque ce sel y est entièrement dissocié en  $SO_3Cl^-$  et  $SO_3$ . S'il peut se former dans  $SOCl_2$ , c'est que son produit de solubilité y est très faible, ou que l'ion  $(SO_3)_2Cl^-$  est moins donneur de  $Cl^-$  que  $NO_2Cl$ .

### 3) CHLORURE ET CHLOROSULFATE ASSOCIES : M = Li

Seul,  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$ , parmi l'ensemble des chlorosulfates minéraux étudiés appartient à cette catégorie. En effet, l'étude spectroscopique a permis d'établir l'existence d'une association entre  $\text{Li}^+$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ . La constante de cette association a pu être déterminée ensuite par conductimétrie :

$$K_{\text{LiSO}_3\text{Cl}}^A = 104,2 \pm 5,2 \quad \text{soit} \quad K_{\text{LiSO}_3\text{Cl}}^D = 10^{-2} \pm 0,1 \text{ mole/l}$$

Par ailleurs, les travaux de Prini et Prue (32) montrent que le chlorure de lithium est légèrement associé ( $K_{\text{LiCl}}^D = 10^{-1,1} \text{ m/l}$ ) le perchlorate correspondant étant dissocié.

Dans ces conditions, le pouvoir sulfonant de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  est représenté par

$$K_{\text{LiSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3} \cdot \frac{K_{\text{LiSO}_3\text{Cl}}^D}{K_{\text{LiCl}}^D}$$

soit

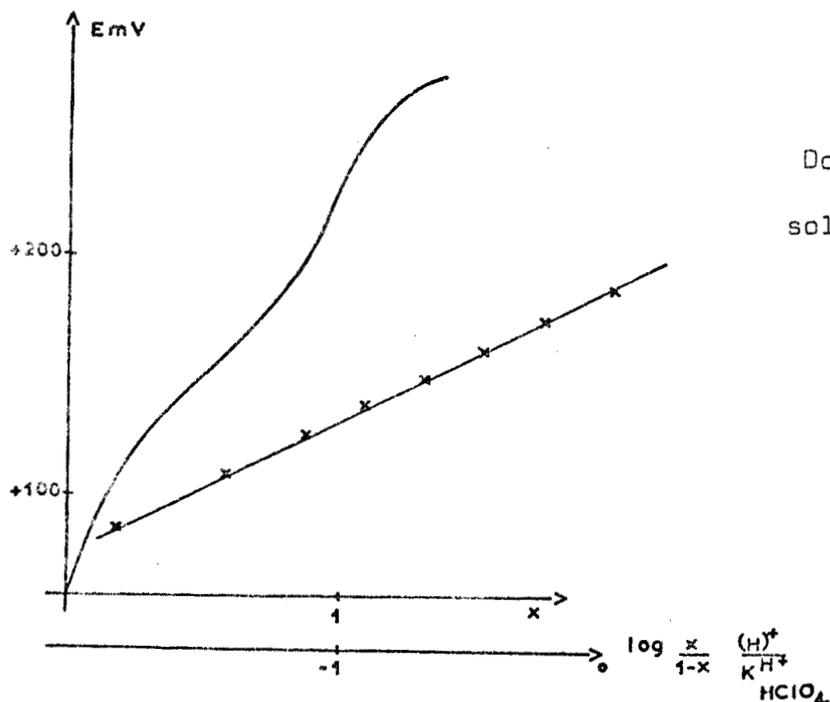
$$K_{\text{LiSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = 10^{-15,2 \pm 0,3} \text{ mole/l}$$

### 4) CHLORURE, CHLOROSULFATE ET PERCHLORATE ASSOCIES : M = H

Le pouvoir sulfonant de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  a déjà été obtenu à partir des constantes d'acidité de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$  (49).

$$K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3} \cdot \frac{K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+}}{K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}} = 10^{-4,2 \pm 0,5} \text{ mole/l}$$

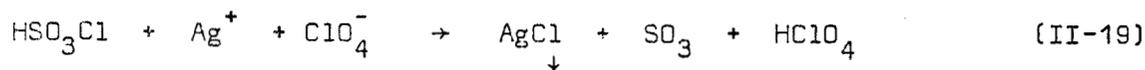
Cependant, l'utilisation du perchlorate d'argent permet le calcul de cette constante par une autre méthode (fig. 16).



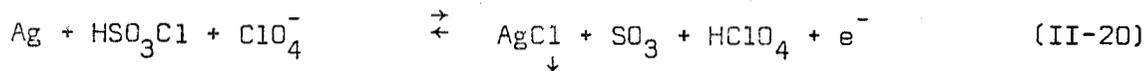
- Fig. 16 -

Dosage potentiométrique d'une solution de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  par  $\text{AgClO}_4$ .

En effet, à partir de la réaction chimique



et du couple électrochimique



l'équation de Nernst s'écrit

$$E = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{(\text{SO}_3)(\text{HClO}_4)}{(\text{HSO}_3\text{Cl})(\text{ClO}_4^-)} \quad (\text{II-21})$$

A partir des concentrations initiales de perchlorate de tétraéthylammonium ( $c_0'$ ), d'acide chlorosulfurique ( $c_0$ ) et celle du titrant ajouté ( $xc_0$ ), on peut établir les relations suivantes:

$$c_o = [\text{HSO}_3\text{Cl}] + [\text{SO}_3\text{Cl}^-] + [\text{SO}_3]$$

$$c_o^+ = [\text{HClO}_4] + [\text{ClO}_4^-]$$

$$c_o \cdot x = [\text{SO}_3] - [\text{HCl}]$$

En remarquant que  $[\text{HCl}]$  et  $[\text{SO}_3\text{Cl}^-]$  sont négligeables devant  $[\text{SO}_3]$  et  $[\text{HSO}_3\text{Cl}]$  respectivement, l'équation (II-21) s'écrit :

$$E = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{x}{1-x} \cdot \frac{(\text{H}^+)}{K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+}} \quad (\text{II-21}')$$

A l'aide de l'équation de neutralité électrique:

$$((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+) + (\text{H}^+) = (\text{SO}_3\text{Cl}^-) + (\text{ClO}_4^-)$$

et des constantes d'acidité faibles de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ( $K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+} = 10^{-4,4}$  m/l) et de

$\text{HClO}_4$  ( $K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+} = 10^{-4}$  m/l) il est possible de calculer  $(\text{H}^+)$  en résolvant (II-22) :

$$(\text{H}^+)^2 + c_o^+ (\text{H}^+) - c_o(1-x) K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+} - c_o \cdot x K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+} = 0 \quad (\text{II-22})$$

L'étude mathématique de la courbe potentiométrique à l'aide des équations (II-21') et (II-22) permet de déterminer le coefficient de la loi de Nernst ( $\lambda = 53$  mv) et le potentiel normal du système électrochimique  $E_2^\circ$  compte tenu de la force ionique ( $E_2^\circ = 177$  mv).

En remarquant que, dans l'équation (II-21)

$$\frac{(\text{SO}_3)(\text{HClO}_4)}{(\text{HSO}_3\text{Cl})(\text{ClO}_4^-)} = K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} \cdot \frac{K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}}{K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+}} \cdot \frac{1}{(\text{Cl}^-)}$$

on obtient :

$$E_o^2 + 0,06 \log K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} \cdot \frac{K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}}{K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+}} = E_o_{\text{Ag/AgCl}} = - 735 \text{ mV.}$$

soit

$\frac{K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{HClO}_4}^{\text{H}^+}} = 10^{-4,6 \pm 0,5} \text{ mole/l}$
---

valeur en bon accord avec celle établie précédemment (49) et qui confirme donc implicitement que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HClO}_4$  sont des acides de force comparable, leur sels étant entièrement dissociés. Ce résultat concorde d'ailleurs avec nos observations expérimentales, les potentiels de neutralisation de  $\text{SO}_3\text{Cl}^- (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  et de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  par  $\text{Ag}^+$  étant voisins.

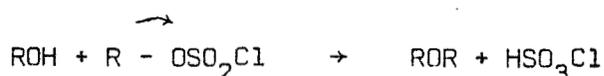
#### 5) CHLOROSULFATE ORGANIQUE : $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$

L'étude de ce composé aurait pu figurer dans le paragraphe précédent : en effet, le chlorosulfate et le chlorure de méthyle sont des composés associés (les constantes correspondantes étant trop faibles pour être déterminées par conductimétrie). Par ailleurs, il est établi que  $\text{CH}_3\text{ClO}_4$  est lui-même très peu dissocié, son hydrolyse s'effectuant par un mécanisme du type  $\text{SN}_2$  (50).

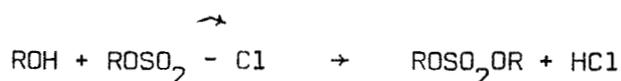
Cependant, le comportement chimique original de ce chlorosulfate organique nous a conduit à le différencier des sels minéraux étudiés jusqu'ici. En effet,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  réagit soit par l'intermédiaire de l'atome de Cl, soit par celui de C ou de S. C'est ainsi que la plupart des réactions de type substitution nucléophile ( $\text{SN}_1$  ou  $\text{SN}_2$ ) rendent concevable l'existence du cation

intermédiaire organo soufré  $\text{RSO}_3^+$  ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  est ainsi utilisé comme agent de sulfométhylation de carbures benzéniques : benzène, toluène, naphthalène, chlorobenzène etc...).

Par ailleurs, les réactions de solvolysé des chlorosulfates d'alkyle mettent en jeu des déplacements nucléophiles soit sur l'atome de carbone en ce qui concerne la réaction primaire :

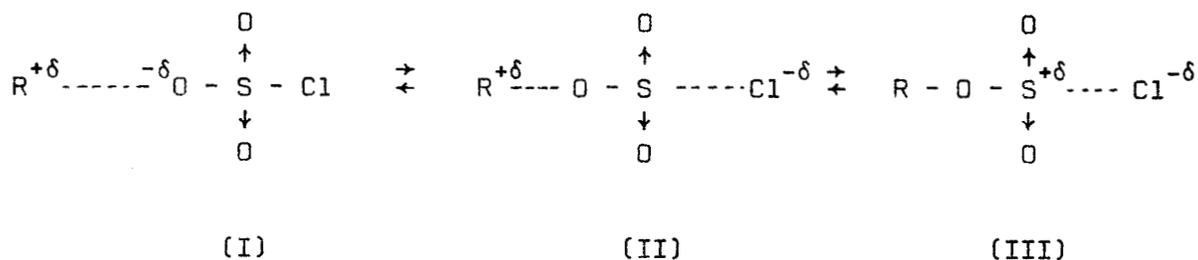


soit sur l'atome de soufre pour former un dialkyl sulfate



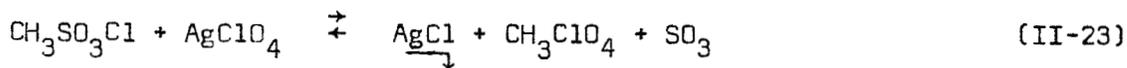
Enfin, l'étude de l'entropie d'activation de la solvolysé d'un chlorosulfate montre que celle-ci est supérieure à celle trouvée pour la solvolysé d'autres dérivés alkylés. Il a été suggéré (51) qu'il pouvait y avoir simultanément rupture des liaisons C - O et S - Cl entraînant une augmentation des degrés de liberté de rotation et de vibration.

On peut donc résumer les différents modes de réaction d'un chlorosulfate d'alkyle selon trois configurations qui sont en résonance

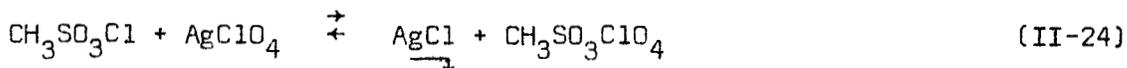


Il nous a donc semblé intéressant d'étudier, à la lumière de ces schémas réactionnels le comportement de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  en solution dans le sulfolane vis à vis

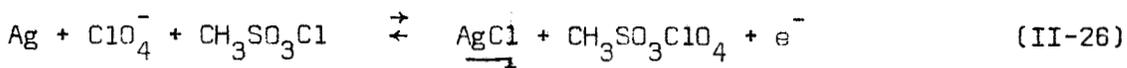
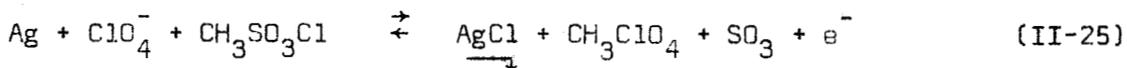
du perchlorate d'argent. Deux réactions sont possibles :



ou



Les réactions indicatrices seront



et les potentiels pris par l'électrode d'argent :

$$E = (E_0)_1 + 0,06 \log \frac{(\text{CH}_3\text{ClO}_4) (\text{SO}_3)}{(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}) (\text{ClO}_4^-)}$$

ou

$$E = (E_0)_2 + 0,06 \log \frac{(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{ClO}_4)}{(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}) (\text{ClO}_4^-)}$$

La concentration en ions  $\text{ClO}_4^-$  étant supposé constante en solution (électrolyte indifférent) nous avons étudié les transformées logarithmiques des courbes potentiométriques

$$E = f\left(\log \left(\frac{x^2}{1-x}\right)\right) \quad (1) \quad \text{et} \quad E = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right) \quad (2). \text{ La régression linéaire}$$

re donne pour chaque cas :

	(1)	(2)
pente	55 mV	77 mV
$r^2$	0,98	0,94

Nous constatons, à partir de ces valeurs, que le cas (2) ne peut être retenu, la pente étant trop élevée et le coefficient de détermination trop faible. De plus, l'existence d'un composé du type  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{ClO}_4$  n'a jamais été signalée. L'étude du cas (1) conduit à la détermination du rapport des constantes de dissociation de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3\text{ClO}_4$ .

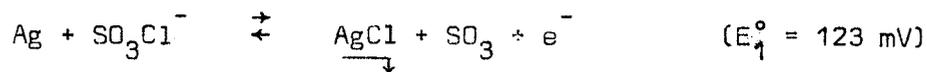
$$\text{En effet si } K_{\text{CH}_3\text{ClO}_4}^{\text{D}} = \frac{(\text{CH}_3^+) (\text{ClO}_4^-)}{(\text{CH}_3\text{ClO}_4)} \text{ mole/l et}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}^{\text{D}} = \frac{(\text{CH}_3^+) (\text{SO}_3\text{Cl}^-)}{(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl})} \text{ mole/l}$$

on peut écrire, à partir de l'équation (II-25) :

$$E = E_0' + 0,06 \log \frac{K_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}^{\text{D}}}{K_{\text{CH}_3\text{ClO}_4}^{\text{D}}} + 0,06 \log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)} \quad (\text{II-25})'$$

la comparaison de  $E_0'$  (135 mV) au potentiel normal  $E_1^0$  du système électrochimique

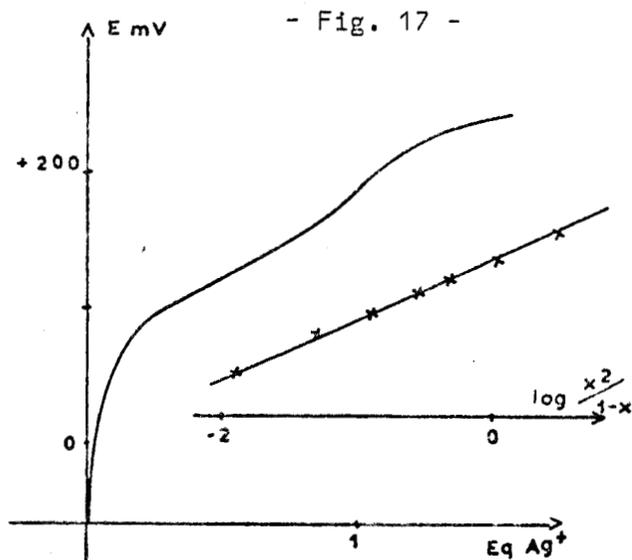


donne :

$$\frac{K_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}^{\text{D}}}{K_{\text{CH}_3\text{ClO}_4}^{\text{D}}} = 10^{-0,2}$$

Les constantes de dissociation voisines de ces deux composés confèrent au chlorosulfate de méthyle un comportement apparent vis à vis de  $\text{Ag}^+$

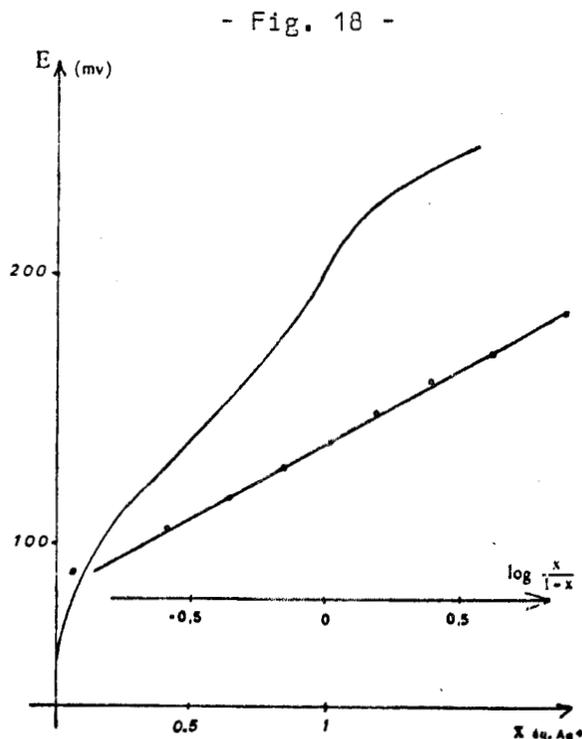
analogue à celui des chlorosulfates étudiés précédemment (comme le prouve l'allure des courbes potentiométriques (fig. 17 et fig. 18).



$$(\text{ClO}_4^-) = 1,31 \cdot 10^{-1} \text{ m/l}$$

$$C_0 = 3,83 \cdot 10^{-2} \text{ m/l}$$

Dosage potentiométrique d'une solution de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  par une solution de  $\text{AgClO}_4$ .



DOSAGE d'une solution de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$  par  $\text{AgClO}_4$

Ainsi, s'il est possible de doser  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  par  $\text{Ag}^+$ , on ne peut pas calculer par cette réaction le pouvoir sulfonant de ce composé. En effet, si  $E'_0$  est le potentiel normal du système (II-25)

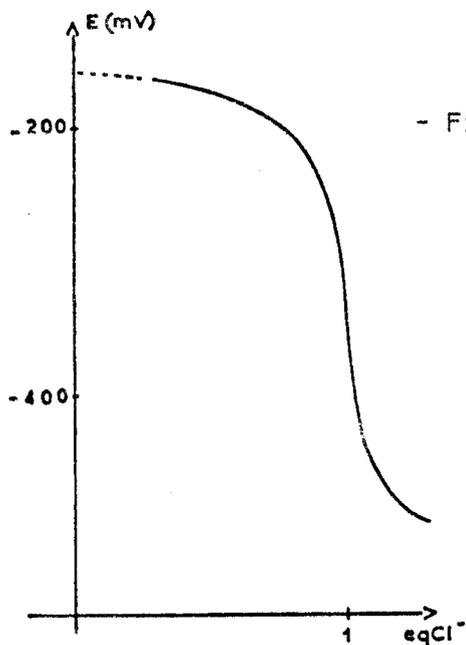
$$E = E'_0 + 0,06 \log \frac{(\text{CH}_3\text{ClO}_4) (\text{SO}_3)}{(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}) (\text{ClO}_4^-)}$$

soit

$$E = E'_0 + 0,06 \log \frac{\text{SO}_3}{K_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}} \cdot \frac{K_{\text{CH}_3\text{Cl}}^D}{K_{\text{CH}_3\text{ClO}_4}^D} + 0,06 \log \frac{1}{(\text{Cl}^-)}$$

on constate que la valeur trouvée pour  $E_0'$  (135 mV) ne permet d'atteindre le pouvoir sulfonant de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  que si  $K_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\text{D}}$  et  $K_{\text{CH}_3\text{ClO}_4}^{\text{D}}$  sont connues, ce qui n'est pas le cas.

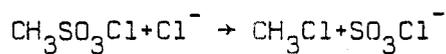
Nous avons donc utilisé une autre méthode pour déterminer  $\text{K}_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}$ . Nous basant sur le fait que des agents nucléophiles tels que  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ , la méthylanisole ( $\text{mCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}^-$ ) conduisaient à la libération de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (configuration I) nous avons pensé que le même rôle pouvait être tenu par  $\text{Cl}^-$  (fig. 19) et qu'on avait :



- Fig. 19 -

$$C_0 = 435 \cdot 10^{-2} \text{ m/l}$$

Réaction  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$   
suivie potentiométriquement.

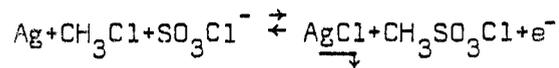


(II-27)

Pour éviter l'intervention d'équilibres parasites avec  $\text{ClO}_4^-$  nous avons travaillé sans électrolyte support.

Dans ce cas les réactions indicatrices sont :

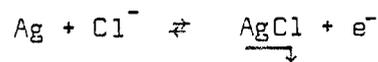
avant équivalence



(E<sub>0</sub>)

(II-28)

après équivalence



La transformée logarithmique de la courbe  $E = f\left(\log \frac{1-x}{x^2}\right)$  donne une droite de pente 60 mV avec un coefficient de détermination  $r^2 = 0,992$ . Le po-

tentiel normal est  $E_0'' = - 270$  mV.

La constante de dissociation  $K_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}$  du chlorosulfate de méthyle peut alors être calculée.

En effet l'équation 
$$E = E_0'' + 0,06 \log \frac{(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl})}{(\text{CH}_3\text{Cl}) (\text{SO}_3\text{Cl}^-)}$$

peut se mettre sous la forme :

$$E = E_0'' + 0,06 \log \frac{1}{K_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}} + 0,06 \log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)}$$

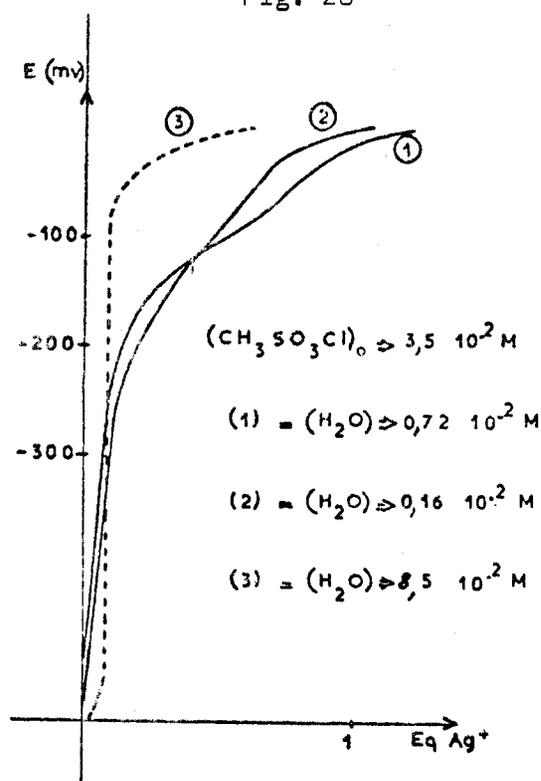
le potentiel normal ( $E_0''$ ) comparé au potentiel normal  $E_0$  du couple  $\text{SO}_3/\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (+123 mV) conduit à

$$K_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = 10^{-6,5 \pm 0,35} \text{ m/l}$$

Afin de confirmer l'existence d'une réaction du type (II-27) nous avons étudié le comportement de  $\text{H}_2\text{O}$ , autre agent nucléophile, vis à vis du chlorosulfate de méthyle. Si l'hydrolyse de ce composé dans l'eau est longue en raison de sa faible solubilité (51), on peut prévoir qu'elle sera rapide dans le sulfolane étant donné la faible valeur trouvée pour  $K_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}$ .

Nous avons introduit des quantités variables d' $\text{H}_2\text{O}$  (0 à  $8,5 \cdot 10^{-2}$  M) dans

- Fig. 20 -

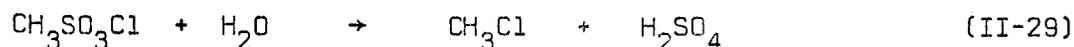


Addition de  $\text{AgClO}_4$  suivie potentiométriquement à des solutions  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

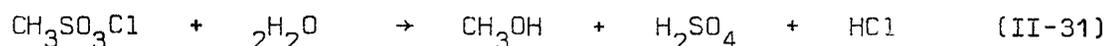
des solutions  $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  dans le sulfolane. Les courbes potentiométriques ci-contre (fig. 20) obtenues en mesurant le potentiel d'une électrode d'argent après addition progressive de  $\text{AgClO}_4$ , montrent que la quantité de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  dosé diminue pour des teneurs en eau croissantes. Dans le cas où  $\text{H}_2\text{O}$  est en excès, on observe un saut de potentiel important pour une quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  ajoutée inférieure au 1/10 du chlorosulfate mis initialement, la fin de la courbe potentiométrique s'interprétant à partir du système électrochimique  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Ces observations amènent deux remarques :

1) l'hydrolyse ménagée de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  conduit donc essentiellement à un composé chloré trop peu donneur de  $\text{Cl}^-$  pour que sa concentration puisse être suivie à l'électrode d'argent : le chlorure de méthyle.

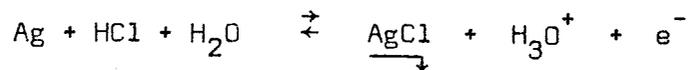


2) en présence d'un excès d'eau, on décèle l'existence d'une réaction parasite qui peut être :

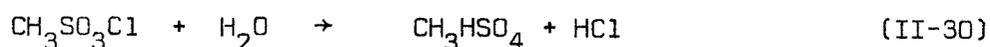
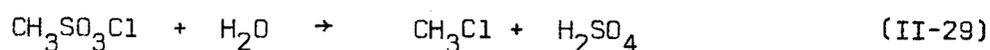
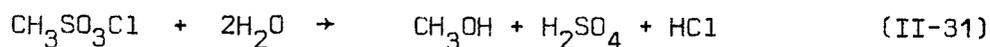


les valeurs de potentiel relevées permettent de l'attribuer au système électro-

chimique :



Nos résultats peuvent être rapprochés de ceux de Guyot Simon (52) et de Hall (53). Ces auteurs imaginent trois types de réactions concurrentes lors de l'hydrolyse de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  :



Ils notent que les produits obtenus dépendent du rapport molaire initial des deux réactifs, l'importance des réactions étant respectivement 87%, 6%, 7% si  $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}] = 1000$ , 64%, 28%, 8% si  $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}] = 100$ .

Ces valeurs montrent que l'importance de la réaction II-29 augmente quand la teneur en eau décroît. Leur extrapolation à nos conditions opératoires ( $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}] = 2,5$ ) est en accord avec nos résultats (II-29 existe essentiellement). Nous justifions la très faible participation de II-31 (<10%) par le fait que les molécules d'eau sont captées préférentiellement à  $\text{CH}_3^+$  par  $\text{SO}_3$  (dans le cas d'une structure de type I) ou par  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (dans le cas d'une structure de type II).

Ainsi, vis à vis de la base  $\text{H}_2\text{O}$ , le comportement de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  - dont les structures du type I ou II rappellent celles des chlorosulfates minéraux - nous permet-il de justifier l'utilisation de la base  $\text{Cl}^-$  comme agent titrant pour mesurer le pouvoir sulfonant du chlorure de méthyle.

6) COMPARAISON  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  -  $\text{SO}_3\text{SCN}^-$ 

L'étude électrochimique entreprise sur différents chlorosulfates vient d'établir l'influence du cation sur le pouvoir sulfonant de  $\text{MSO}_3\text{Cl}$ . Par ailleurs, pour un même cation, on peut prévoir que la nature du complexant de l'anhydride sulfurique va modifier le pouvoir sulfonant du composé.

Nous avons donc voulu comparer le pouvoir donneur de  $\text{SO}_3$  de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_3\text{SCN}^-$  : une telle étude a été rendue possible grâce aux travaux de S. NOEL (54) qui a mis au point la synthèse de  $\text{KSO}_3\text{SCN}$  et étudié quelques propriétés de ce composé dans le cadre d'une étude générale des halogénosulfates.

Il apparaît que  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_3\text{SCN}^-$  ont des réactivités comparables à l'état solide. Bien que les renseignements apportés restent d'ordre qualitatif, on note une stabilité thermique plus faible du thiocyanosulfate, attestant une liaison S-X plus fragile.

En vue de fournir un élément précis de comparaison entre ces deux composés nous avons déterminé la constante K de l'équilibre :

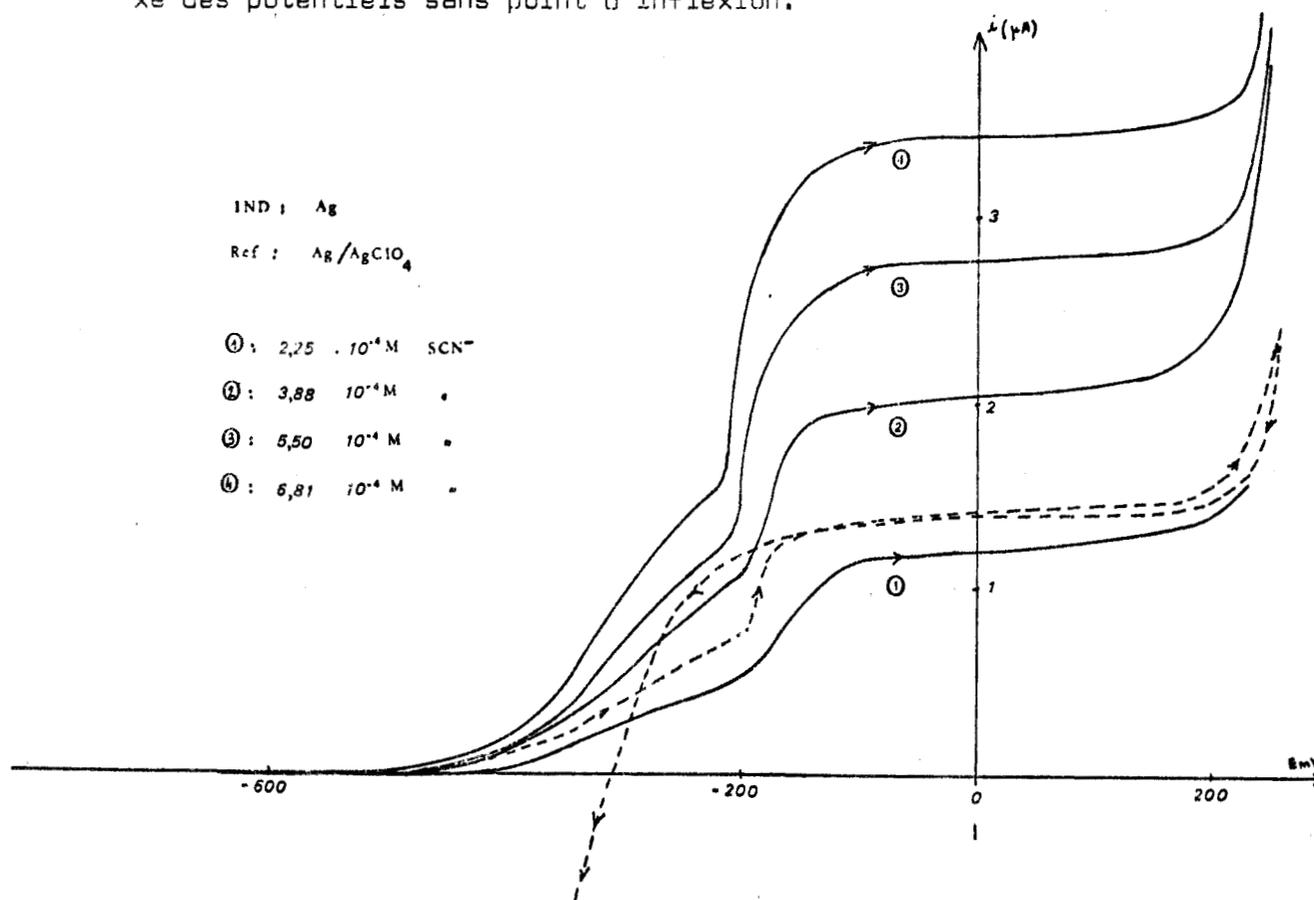


dans le sulfolane. Pour ce faire, nous avons d'abord dans un premier temps calculé le produit de solubilité de  $\text{AgSCN}$  dans le solvant purifié selon notre technique (46), les valeurs signalées dans la bibliographie étant trop différentes ( $10^{14,5}$  (56),  $10^{-16,3}$  (55)).

## a) Etude du système Ag/AgSCN

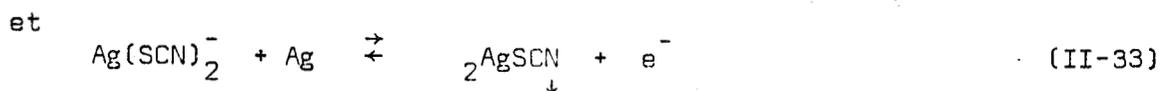
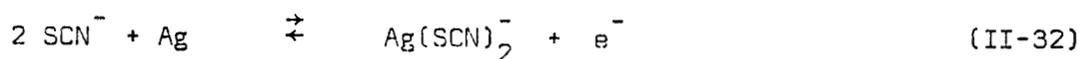
Nous avons tracé les courbes intensité-potentiel de solutions de thio-

cyanate de potassium (sel totalement dissocié (59)) à l'aide du montage classique à trois électrodes. Les courbes (fig. 21) ont été obtenues dans le sens de polarisation cathodique-anodique. La courbe en retour correspond à la réduction du thiocyanate d'argent déposé sur l'électrode et traverse l'axe des potentiels sans point d'inflexion.



- Fig. 21 -

Les deux vagues successives observées correspondent aux équilibres :



Le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration de thiocyanate en solution. Cependant, les hauteurs des deux vagues d'oxydation de

l'argent ne sont pas égales. Ceci, comme nous le verrons plus loin, se justifie par la très faible stabilité du complexe  $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ .

Les équations des courbes pour les différents systèmes sont :

- pour la première vague :

$$E = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{k_{(\text{SCN}^-)}^2}{k_{\text{Ag}(\text{SCN})_2^-}} + 0,06 \log \frac{i}{(i_{\text{SCN}^-} - i)^2}$$

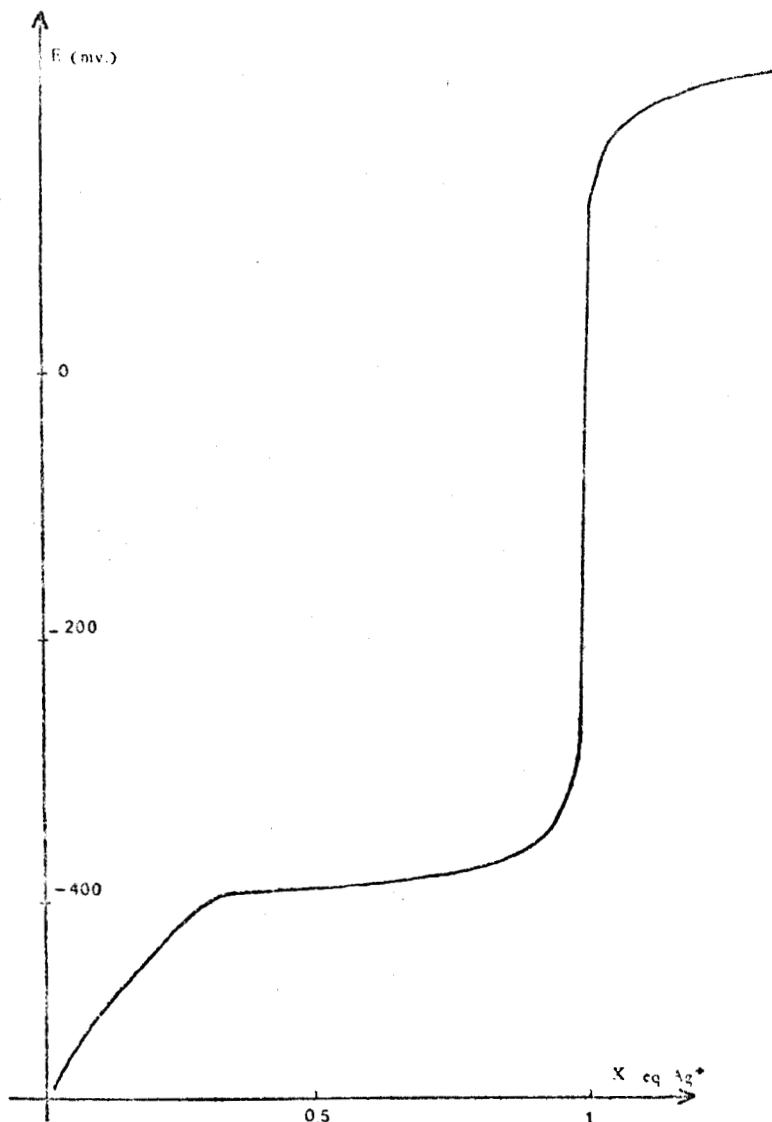
- pour la seconde vague :

$$E = E_2^\circ + 0,06 \log k_{\text{Ag}(\text{SCN})_2^-} + 0,06 \log \frac{1}{i_{\text{Ag}(\text{SCN})_2^-} - i}$$

Les transformées logarithmiques donnent respectivement des droites de pentes voisines de 65 mV et 70 mV, montrant que ces systèmes sont rapides.

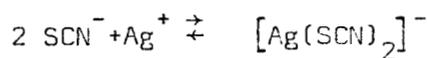
La détermination de  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$  à l'aide des potentiels de demi-vague est peu précise par suite de la mauvaise évaluation faite sur le premier palier (fig. 21). Par contre les potentiels à courant nul étant bien définis, nous avons préféré, pour le calcul de ces valeurs, utiliser le dosage potentiométrique à courant nul d'une solution de thiocyanate par le perchlorate d'argent en milieu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  N/10.

La courbe (fig. 22 p. 82) présente deux sauts de potentiel. Les réactions représentées par les couples électrochimiques II-32 et II-33 sont :



- Fig. 22 -

Dosage potentiométrique d'une solution de thiocyanate par  $\text{AgClO}_4$ .



(II-34)

La constante de dissociation du complexe formé étant :

$$K_2 = \frac{(\text{Ag}^+) (\text{SCN}^-)^2}{[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-}$$

et



avec

$$K_3 = (\text{Ag}^+) [\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$$

La précipitation de  $\text{AgSCN}$  s'effectue avant la demi-équivalence, ce qui confirme l'instabilité de  $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ . On a alors :

$$K_1 = (\text{Ag}^+) (\text{SCN}^-) = \sqrt{K_2 K_3}$$



L'étude du potentiel pris par l'électrode d'argent pendant la réaction

permet d'atteindre les valeurs de ces constantes. En effet, au cours de la réaction (II-34) le potentiel est :

$$E = E_1^{\circ} + 0,06 \log \frac{(\text{Ag}(\text{SCN})_2)^{-}}{(\text{SCN}^{-})^2}$$

avec  $E_1^{\circ} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + 0,06 \log K_2$

Le potentiel  $E_1^{\circ}$  est déterminé par l'étude de la fonction

$$E = f \left( \log \frac{x}{(1-2x)^2} \right) \text{ si } x \text{ est la fraction de } \text{Ag}(\text{SCN})_2^{-} \text{ formé.}$$

Au cours de la réaction (II-35) le potentiel de l'électrode indicatrice est :

$$E = E_2^{\circ} + 0,06 \log \frac{1}{\text{Ag}(\text{SCN})_2^{-}}$$

avec

$$E_2^{\circ} = E^{\circ}(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0,06 \log K_3$$

En posant  $x' =$  fraction de  $\text{Ag}(\text{SCN})_2^{-}$  transformé dans la réaction (II-35) la droite obtenue en traçant  $E = f(\log (1-x'))$  permet d'accéder au potentiel  $E_2^{\circ}$ .

Le tableau (11) résume nos résultats compte tenu de la concentration initiale en  $\text{SCN}^{-}$  et de la force ionique.

$E_{\circ} \text{Ag/Ag}^+$	$E_{\circ} \text{Ag/AgSCN}$	$E_1^{\circ}$	$E_2^{\circ}$	$pK_1$	$pK_2$
+ 373 mV	-515 mV	-520mV	-510mV	14,8	14,9

- T A B L E A U 11 -

La valeur de  $pK_1$  est en bon accord avec celle proposée par Alexander (14,5) mais diffère sensiblement de celle de Della Monica établie également à partir de mesures potentiométriques à l'électrode d'argent avec l'ion  $\text{SCN}^-$  comme agent titrant.

La différence  $pK_2 - pK_1$  donne directement la constante de dissociation du complexe  $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$  selon



soit 
$$K = \frac{(\text{SCN}^-)}{[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-} = 10^{-0,1}$$

ce qui établit l'instabilité de ce complexe supposée précédemment.

Cette grandeur (pK) a déjà été utilisée comme critère de classification des solvants. En effet, le déplacement de l'équilibre :



dépend de l'influence du pouvoir solvatant sur les anions de petite taille ( $\text{X}^-$ ) ou sur ceux plus volumineux ( $\text{AgX}_2^-$ ). Les travaux de Bardin (58), Fischer (47), ainsi que notre étude conductimétrique ont montré que le ni-

trométhane et le sulfolane solvatent pour les anions. La comparaison de ces deux solvants faite par Bardin dans le cas où  $X = Cl^-$  a établi que  $CH_3NO_2$  solvate plus que le sulfolane les anions de petite taille.

	$CH_3NO_2$	TMS
$AgCl_2^-$	pK = 0,3	pK = 1,8
$Ag(SCN)_2^-$	pK = -0,5	pK = -0,1

- T A B L E A U 12 -

Nous pouvons établir la même conclusion à partir des valeurs de  $pK(Ag(SCN)_2^-)$  dans ces deux solvants, en remarquant (tableau 12) que la différence de solvatation par ces deux solvants s'atténue lorsque l'anion devient plus gros ( $SCN^- > Cl^-$ )

b) Oxydation de l'argent en présence de thiocyanosulfate

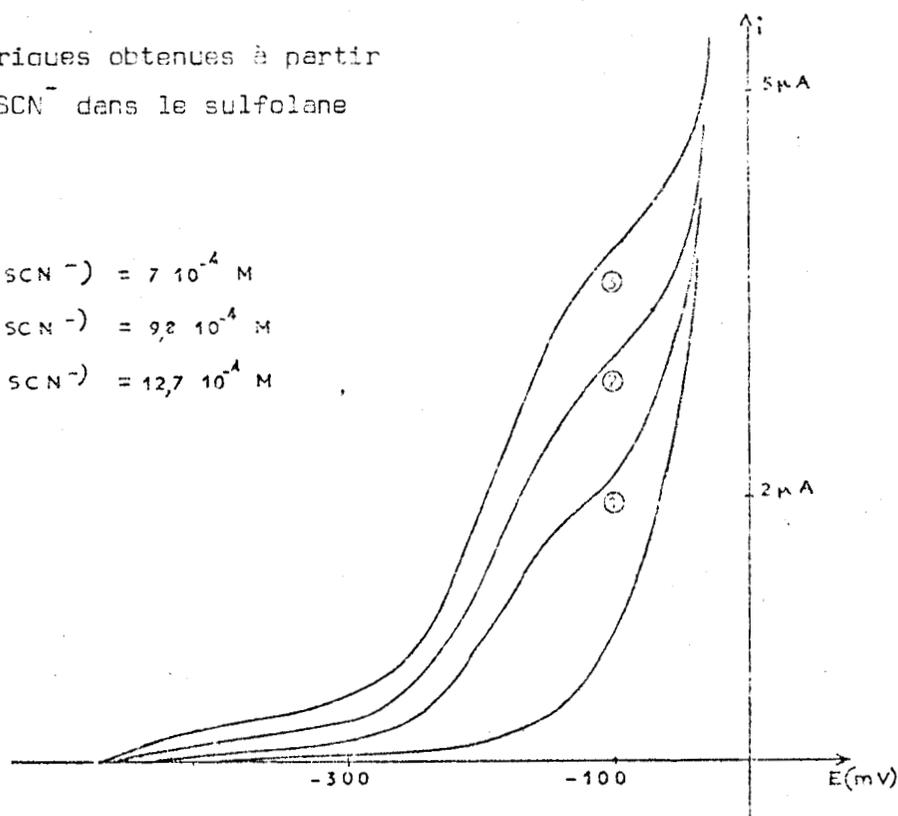
Les thiocyanosulfates utilisés - les sels de potassium et d'ammonium - ont été préparés selon la méthode proposée par S. NOEL (54) que nous rappelons dans l'annexe expérimentale.

Le tracé des courbes voltampérométriques à l'électrode d'argent des solutions de  $SO_3SCN^-$  en présence d'électrolyte indifférent ( $(C_2H_5)_4NCIO_4$  N/10) met en évidence la présence de vagues d'oxydation reproductibles. La proximité du mur d'oxydation de l'argent rend très difficile l'évaluation du courant limite de diffusion, comme le montre la figure 23 page 86 . Cependant, il est possible d'affirmer que ce courant est proportionnel à la con-

- Fig. 23 -

Courbes voltampérométriques obtenues à partir de solutions de  $\text{SO}_3\text{SCN}^-$  dans le sulfolane

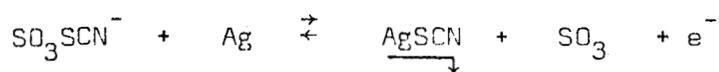
- ① ( $\text{SO}_3\text{SCN}^-$ ) =  $7 \cdot 10^{-4}$  M
- ② ( $\text{SO}_3\text{SCN}^-$ ) =  $9,2 \cdot 10^{-4}$  M
- ③ ( $\text{SO}_3\text{SCN}^-$ ) =  $12,7 \cdot 10^{-4}$  M



centration en thiocyanosulfate alors que le potentiel de demi-vague en est indépendant.

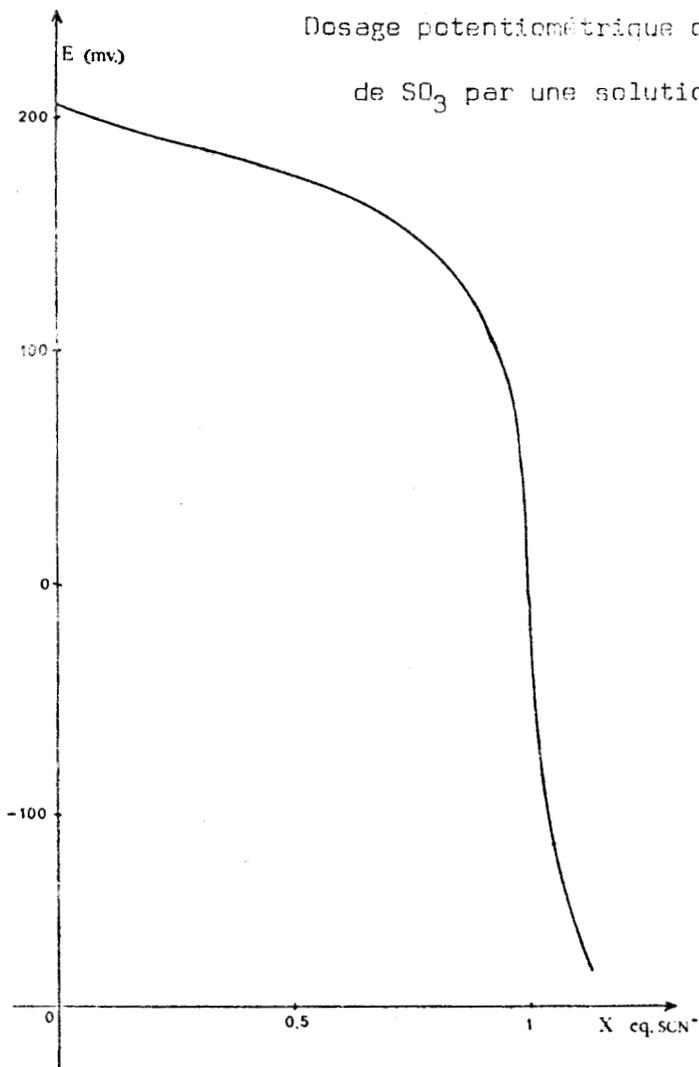
Une coulométrie, faite pendant l'électrolyse d'une solution de  $\text{KSO}_3\text{SCN}$  dans le sulfolane avec une électrode d'argent, montre que la réaction électrochimique fournit un électron par molécule de thiocyanosulfate. La pesée du solide recueilli correspond à la formation d'une molécule de  $\text{AgSCN}$  par mole de thiocyanosulfate consommée.

Si l'on admet, enfin que le thiocyanodisulfate - s'il existe à l'état solide - est entièrement dissocié dans le sulfolane en  $\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_3\text{SCN}^-$ , ces résultats permettent d'établir que la réaction d'oxydation de l'argent s'effectue bien selon :



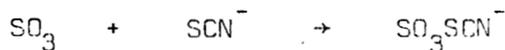
- Fig. 24 -

Dosage potentiométrique d'une solution  
de  $\text{SO}_3$  par une solution de  $\text{KSCN}$ .



Comme nous l'avions déjà proposé dans l'étude du système  $\text{Ag}/\text{AgSCN}$  nous avons préféré effectuer les calculs des constantes (potentiel normal et constante d'équilibre) à partir des résultats obtenus par potentiométrie à courant nul.

La courbe ci-contre (fig. 24) représente les variations de potentiel observées lors de l'addition progressive de thiocyanate à une solution d'anhydride sulfurique dans le sulfolane en milieu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  N/10. La réaction observée est :



Le potentiel pris par l'électrode indicatrice est de la forme :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3\text{SCN}^-)}$$

avec 
$$E_0 = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ + 0,06 \log \frac{K_1}{K_{\text{SO}_3} \text{SO}_3\text{SCN}^-}$$

$K_1$  étant le produit de solubilité de  $AgSCN$  et  $K_{SO_3SCN^-}$  la constante de sulfonation du thiocyanosulfate :

$$K_{SO_3SCN^-} = \frac{(SO_3^-)(SCN^-)}{(SO_3SCN^-)}$$

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

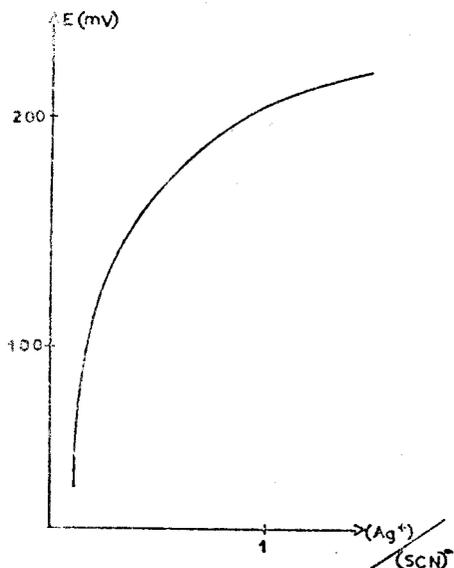
$i = f(\log \frac{1-x}{x})$ , où  $x$  est la fraction de  $SO_3SCN^-$  formé, est une droite

de pente 58 mV (coefficient  $r^2 = 0,995$ ). En utilisant la valeur du produit de solubilité trouvée précédemment, nous obtenons :

$$K_{SO_3SCN^-} = 10^{-11,5 \pm 0,45} \text{ mole/l}$$

De même que pour le chlorosulfate d'argent, il ne sera pas possible de préparer dans le sulfolane le thiocyanosulfate d'argent, puisque la constante de dissociation trouvée ( $10^{-11,5} \text{ m/l}$ ) est supérieure au produit de solubilité de  $AgSCN$  ( $10^{-14,8}$ ). Remarquons que l'écart observé entre ces deux valeurs ( $\Delta pK = 3,3$ ) est inférieure à celui constaté lors de l'étude des chlorosulfates ( $\Delta pK = 4,1$ ). Ceci explique que la détermination du courant limite de diffusion lors de l'étude voltampérométrique est ici encore moins précise étant donné la proximité du mur d'oxydation de l'argent.

On peut donc prévoir qu'il ne sera pas possible de doser précisément une solution de thiocyanosulfate dans le sulfolane. En effet, le saut de potentiel



- Fig. 25 -

Courbe potentiométrique obtenue par addition de  $\text{AgClO}_4$  à une solution de  $\text{SO}_3\text{SCN}^-$

correspondant à l'équivalence, déjà très faible dans le cas du dosage de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  par  $\text{Ag}^+$ , disparaît ici complètement comme le montre la figure (25).

Ainsi, l'étude de la dissociation de  $\text{SO}_3\text{SCN}^-$  nous a permis de confirmer les remarques faites par Noël. Cet ion apparaît être meilleur sulfonant que  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$

( $\frac{K_{\text{SO}_3\text{SCN}^-}}{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}} = 10^{2,8}$ ) ce qui justifie sa plus faible stabilité thermique.

De plus, le thiocyanosulfate est plus hygroscopique que le chlorosulfate. En effet, la constante K de la réaction



tient compte du pouvoir sulfonant de  $\text{MSO}_3\text{X}$  et du pouvoir acide de  $\text{HX}$ .

$$K = \frac{K_{\text{SO}_3\text{X}^-}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{K_{\text{HX}}}$$

Le rapport des constantes des réactions d'hydrolyse quand  $\text{X} = \text{SCN}^-$  et  $\text{X} = \text{Cl}^-$  est :

$$\frac{K_{\text{SO}_3\text{SCN}^-}}{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}} = \frac{K_{\text{SO}_3\text{SCN}^-}}{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}} \cdot \frac{K_{\text{HCl}}}{K_{\text{HSCN}}} \quad (\text{II-36})$$

En supposant que l'action d'un solvant est uniforme pour des couples acide-base d'un même type c'est à dire que les coefficients de solvation de HX et X<sup>-</sup>, sont égaux nous pouvons écrire :

$$P_k^{\text{HCl}}(\text{T.M.S}) - P_k^{\text{HSCN}}(\text{T.M.S}) = P_k^{\text{HCl}}(\text{H}_2\text{O}) - P_k^{\text{HSCN}}(\text{H}_2\text{O}) = -3,7$$

valeur en solution aqueuse citée par Collumeau (57). Le rapport (II-36) devient alors :

$$\frac{K_{\text{SO}_3\text{SCN}^-}}{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}} = \frac{10^{-11,5}}{10^{-14,3}} \cdot 10^{3,7} = 10^{6,5}$$

montrant ainsi que l'ion thiocyanosulfate est en solution plus facilement hydrolysable que SO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>.

- (1) F.K. BUTCHER, J. CHARALAMBOUS, M.J. FRAZER, W. GERRARD  
Spectrochim. Acta A 23, p. 2399 (1967)
- (2) R. VOGEL-HOGLER  
Acta. Phys. Austriaca 1, p. 323 , (1948)
- (3) A. SIMON, H. DRIEGSMANN, H. DUTZ  
Chem. Ber. 89, p. 2378, (1956)
- (4) R.J. GILLESPIE, E.A. ROBINSON  
Can. J. Chem. 40, p. 644, (1962)
- (5) V.C. STEGER, I.C. CIUREA, A. FADINI  
Z. Anorg. Allgem. Chem , 350, p. 255, (1967)
- (6) J.A. CIRUNA, E.A. ROBINSON  
Can. J. Chem. 46, p. 1715 , (1968)
- (7) D.A. EDWARDS, M.J. STIFF, A.A. WOOLF  
Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, p. 427 , (1967)
- (8) R.C. PAUL, K.K. PAUL, K.C. MALHOTRA  
Australia. J. Chem. 22, p. 847, (1969)
- (9) G. DOUCET-BAUDRY  
C.R. Acad. Sc. , t. 267, p. 1057, (1968)
- (10) D.J. STUFKENS, H. GERDING  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 89 , p. 417, (1970)
- (11) H. GERDING, D.J. STUFKENS, H. GIJBEN  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 89, p. 619 , (1970)
- (12) Y.AUGER, P. LEGRAND, E. PUSKARIC, F. WALLART, S.NOEL  
Spectrochim. Acta 27A, p. 1351, (1971)
- (13) H. GERDING, Th. HOHLE, K. VAN SCHAIK  
Rev. Chim. Min. 3, p. 617, (1966)
- (14) E. BUNCEL  
Chem. Reviews, v. 70, n°3, p. 323 , (1970)
- (15) T.C. WADDINGTON, F. KLANBERG  
J. Chem. Soc. p. 2339, (1960)
- (16) K. NAKAMOTO  
Infrared Spectra of Inorganic and coordination compound  
Wiley Intersciences (1970)

- (17) C. CERF  
Thèse Lille (1972)
- (18) Mme DEPORCQ-STRATMANS  
Thèse Université Sciences et Techniques Lille (1976)
- (19) Mme DEPORCQ-STRATMANS, P. VAST  
C.R. Acad. Sc. Paris , C, t. 281 p. 453, (1975)
- (20) P. VAST, Mme DEPORCQ-STRATMANS  
Rev. Chim. Min. t. 14, p. 20, (1977)
- (21) B. BRY  
Thèse Paris (1976)
- (22) M. DELLA MONICA, U. LAMANNA  
J. Phys. Chem. 72, p. 4329, (1968)
- (23) G. DOUCET-BAUDRY, R. PERROT  
Helvetica Chemica Acta 56, 5, p. 1483 , (1973)
- (24) F.R. DOLLISH, W.G. FATELEY, F.F. BENTLEY  
Characteristic Raman frequencies of Inorganic compounds Wiley(1974)
- (25) S.M. CHACKALAKHAL, F.E. STAFFORD  
J. Am. Chem. Soc. 88, p. 4815, (1966)
- (26) E.A. ROBINSON  
Can. J. Chem. Vol 39, p. 247, (1961)
- (27) B. BRASME  
Thèse Université des Sciences et Techniques Lille (1976)
- (28) R.M. FUOSS, L. ONSAGER, J.F. SKINNER  
J. Phys. Chem. 69, 8, p. 2581, (1965)
- (29) G.J. JANZ, R.P.T. TOMKINS  
Nonaqueous electrolytes Handbook tome 1 Acad. Press. (1972)
- (30) R.C. PAUL, J.S. BANAIT, S.P. NARULA  
Aust. J. Chem. 28, p. 321, (1975)
- (31) M. DELLA MONICA, U. LAMANNA, L. SENATORE  
J. Phys. Chem. 72, p. 2124 , (1968)
- (32) R. FERNANDEZ-PRINI, J.E. PRUE  
Trans. Faraday. Soc. 62, p. 1257, (1965)

- (33) M. DELLA MONICA, U. LAMANNA, L. JANELLI  
Gazz. Chim. Ital. 97, p. 367, (1967)
- (34) R.L. BURWELL, C.H. LANGFORD  
J. Am. Chem. Soc. 81, p. 3799, (1959)
- (35) R.L. BENOIT, P. PICHET  
Electroanal. Chem. 43, p. 59, (1973)
- (36) M. DELLA MONICA, U. LAMANNA  
J. Phys. Chem. 72, p. 4329, (1968)
- (37) J. HEUBEL, J.C. FISCHER, G. DELESALLE, S.P. NARULA, R.C. PAUL,  
S.P. JANHAR, J.S. BANAIT  
Z. Phys. Chem. (à paraître)
- (38) M. QUINTIN,  
Electrochimie P.U.F. (1970)
- (39) D.E. ARRIGTON, E. GRISWOLD  
J. Phys. Chem. 74, p. 123, (1970)
- (40) E.G. TAYLOR et C.A. KRAUS  
J. Am. Chem. Soc. 69, p. 1731, (1947)
- (41) J.E. COATES, E.G. TAYLOR  
J. Chem. Soc. p. 1245, (1936)
- (42) R.A. ROBINSON, R.M. STOKES  
"Electrolyte solutions"- Butterworth, p. 124, (1959)
- (43) J. HEUBEL, M. WARTEL  
Bull. Soc. Chim. Fr. n°11, p. 4357, (1968)
- (44) E. PUSKARIC  
Thèse Université Sciences et Techniques Lille (1976)
- (45) R. DE JAEGER  
Thèse Université Sciences et Techniques Lille (1973)
- (46) P. PIERENS  
Thèse Université Sciences et Techniques Lille (1975)
- (47) J.C. FISCHER  
Thèse Université Sciences et Techniques Lille (1976)
- (48) M. WARTEL, S. NOEL, J. HEUBEL  
Rev. Chim. Min. 4, p. 181, (1967)

- (49) P. PIERENS, Y. AUGER, JC. FISCHER, M. WARTEL  
Can. J. Chem. 53, 20, p. 2989, (1975)
- (50) R.E. ROBERTSON, A. ANNESE  
Can. J. Chem. 53 (20), p. 3106, (1975)
- (51) E. BUNCEL, J.P. MILLINGTON  
Can. J. Chem. 43, p. 556, (1965)
- (52) J. GUYOT, L.J. SIMON  
C.R. Acad. Sc. Paris, 170, p. 326, (1920)
- (53) H.K. HALL  
J. Am. Chem. Soc. 78, p. 1450, (1956)
- (54) S. NOEL  
Thèse Université Sciences et Techniques Lille (1970)
- (55) M. DELLA MONICA, U. LAMANNA, L. SENATORE  
Inorg. Chim. Acta. 2, p. 363, (1968)
- (56) R. ALEXANDER THESIS  
University of Western Australia (1968)
- (57) COLLUMEAU A.  
Bull. Soc. Chim. Fr. 12, p. 5087, (1968)
- (58) BARDIN  
Thèse Paris VI (1972)
- (59) M. DELLA MONICA, U. LAMANNA  
Gazz. Chim. Ital. 98(3), p. 256, (1968)

C H A P I T R E    I I I

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE QUELQUES DERIVES DU SOUFRE <sup>VI</sup>

INTRODUCTION

A - POUVOIR SULFONANT DES COMPOSES DU TYPE  $SO_3A$  ..... p.97

1) METHODE GENERALE D'ETUDE

2) LE CHLORODISULFATE

3) LES CONSTITUANTS DES OLEUMS SULFURIQUES :  $H_2S_2O_7^-$ ,  $HS_2O_7^-$ ,  $HS_3O_{10}^-$ ,  
 $S_3O_{10}^{--}$

4) LES COMPOSES D'ADDITION :  $SO_3A$  (A = dioxanne, D.M.F, D.M.S.O, T.B.P.,  
T.M.F, pyridine)

B - DISCUSSION DES RESULTATS - ECHELLE  $p(SO_3)$  ..... p.127

C - APPLICATIONS ..... p.135

1) DOSAGE DES MELANGES DE DERIVES DU SOUFRE VI

2) DOSAGE DES OLEUMS SULFURIQUES

## INTRODUCTION

Dans le précédent chapitre, l'étude de la dissociation du thiocyanosulfate et des différents chlorosulfates montre que le pouvoir donneur en  $\text{SO}_3$  de ces composés du type  $\text{YSO}_3\text{X}$  dépend à la fois du cation ( $\text{Y} = \text{CH}_3, \text{HPy}, \text{NO}, \text{Li}, \text{H}$ ) et de l'accepteur  $\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$ ). Une étude plus complète de la dissociation d'espèces du même type va permettre d'établir une échelle  $p(\text{SO}_3)$  destinée à justifier les multiples procédés employés dans les sulfonations industrielles et de permettre, d'autre part, grâce au large éventail de données chiffrées, un choix adéquat de l'agent sulfonant.

Le terme de sulfonation couvre en fait une grande variété de réactions chimiques. Il qualifie parfois - de façon impropre - l'action de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur un composé organique quelque soit la nature des produits formés. On l'emploie aussi pour des synthèses de certains acides sulfonitriques aliphatiques où le soufre n'est pas utilisé à son degré d'oxydation supérieur, tel l'oxydation des mercaptans  $\text{RSH}$  par l'acide nitrique (1) ou l'action d'un sulfite alcalin sur un dérivé halogéné (réaction de Strecker) (2). Nous limiterons notre étude au cas le plus général des réactions faisant intervenir l'anhydride sulfurique et ses dérivés.

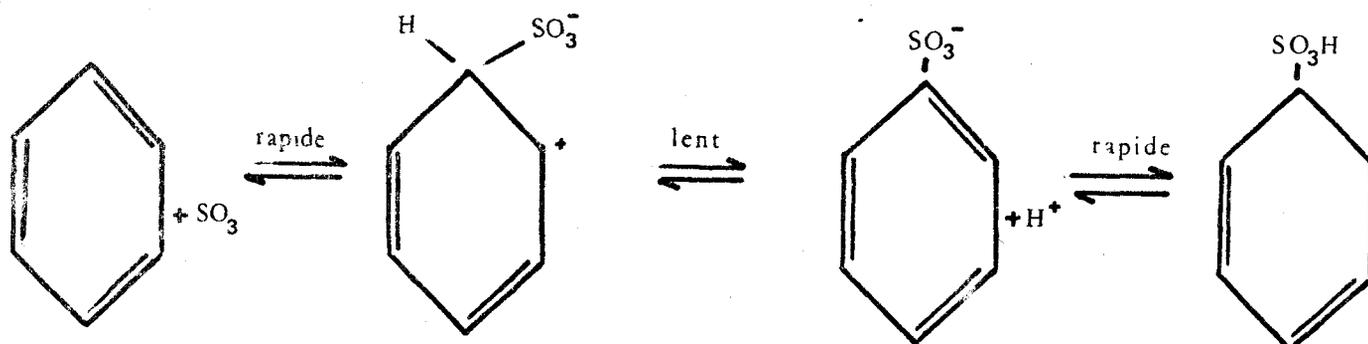
La sulfonation a pour but de fixer, généralement à partir d'alcènes ou d'hydrocarbures aromatiques un groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  soit directement sur un atome de carbone, soit sur un atome d'oxygène ou d'azote (composés hétérocycliques). Les produits formés, grâce à ce groupement polaire hydrophile et acide, ont trouvé de multiples applications; parmi celles-ci :

. les détergents biodégradables (sulfonation du dodécylbenzène (3), des oléfines en  $\text{C}_{14} - \text{C}_{18}$  (4)), les agents tensio-actifs (sulfonation de noyaux benzéniques alkylés par du polypropylène tétramère (5)) et les adoucissants.

- . les intermédiaires dans la synthèse des colorants azoïques (polysulfonation du naphthalène (6)).
- . les résines échangeuses d'ions (sulfonation du copolymère styrène-divinylbenzène (7)).
- . Divers produits d'importance biologique et biochimique (sulfonation du 1-hexadécanol, des protéines etc...(8)).

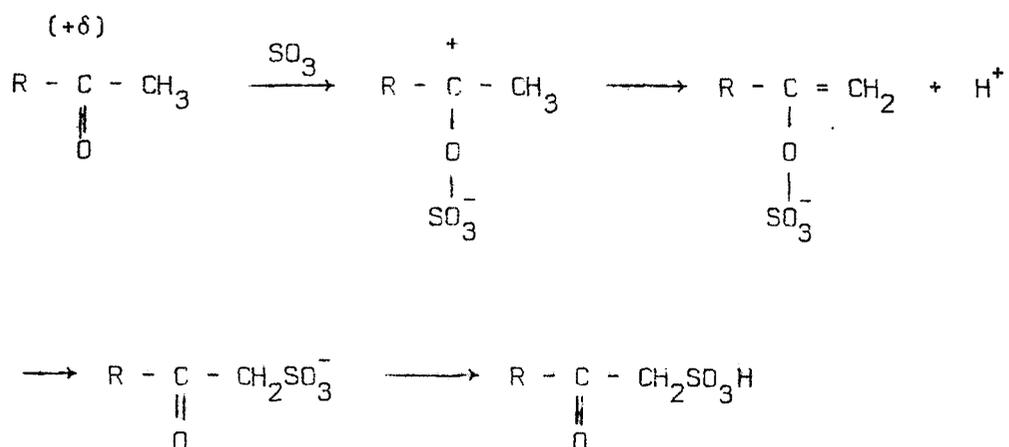
Si la sulfonation apparait être une opération très répandue dans l'industrie son mécanisme reste l'objet de nombreuses controverses dues au fait que les réactions ont souvent lieu en phase hétérogène. Les travaux les plus complets sont ceux de Suter et Bordwell (9) et de A.P. Terent'ev (10) en ce qui concerne la sulfonation des alcènes, de Cerfontain (11) pour celle des composés aromatiques.

On a longtemps supposé que le véritable réactif électrophile était l'ion "trisulfonium"  $\text{HSO}_3^+$ . Cette hypothèse est progressivement abandonnée et on admet actuellement qu'il s'agit de  $\text{SO}_3$ , molécule dont l'atome de soufre possède une déficience électronique suffisante pour se lier à un atome de carbone. Ainsi, dans le cas d'un noyau aromatique, P. Sykes (12) propose l'existence d'un complexe  $\sigma$  comme étape intermédiaire lors de la sulfonation du benzène.



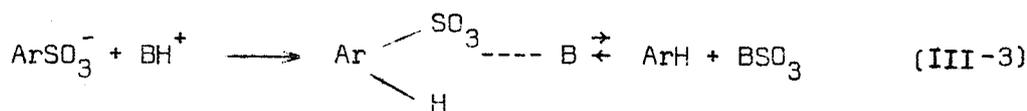
L'arrachement du proton de ce complexe, considéré comme une étape lente par certains auteurs, conditionnant alors la cinétique de la sulfonation. Dans le cas d'hydrocarbures polycycliques (anthracène, phénanthrène (13)), l'attaque électrophile se fait sur les positions les plus réactives (c'est à dire les plus riches en électrons) et non encombrées stériquement.

Un mécanisme de sulfonation identique est proposé pour les cétones. Truce et Alfieri (14) envisagent pour ces composés une sulfonation sur le carbone en  $\alpha$  selon :



L'hypothèse d'un transfert de  $\text{SO}_3$  est aussi admise par Cerfontain. Ce dernier a montré que la sulfonation des composés aromatiques est une réaction du type  $\text{SE}_2$  quelque soit l'agent sulfonant utilisé, y compris l'acide sulfurique où l'activité de  $\text{SO}_3$  est très faible (15). Hinselwood (16) propose quant à lui pour variante l'existence de  $\text{S}_2\text{O}_6$  comme espèce active, une seconde molécule de  $\text{SO}_3$  attaquant le complexe ( $\sigma$ ) sur l'oxygène.

En résumé, l'idée généralement admise est que la sulfonation (comme la désulfonation) est essentiellement déterminée par l'échange des acides  $\text{H}^+$  et  $\text{SO}_3$  entre les bases B et "l'anion phényl" selon :



Le transfert de  $\text{SO}_3$  étant une des étapes essentielles de la sulfonation, tous les agents sulfonants doivent donc être regardés comme des donneurs organiques ou minéraux de  $\text{SO}_3$ .

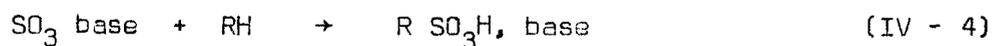
Une rapide étude bibliographique nous a permis de répertorier les produits utilisés et de les classer en trois catégories :

. *L'anhydride sulfurique*, dont les principaux avantages sont un bas prix de revient, une grande réactivité et une remarquable miscibilité avec les acides sulfoniques. Il est utilisé quelquefois en phase gaz (19), plus souvent liquide sous sa forme stabilisée (sulfan) (20). Pur, son action violente et exothermique favorise les réactions parasites (formation de sulfones) et peut entraîner une destruction de la matière première. Il est donc souvent nécessaire d'employer un solvant soit inerte (tétrachloroéthylène, hexachlorobutadiène), soit susceptible d'être lui-même sulfoné (propane, n-butane (21)) à condition qu'il le soit plus difficilement que le produit étudié.

. *les hydrates de  $\text{SO}_3$* . Leur utilisation comme agents sulfonants implique que le composé sulfoné soit assez stable pour que les complexes entre  $\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  soient dissociés. L'acide sulfurique, de plus bon solvant ionisant, et les oléums sulfuriques, (généralement de concentration massique comprise entre 5 et 30%) sont les agents utilisés le plus couramment. L'emploi de ces derniers est souhaitable chaque fois que l'on désire sulfoner des composés peu réactifs à faible température (22).

. *Les complexes de  $\text{SO}_3$* .  $\text{SO}_3$ , acide de Lewis, peut se combiner à de nombreux

ses bases pour donner des composés d'addition dont la stabilité doit varier suivant la force de la base. La sulfonation d'un dérivé organique selon la réaction :



aboutit au sel de l'acide sulfonique. On conçoit donc que le choix du complexant modère l'action de  $\text{SO}_3$ .

Les agents les plus répandus sont :

. D'une part les complexes  $\text{SO}_3$  - éthers : avec le dioxanne, deux complexes peu stables existent. Préparés juste avant emploi, ils servent lors de la sulfonation des amines et des hydrocarbures aromatiques (23). Le complexe  $\text{SO}_3$  - dichloroéthylether est utilisé pour la sulfonation du polystyrène (24).

. D'autre part les composés d'addition  $\text{SO}_3$  - bases : parmi celles-ci la pyridine, la triméthylamine, la diméthylformamide, les trialkylphosphates - toutes de très bons solvants - et l'ammoniac. Ces composés sont utilisés pour la sulfonation des acides hétérocycliques des alcadiènes et des dérivés aromatiques (3).

Cette grande variété d'agents sulfonants, employés parfois empiriquement nous a incité à une étude précise de la dissociation de certains d'entre eux. Trois facteurs l'ont rendue possible :

. Nous disposons, avec l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  d'un donneur de  $\text{SO}_3$  assez faible ( $K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3} = 10^{-14,3}$  m/l) pour permettre le classement de nombreux composés.

. la valeur obtenue pour  $K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}$  ( $10^{-4,6}$  m/l) est voisine de celle trouvée pour l'acide pur ( $K = 10^{-5,3}$ ). Ceci laisse penser que le complexe  $\text{SO}_3$  - sulfolane (25) est très dissocié.

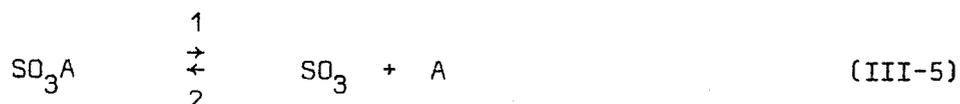
. le sulfolane solvatant peu les espèces ioniques et moléculaires (26), les constantes de dissociation qui seront calculées doivent donc donner une bonne représentation du pouvoir sulfonant relatif des espèces étudiées.

Après avoir exposé la méthode générale que nous utiliserons pour le calcul de ces constantes, nous l'appliquerons à certains agents sulfonants : les constituants des oléums sulfuriques, quelques complexes  $\text{SO}_3\text{X}$  (X=dioxanne, D.M.F . tributylphosphate,  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , T.H.F).

## A - ETUDE DU POUVOIR SULFONANT DE COMPOSES DU TYPE $\text{SO}_3\text{A}$

### 1) METHODE GENERALE D'ETUDE

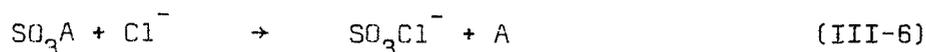
Nous avons vu qu'un agent sulfonant pouvait être considéré comme un composé d'addition de  $\text{SO}_3$ . Sa dissociation selon l'équilibre :



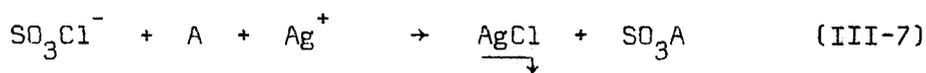
peut être étudiée dans le sens (1) ou (2) à l'aide de mesures potentiométriques à l'électrode d'argent.

- Dans le premier cas, la réaction chimique doit faire théoriquement inter-

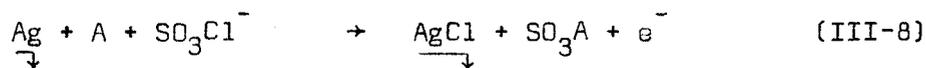
venir le pouvoir donneur du complexe  $SO_3A$  soit du complexant A si celui-ci est accepteur de l'ion  $Ag^+$  soit de  $SO_3$ . Nous avons choisi cette dernière éventualité d'une part parce que les composés étudiés ne se prêtent pas à l'action du titrant  $Ag^+$ , d'autre part parce que la faible dissociation de  $SO_3Cl^-$  ( $K = 10^{-14,3}$  m/l) permet d'envisager l'utilisation de  $Cl^-$  comme accepteur de  $SO_3$ . La réaction étudiée est donc :



- Dans le second cas, la réaction chimique résulte de l'action du complexant A sur  $SO_3$ . Afin de suivre cette réaction à l'aide d'une électrode d'argent, l'anhydride sulfurique est obtenu par addition de perchlorate d'argent à  $SO_3Cl^-$



De l'écriture des réaction (III-6) et (III-7) il ressort que seuls des composés  $SO_3A$  plus donneurs de  $SO_3$  que l'ion  $SO_3Cl^-$  pourront être étudiés et classés. Dans chaque cas envisagé, l'expression de la réaction électrochimique est :



l'électrode d'argent étant indicatrice de l'ion  $SO_3Cl^-$ , le potentiel pris par cette électrode est :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(SO_3A)}{(SO_3Cl^-) (A)}$$

ou, en faisant intervenir les constantes de dissociation  $K_{\text{SO}_3\text{SO}_3\text{A}}$  et  $K_{\text{SO}_3\text{SO}_3\text{Cl}^-}$  et le produit de solubilité du chlorure d'argent

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{K_{\text{SO}_3\text{SO}_3\text{Cl}^-}}{K_{\text{SO}_3\text{SO}_3\text{A}} \cdot P} + 0,06 \log (\text{Ag}^+)$$

La détermination du potentiel normal  $E_0$  du système électrochimique (III-8) permettra de connaître la constante cherchée par comparaison au potentiel normal du système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$

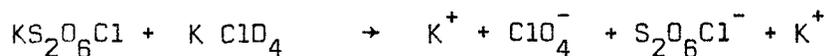
$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = E^0 + 0,06 \log \frac{10^{4,1}}{K_{\text{SO}_3\text{SO}_3\text{A}}} \quad (\text{III-9})$$



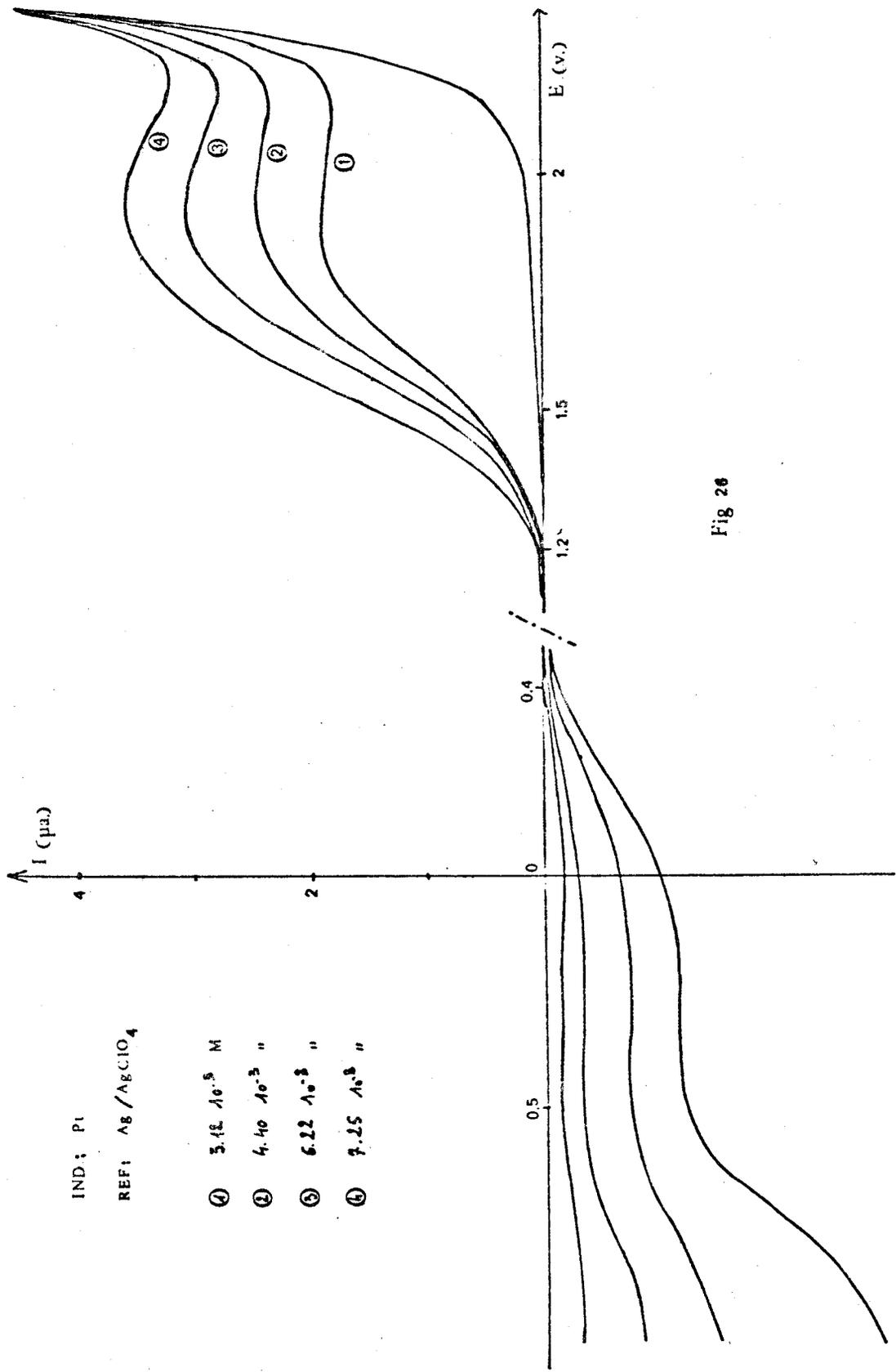
## 2) ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'ION $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$

Les sels étudiés sont les chlorodisulfates de sodium et de potassium. Afin d'éviter un possible échange de cations entre  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , nous avons utilisé le perchlorate de potassium comme électrolyte indifférent, le chlorodisulfate de tétraéthylammonium n'ayant pas été isolé à ce jour.

Ces sels, à l'image des chlorosulfates correspondants, seront supposés totalement dissociés dans le sulfolane selon :



En vue de confirmer l'hypothèse initiale de dissociation élevée des ions



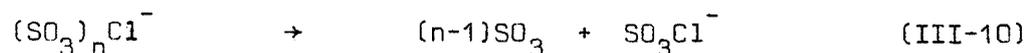
IND: P1  
 REF: AB/AGC104

①	3.12 $\times 10^{-5}$ M
②	4.40 $\times 10^{-5}$ "
③	6.22 $\times 10^{-5}$ "
④	7.25 $\times 10^{-5}$ "

Fig 26

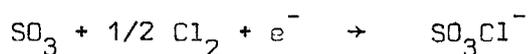


chlorodisulfates et à fortiori celle des ions chloropolysulfates suivant :

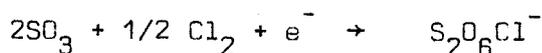


nous avons tracé les courbes voltampérométriques à l'électrode de platine d'une solution de  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ . Les vagues d'oxydation observées (fig. 26) présentent toutes un minimum d'autant plus prononcé que la concentration est plus grande. Ce phénomène a déjà été remarqué par Marchon et Badoz (27) lors de l'oxydation du chlorure sur électrode de platine poli dans le nitrométhane. Ces auteurs l'attribuent à une passivation de l'électrode par le chlore qui s'y forme.

Les systèmes possibles seraient soit :



soit



La passivation rend impossible l'analyse mathématique des courbes et ne permet pas la détermination précise des potentiels de demi-vague et celle des potentiels normaux. On peut noter cependant que dans un même domaine de concentration ( $4,40 \cdot 10^{-3}$  m/l), le potentiel de 1/2 vague (1,57 v) est voisin de celui relevé en traçant, avec la même électrode, les courbes voltampérométriques de solutions de chlorosulfate (1,50 v).

En réduction, les courbes obtenues sont mieux définies. On observe deux vagues. La première ( $E_{1/2} = 440$  mV quand  $(\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl K}) = 4,40 \cdot 10^{-3}$  m/l) est identique à celle observée lors de la réduction de solution d'anhydride sulfurique de même concentration. Ceci élimine donc l'hypothèse d'une complexation possible de  $\text{SO}_3$  par  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ . La deuxième vague correspond à celle trouvée lors de la réduction des solutions de chlorosulfates et se trouve

à des potentiels nettement inférieurs ( $-790 \text{ mV} = E_{1/2}$  quand  $(\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-) = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$ ) en accord avec le fait que  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  est une forme complexée de  $\text{SO}_3$ .

Nous avons remarqué enfin que l'addition de chlorosulfate aux solutions de chlorodisulfate modifiait la hauteur du palier limite d'oxydation sans altérer la première vague cathodique. L'ensemble de ces remarques montre donc que l'ion chlorodisulfate se dissocie suivant :



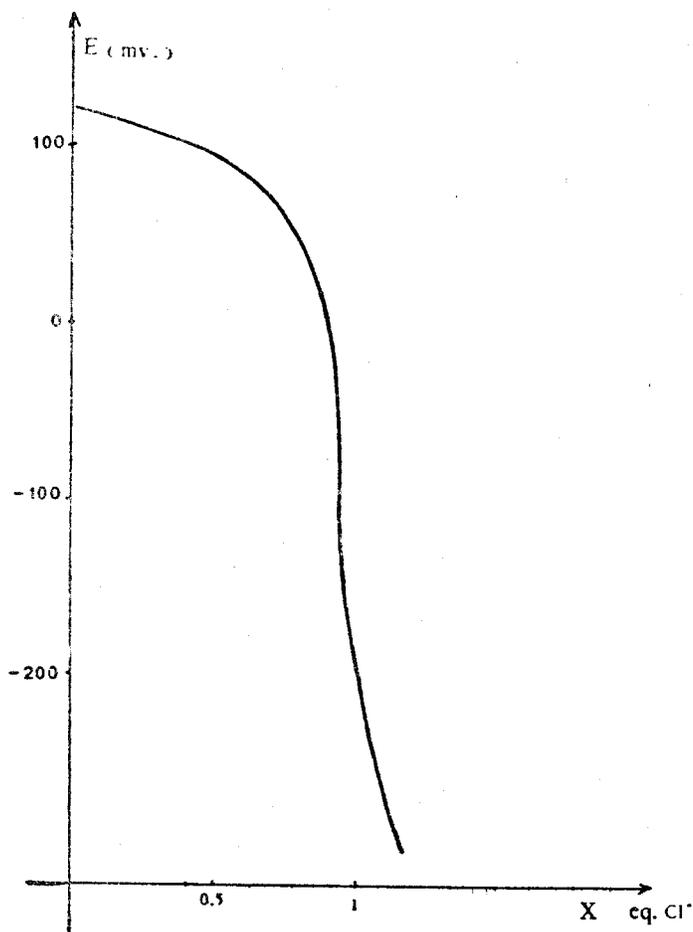
Ce résultat a été confirmé à l'aide de mesures potentiométriques. Bien que l'ion  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$  apparaisse comme un donneur de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  ne pouvait pas être pris comme agent titrant. En effet, nous avons déjà noté lors du dosage de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  par  $\text{Ag}^+$  une très faible variation de potentiel de l'électrode d'argent au voisinage de l'équivalence. Si l'équation (III-11) est vérifiée, le potentiel pris par cette électrode plongeant dans une solution de  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$  et qui est de la forme :

$$E = E^\circ_{\text{SO}_3\text{Cl}^-} + 0,06 \log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)}$$

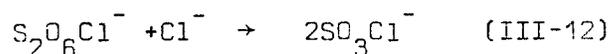
sera, à concentration égale, supérieur à celui d'une solution de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , puisque la concentration en  $\text{SO}_3$  augmente. Ceci rend donc la détection du point d'équivalence impossible.

- Fig. 27 -

Dosage potentiométrique d'une solution  
de chlorodisulfate par  $(C_2H_5)_4NCl$ .



Nous avons préféré opérer en complexant le  $SO_3$  susceptible d'être formé par  $Cl^-$ . La courbe potentiométrique obtenue est reproduite ci-contre (fig. 27). Le traitement mathématique de cette courbe nécessite l'étude de la fonction  $E = f \left( \log \frac{1-x}{1+x} \right)$  (si nous admettons l'existence de la réaction III-11) ou celle de la fonction  $E = f \left( \log \frac{1-x}{x^2} \right)$  dans l'hypothèse où la réaction chimique serait :

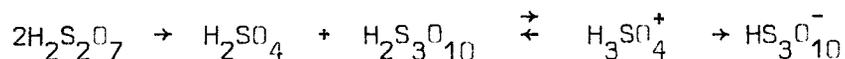


Nous obtenons, dans un premier cas, une droite de pente 64 mV ( $r^2=1,000$ ) et une valeur de + 108 mV pour  $E^\circ_{SO_3Cl^-}$  très proche de la valeur expérimentale obtenue dans le chapitre précédent (+123 mV). Au contraire, dans le second cas, le coefficient de régression linéaire est faible ( $r^2 = 0,94$ ) et la pente n'est que de 30 mV.

Ce dernier résultat confirme définitivement la dissociation totale de l'ion chlorodisulfate dans le sulfolane.

### 3) ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES ESPECES $S_3O_{10}^{--}$ , $HS_3O_{10}^-$ , $HS_2O_7^-$ et $H_2S_2O_7$

Les nombreuses réactions de sulfonation basées sur l'emploi d'un oléum sulfurique nous ont incité à étudier ces composés. Il convenait de connaître les différentes espèces présentes dans ce milieu avant de mesurer le pouvoir sulfonant de chacune d'elles. Un grand nombre de controverses existe quant à la nature des oléums sulfuriques. Si la présence de  $H_2S_2O_7$  et  $HS_2O_7^-$  est unanimement admise, celle d'espèces plus sulfonées n'est pas établie avec certitude malgré l'emploi de nombreuses méthodes physicochimiques (conductimétrie (28) cryoscopie (29), calorimétrie et études spectrales (31)). Ainsi si Gillespie (31), Guigere et Savoie (32) s'accordent sur l'existence de  $H_2S_3O_{10}$  et  $HS_3O_{10}^-$  dans les oléums concentrés selon l'équilibre :

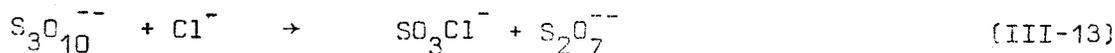


Millen (33) et Walrafen (34) supposent la présence d'acide tetrasulfurique et Ram Chand Paul (35) celle d'acides polysulfuriques encore plus riches en  $SO_3$ , résultats infirmés par Stopperka (30). Vitse (36), dans son étude sur les oléums et les pernitrols, remarque que la stabilité des hydrogénéopolysulfates  $HS_nO_{3n+1}^-$  décroît avec l'allongement de la chaîne et conçoit que le dernier terme de la série susceptible d'exister à température ordinaire est  $HS_3O_{10}^-$  ( $NO_2HS_3O_{10}$  et  $NCHS_3O_{10}$  (37) (38) ont pu être isolés).

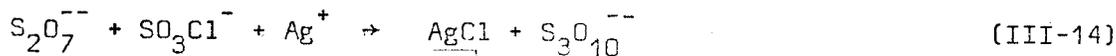
Nous avons donc limité notre étude du pouvoir sulfonant à celle des espèces  $HS_3O_{10}^-$ ,  $S_3O_{10}^{--}$  et  $HS_2O_7^-$ , celle concernant l'acide disulfurique bien que déjà réalisée (39) a été ici améliorée.

- l'ion trisulfate

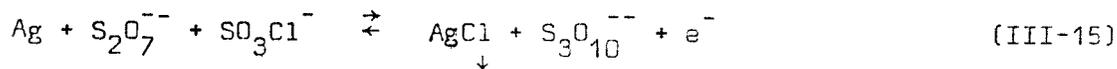
L'application au cas de l'ion trisulfate  $S_3O_{10}^{--}$  des réactions chimiques données sous leur forme générale au paragraphe 2 de ce chapitre (III-6 et III-7) aboutit à :



et

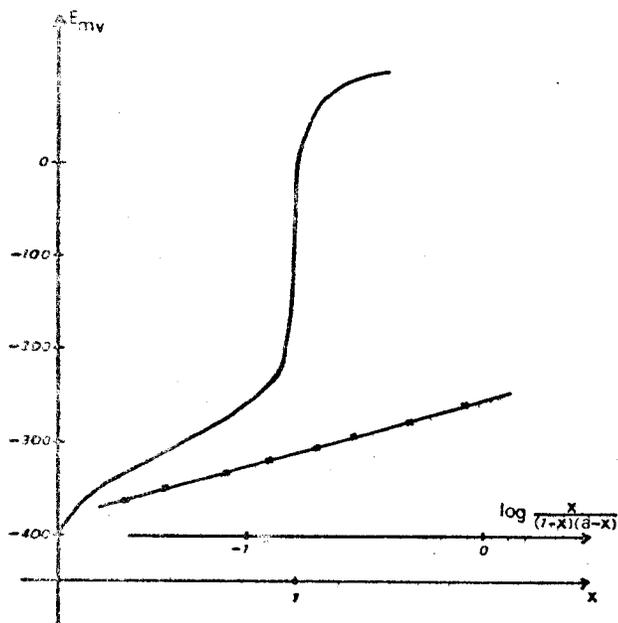


Nous avons établi également, à partir de la réaction électrochimique :



que la constante de sulfonation est donnée par l'expression

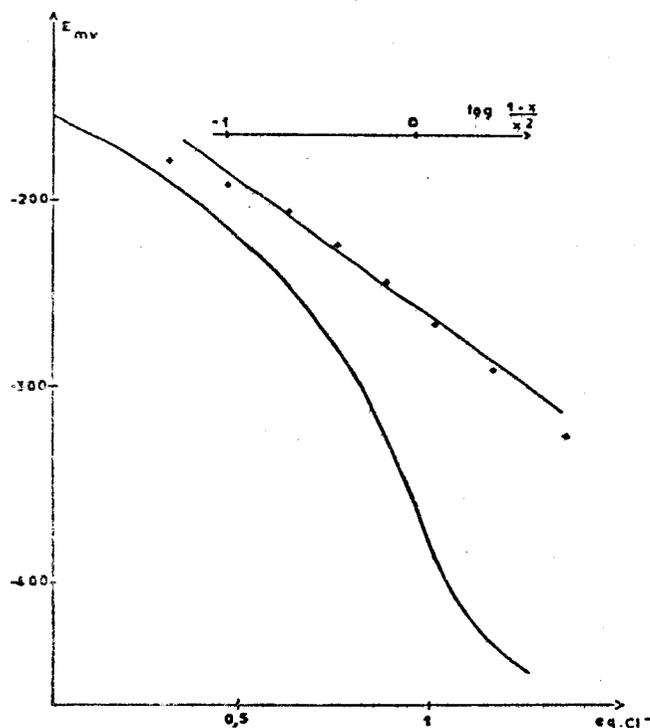
$$E_{Ag/Ag^+}^{\circ} = E_{S_3O_{10}^{--}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{10^{4,1}}{SO_3 K_{S_3O_{10}^{--}}} \quad (III-16)$$



- Fig. 28 -

Courbe potentiométrique obtenue par addition de  $AgClO_4$  à une solution de disulfate en présence de  $SO_3Cl(C_2H_5)_4N$

Les réactions (III-13) et (III-14) ont été respectivement réalisées à partir de trisulfate de potassium et de chlorure de tétraéthylammonium d'une part, de disulfate et de chlorosulfate de pyridinium d'autre part. Les courbes potentiométriques obtenues sont retranscrites ci-contre (fig. 28 et fig. 29). Dans chaque cas, l'équivalence est observée pour des valeurs de  $X = [Cl^-] / (S_3O_{10}^{--})$  ou  $X = (Ag^+) / (SO_3Cl^-)$  égales à 1.



- Fig. 29 -

Courbe potentiométrique obtenue par addition de  $(C_2H_5)_4NCl$  à une solution de trisulfate.

L'analyse mathématique de ces courbes donne les résultats suivants :

$E_0$ expérimental/ $Fc.Fc^+$	- 245 mv	-242 mv
Pente	73,2 mv/log	67,3 mv/log
Ecart type	1,6 mv	1,8 mv

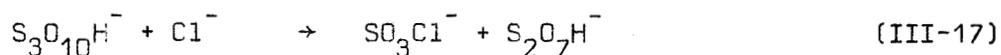
En tenant compte des forces ioniques des solutions, des concentrations initiales en ions  $S_3O_{10}^{--}$  (réaction III-13) ou  $SO_3Cl^-$  (réaction III-14) et de l'excès en  $S_2O_7^{--}$  introduit afin de déplacer l'équilibre (III-14), les potentiels normaux réels trouvés pour chaque réaction - 372 et - 373 mv, sont en accord remarquable malgré les valeurs assez éloignées de la théorie des coefficients de la loi de Nernst.

En utilisant (III-16) on obtient

$$\frac{SO_3}{K} = 10^{-8,25 \pm 0,33} \text{ mole/l}$$

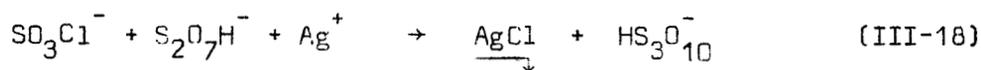
- L'ion hydrogénotrissulfate

Seuls les hydrogénotrissulfates de nitryle et de nitrosyle ont été isolés à ce jour. L'étude du pouvoir sulfonant de  $HS_3O_{10}^-$  selon une réaction du type

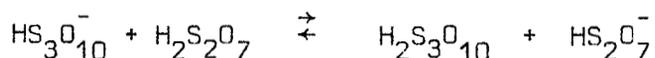


n'a pas été réalisée. En effet, on pouvait s'attendre à observer pour les composés cités des réactions parasites, d'une part entre les cations  $NO_2^+$  et l'agent titrant  $Cl^-$  comme nous l'avons noté dans le précédent chapitre, d'autre part entre les propriétés acides de  $HS_3O_{10}^-$  et basiques de  $Cl^-$ .

Nous avons donc limité notre étude à celle de la réaction (III-18)

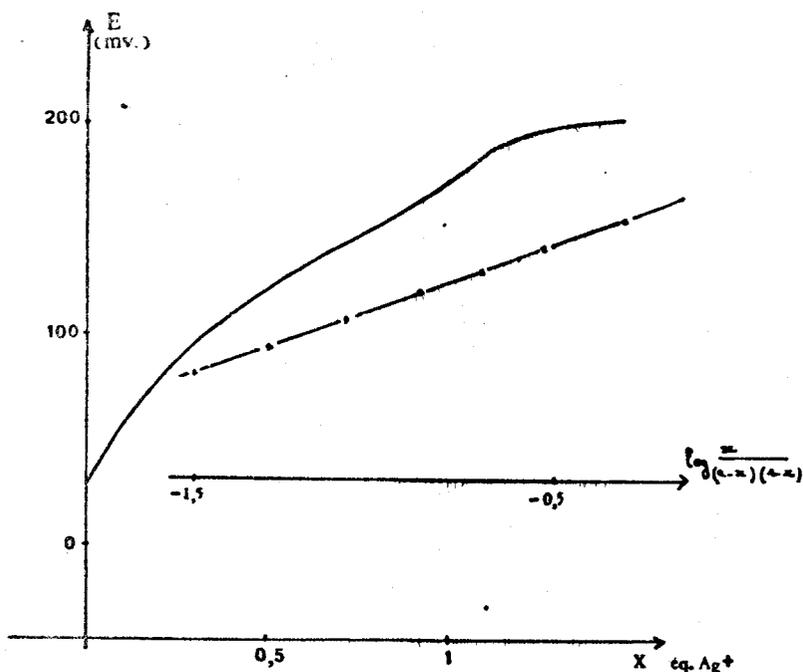


Les espèces concernées possèdent des propriétés acides ( $HS_3O_{10}^-$ ,  $HS_2O_7^-$ ) et basiques ( $HS_2O_7^-$ ,  $SO_3Cl^-$ ). Si le caractère acide de  $HS_2O_7^-$  ( $pK^{H^+} = 11$ ) est trop faible pour que cet ion réagisse avec la base  $SO_3Cl^-$ , on peut imaginer qu'il n'en est plus de même avec l'ion  $HS_3O_{10}^-$ , l'acidité des hydrogénéopolysulfates croissant avec la longueur de la chaîne S-O-S (36). Contrairement à Gillespie (28) qui suppose que les acides  $HS_2O_7^-$  et  $HS_3O_{10}^-$  restent de force voisine comme le suggère l'équilibre :



nous admettrons que  $\text{HS}_3\text{O}_{10}^-$  et  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  sont dans le sulfolane des acides de force comparable, en se référant aux acides moins condensés correspondants  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui possèdent eux-mêmes des  $\text{pK}^{\text{H}^+}$  voisins. Dans ces conditions, les réactions acide-base entre  $\text{HS}_3\text{O}_{10}^-$  et  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  et à fortiori entre  $\text{HS}_3\text{O}_{10}^-$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , base encore plus faible ne doivent pas interférer avec la réaction de sulfonation (III-18),

La variation du potentiel de l'électrode d'argent lors de l'addition de  $\text{AgClO}_4$  à une solution de chlorosulfate de tétraéthylammonium en présence d'un excès d'hydrogènodisulfate est représentée ci-contre (fig. 30).



- Fig. 30 -

Courbe potentiométrique obtenue par addition de  $\text{AgClO}_4$  à une solution d'hydrogènodisulfate en présence de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$

L'équivalence est observée pour  $X = 1$ .

A partir de l'équation générale établie précédemment, cette courbe doit vérifier l'expression

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(\text{HS}_3\text{O}_{10}^-)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)(\text{HS}_2\text{O}_7^-)} \quad (\text{III-19})$$

avec

$$E_o(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E_o + 0,06 \log \frac{10^{4,1}}{K_{\text{S}_3\text{O}_{10}\text{H}^-} \text{SO}_3} \quad (\text{III-20})$$

Le traitement mathématique classique de la courbe expérimentale donne, en tenant compte de la force ionique de la solution et des concentrations des différentes espèces :

$$E_o = + 19 \text{ mv} \quad \text{coefficient de Nernst} = 54 \text{ mv/log} \quad \text{Ecart type} = 0,725$$

ce qui conduit, pour la constante de sulfonation cherchée à  $\text{pk}_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^-}^{\text{SO}_3} = 1,80$ .

Comme le laissait prévoir les études structurales de Vitse (36) l'hydrogénéotrisulfate apparaît donc comme un agent sulfonant fort. Nous avons donc essayé d'affiner notre calcul précédent en tenant compte de l'équilibre



lors de l'évaluation des concentrations des différentes espèces en solution .

En posant :

$$c_o^i = [\text{HS}_2\text{O}_7^-] \quad \text{initial}$$

$$c_o = [\text{SO}_3\text{Cl}^-] \quad \text{initial}$$

$$x = \text{fraction ajoutée en perchlorete d'argent}$$

on établit facilement qu'à tout instant

$$[\text{SO}_3\text{Cl}^-] = c_o (1-x)$$

$$[\text{SO}_3] = c_o x - [\text{HS}_3\text{O}_{10}^-] \quad (\text{III-22})$$

$$[\text{HS}_2\text{O}_7^-] = c_o^i - [\text{HS}_3\text{O}_{10}^-] \quad (\text{III-23})$$

En utilisant les équations (III-22) et (III-23) dans l'expression de la constante  $K_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^{\text{SO}_3}^-}$  de l'équilibre (III-21) on obtient :

$$\alpha = (\text{HS}_3\text{O}_{10}^-) = \frac{c_o x + c_o' + K_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^{\text{SO}_3}^-}}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}(c_o x + c_o' + K_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^{\text{SO}_3}^-})^2 - c_o' c_o x}$$

A l'aide des relations (III-22, 23, 24), la nouvelle expression de la loi de Nernst (III-19) est :

$$E = E_o - 0,06 \log f_{\pm} + 0,06 \log \frac{1}{K_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^{\text{SO}_3}^-}} + 0,06 \log \frac{c_o x - \alpha}{c_o(1-x)}$$

Comme  $E_o - 0,06 \log f_{\pm} - 0,06 \log K_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^{\text{SO}_3}^-}$  peut être identifié au potentiel normal  $E_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^o = 123 \text{ mV}$ , les valeurs expérimentales obtenues doivent vérifier :

$$E = 0,123 + E_{(\text{référence})} + 0,06 \log \frac{c_o x - \alpha}{c_o(1-x)}$$

L'affinement, par ordinateur, à l'aide de la méthode des moindres carrés a été fait simultanément sur deux paramètres : le coefficient de la loi de Nernst et la constante de sulfonation. Nous avons respectivement obtenu :

$$\lambda = 57,5 \text{ mV}/\log \quad \text{pK}_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^{\text{SO}_3}^-} = 1,25$$

Par comparaison avec nos précédents résultats, nous constatons que  $\lambda$  s'approche plus de sa valeur théorique. De plus, l'écart type obtenu (0,311) est moindre. Nous avons donc choisi en définitive la valeur  $\text{pK}=1,25$  pour la constante cherchée.

L'influence des différentes sources d'erreur a été étudiée mathématiquement. Si les valeurs des concentrations initiales en  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  ( $c'_0$ ) et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  ( $c_0$ ) n'exigent pas une précision excessive (une erreur de 2% entraîne une variation de  $\Delta pK = 0,02$ ), il n'en est pas de même pour la détermination du volume équivalent et celle du potentiel de l'électrode de référence. Comme de plus, le potentiel normal  $E^\circ(\text{SO}_3/\text{SO}_3\text{Cl}^-)$  est déterminé à 5 mV près, la valeur de  $pK_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^-}^{\text{SO}_3}$  ne peut être estimée à mieux de 0,45 unité près.

$$K_{\text{HS}_3\text{O}_{10}^-}^{\text{SO}_3} = 10^{-1,25 \pm 0,45} \text{ mole/l}$$

- l'acide disulfurique  
-----

Dans le souci de mettre au point un dosage original de  $\text{SO}_3$  dans les oléums sulfuriques, Pierens (39) a déjà étudié le pouvoir sulfonant de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

$$K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{SO}_3} = 10^{1,45 \pm 0,30} \text{ mole/l}$$

Le comportement de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  étant, dans le sulfolane, très voisin de celui de  $\text{HS}_3\text{O}_{10}^-$ , nous avons pensé apporter les mêmes améliorations à l'exploitation mathématique des courbes obtenues en tenant compte de l'équilibre :



dans le calcul des concentrations des espèces intervenant dans l'expression de la loi de Nernst.

Le nouveau modèle mathématique aboutit, comme précédemment, à un écart type plus faible (0,391 au lieu de 0,825) et une valeur du coefficient de Nernst meilleure ( $\lambda = 62,3$  au lieu de 64 mv/log).

La valeur trouvée est :

$$pK_{\frac{SO_3}{H_2S_2O_7}} = 1,60$$

L'influence des différents facteurs - concentrations initiales de  $H_2SO_4$  et  $SO_3Cl^-$ , potentiel de l'électrode de référence, volume équivalent - a été mesurée.

Nous adoptons finalement :

$$pK_{\frac{SO_3}{H_2S_2O_7}} = 1,60 \pm 0,48$$

- l'ion hydrogénédisulfate

La présence de  $HS_2O_7^-$  dans les oléums est admise depuis longtemps (40). Nous avons donc voulu mesurer le pouvoir sulfonant de cet ion, d'autant que les études faites au laboratoire sur la thermolyse des hydrogénédisulfates (41) et leur comportement vis à vis du chlorure de thionyle (42) avaient permis d'établir la fragilité du pont S-O-S et d'imaginer le schéma réactionnel :

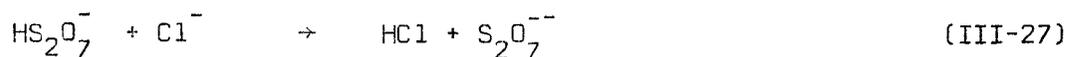


La constante de sulfonation  $K_{\frac{SO_3}{HS_2O_7^-}}$  caractérisant cet équilibre doit être

d'une part supérieure à  $K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}$  ( $10^{-14,3}$  m/l) puisque l'action de  $\text{SOCl}_2$  sur  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  aboutit au chlorosulfate, d'autre part inférieure à  $K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{SO}_3}$  ( $10^{-1,60}$  m/l) l'accepteur conjugué étant plus fort que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

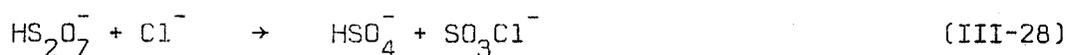
Cependant, des réactions parasites dues au caractère acide de Bronsted de  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  sont prévisibles. En effet, les propriétés acides des hydrogénodisulfates, mises en évidence à l'état solide par Legrand (41) ont été confirmées en solution dans le sulfolane par Pierens (46). Ce dernier trouve pour valeur de la constante d'acidité  $K_{\text{HS}_2\text{O}_7}^{\text{H}^+} = 10^{-11}$  mole/l.

Ainsi, l'ion hydrogénodisulfate est susceptible de réagir dans nos expériences avec l'agent titrant  $\text{Cl}^-$  suivant :



Si K est la constante de cette réaction, on constate facilement que

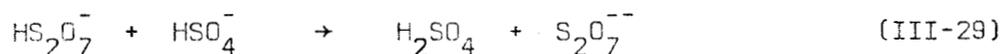
$\text{pK} = \text{pK}_{\text{HCl}}^{\text{H}^+} - \text{pK}_{\text{HS}_2\text{O}_7}^{\text{H}^+} = 3,5$  selon la valeur  $\text{pK}_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}$  proposée (46). Le pK de la réaction de sulfonation :



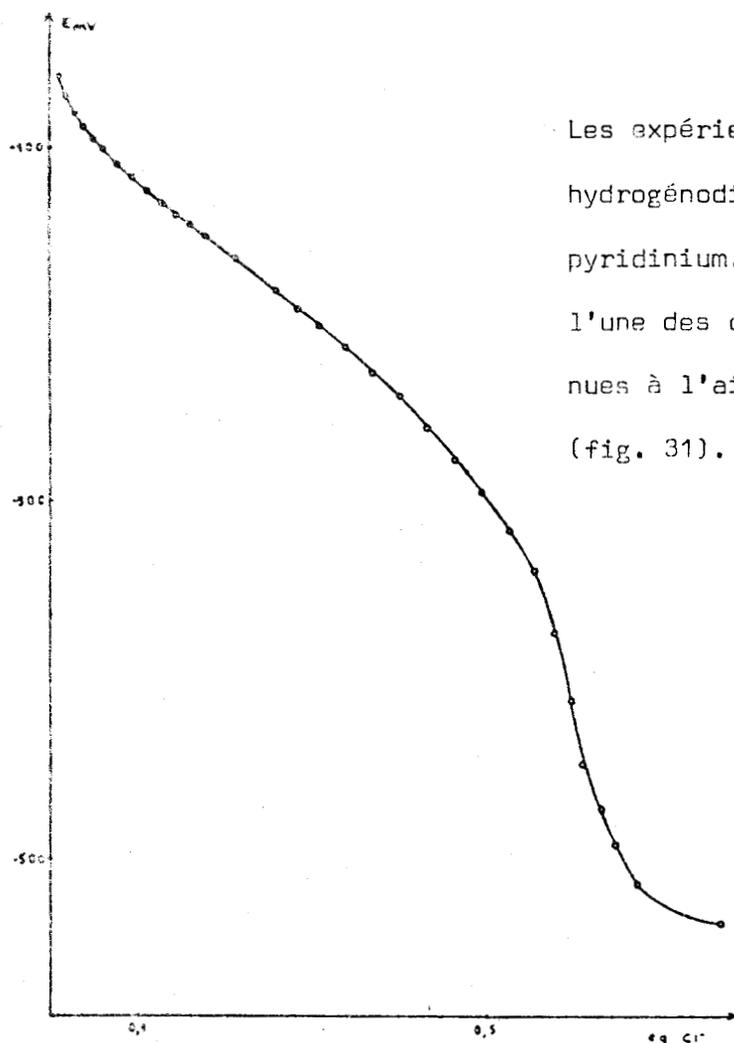
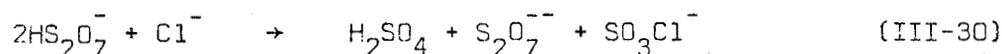
étant, comme nous le verrons plus loin, nettement supérieur (7,9) nous pouvons nous affranchir de la réaction (III-27),  $\text{Cl}^-$  étant capté sur  $\text{SO}_3$  préférentiellement au proton.

Par contre, le caractère basique de l'ion  $\text{HSO}_4^-$  formé par la réaction (III-28) et libre en solution doit intervenir. Ceci est vérifié en comparant les courbes potentiométriques obtenues par addition de  $\text{Cl}^-$  d'une part à des solutions de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans le sulfolane, d'autre part à des solu-

tions de  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  en présence d'un excès initial de  $\text{HSO}_4^-$ . Les résultats rigoureusement identiques confirment l'existence d'une réaction acide-base :



Globalement, l'action de  $\text{Cl}^-$  sur l'ion  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  peut donc être prévue à partir des réactions (III-28) et (III-29) suivant :



Les expériences réalisées concernent les hydrogénodisulfates de potassium ou de pyridinium. Nous reproduisons ci-contre l'une des courbes potentiométriques obtenues à l'aide d'une électrode d'argent (fig. 31).

Fig. 31 - Dosage potentiométrique d'une solution d'hydrogénodisulfate de potassium par  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$

Le point d'équivalence est situé à une valeur de  $x$  inférieure à 1. La reproductibilité de ce résultat, observée dans plusieurs manipulations, éliminant l'hypothèse d'une pollution accidentelle par l'humidité atmosphérique, nous confirmons ainsi qu'une réaction du type (III-28) n'est pas la seule mise en jeu. Comme par ailleurs, la réaction (III-30) implique un point d'équivalence situé à  $x = 0,5$ , valeur inférieure à celle trouvée, nous avons été amenés à envisager l'hypothèse d'un équilibre pour la réaction (III-29),  $H_2SO_4$  et  $HS_2O_7^-$  devant être des acides de force voisine comme ceal a déjà pu être constaté dans le nitrométhane (43).

Afin de déterminer la constante de sulfonation cherchée,  $K_{HS_2O_7^-}^{SO_3}$ , il fallait donc calculer la différence  $pK_{H_2SO_4}^{H^+} - pK_{HS_2O_7^-}^{H^+}$ .

En posant la concentration initiale de  $HS_2O_7^-$  égale à  $c_0$  et la fraction ion chlorure ajouté égale à  $x$ , les équations de neutralité électrique, de bilans matières partiels sur le soufre, l'hydrogène et l'ion chlorure s'écrivent respectivement :

$$[HS_2O_7^-] + [Cl^-] + [SO_3Cl^-] + [HSO_4^-] + 2[S_2O_7^{--}] = [H^+] + c_0 + c_0x$$

$$2[HS_2O_7^-] + [SO_3Cl^-] + [H_2SO_4] + 2[S_2O_7^{--}] + [HSO_4^-] = 2c_0$$

$$[HS_2O_7^-] + 2[H_2SO_4] + [HSO_4^-] = c_0$$

$$[Cl^-] + [SO_3Cl^-] \neq [SO_3Cl^-] = c_0x$$

En négligeant  $[H^+]$  puisque les acides  $HS_2O_7^-$  ( $pK_{HS_2O_7^-}^{H^+} = 10^{-11}$  m/l).

et  $H_2SO_4$  ( $pK_{H_2SO_4}^{H^+} \neq pK_{HS_2O_7^-}^{H^+}$ ) sont faibles dans le sulfolane, on

obtient :

$$[S_2O_7^{--}] = [H_2SO_4] \quad (III-31)$$

$$[HS_2O_7^-] = c_0 (1-x) - [H_2SO_4] \quad (III-32)$$

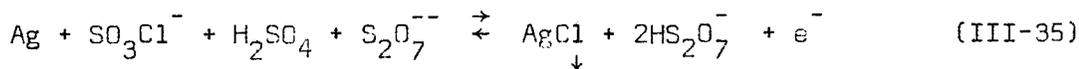
$$[HSO_4^-] = c_0 x - [H_2SO_4] \quad (III-33)$$

En posant  $k = \frac{K_{H_2SO_4}^{H^+}}{K_{HS_2O_7^-}^{H^+}}$  il vient :

$$[H_2SO_4]^2 (k-1) + c_0 [H_2SO_4] - c_0^2 x (1-x) = 0 \quad (III-34)$$

soit  $[H_2SO_4] = \frac{c_0}{2(k-1)} (R-1)$  avec  $R = c_0 \sqrt{1 + 4x(1-x)(k-1)}$

Par ailleurs, la loi de Nernst appliquée au couple électrochimique :



permet d'exprimer le potentiel pris par l'électrode d'argent selon

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(HS_2O_7^-)^2}{(SO_3Cl^-)(H_2SO_4)(S_2O_7^{--})} \quad (III-36)$$

En remplaçant chaque espèce par son expression à partir des équations (III-31, 32, 33 et 34) la courbe potentiométrique obtenue doit vérifier l'équation :

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{[1 - R + 2(k-1)(1-x)^2]}{c_0 x (R-1)^2}$$

Le traitement mathématique des courbes obtenues a été effectué à l'aide de l'ordinateur CII 10070 (Fortran IV) par affinement par la méthode des moindres carrés. Les paramètres affinés sont simultanément le coefficient de la loi de Nernst et  $k$ .

Les valeurs obtenues sont respectivement - 352 mV (par rapport au couple  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  et après avoir pris en considération la force ionique) 54 mV et  $1,3 \cdot 10^{-2}$  soit  $pK = pK_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+} - pK_{\text{HS}_2\text{O}_7}^{\text{H}^+} = 1,9$ . L'écart type résiduel est 0,875 mV.

Nous avons examiné la validité de ces résultats. En particulier, à partir de la faible différence trouvée entre les acides  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  nous devons justifier la position du point d'équivalence obtenu lors du titrage.

Si nous admettons que celui-ci correspond à une concentration résiduelle en  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  égale à  $10^{-2} c_0$ , il est possible de calculer la valeur de  $x$  correspondante après avoir remplacé  $k$  par  $1,3 \cdot 10^{-2}$  dans l'expression

$$[\text{HS}_2\text{O}_7^-] = 10^{-2} c_0 = c_0(1-x) - \frac{(\sqrt{1+4x(1-x)(k-1)} - 1) c_0}{2(k-1)}$$

établie à partir des équations (III-32 et III-34). Nous trouvons  $x = 0,60$  valeur en bon accord avec l'estimation expérimentale ( $x = 0,57$ ) du point d'équivalence.

Nous avons ensuite calculé la constante de sulfonation  $K_{\text{HS}_2\text{O}_7}^{\text{SO}_3}$ . L'expression générale (III-9) établie précédemment pour tout composé  $\text{SO}_3\text{A}$  doit ici être modifiée en tenant compte de  $k$ . Cependant on montre facile-

ment que :

$$\frac{(\text{HS}_2\text{O}_7^-)^2}{(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{S}_2\text{O}_7^{--})(\text{SO}_3\text{Cl}^-)} = \frac{k}{k_s} \frac{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}}{K_{\text{HS}_2\text{O}_7^-}} (\text{Ag}^+)$$

où  $K_s$  est le produit de solubilité du chlorure d'argent. Par suite la comparaison entre le potentiel normal trouvé (-352 mv) et celui du système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  donne :

$$\frac{K_{\text{SO}_3}}{K_{\text{HS}_2\text{O}_7^-}} = 10^{-9,8 \pm 0,65} \text{ m/l}$$

Nous avons voulu confirmer ce résultat par une autre méthode. Si l'on admet que la valeur précédemment trouvée pour  $k(1,9 \cdot 10^{-2})$  est exacte, il est possible de calculer la constante  $K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{HS}_2\text{O}_7^-}}$  à l'aide de données bibliographiques récentes (46, 39).

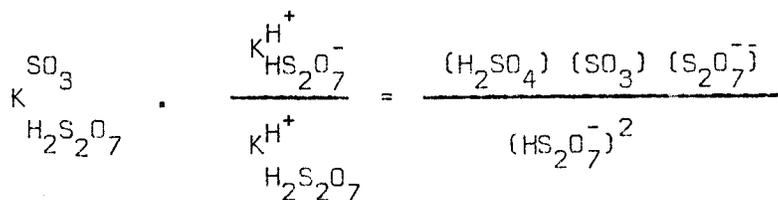
En effet, à partir de la constante de sulfonation de l'acide disulfurique

$$K_{\frac{\text{SO}_3}{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}} = \frac{(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{SO}_4)}{(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)}$$

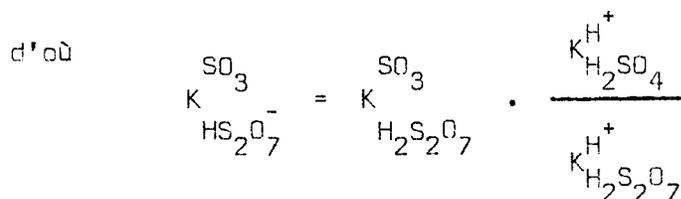
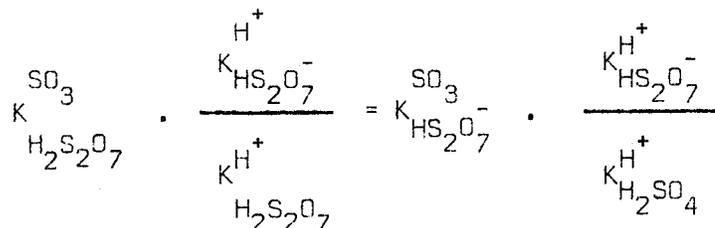
et du rapport des constantes d'acidité

$$\frac{K_{\text{HS}_2\text{O}_7^-}^{\text{H}^+}}{K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{H}^+}} = \frac{(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)(\text{S}_2\text{O}_7^{--})}{(\text{HS}_2\text{O}_7^-)^2}$$

on obtient :



soit en introduisant la constante d'acidité de l'acide sulfurique



A l'aide des résultats proposés par Pierens ( $K_{H_2S_2O_7}^{H^+} = 10^{-5,2} \text{ m/l}$ ,  $K_{HS_2O_7}^{H^+} = 10^{-11} \text{ m/l}$ ) et de celui établi précédemment ( $K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} = 10^{-1,60} \text{ m/l}$ ) nous aboutissons à  $K_{HS_2O_7}^{SO_3} = 10^{-9,90 \pm 1,15} \text{ m/l}$  valeur très proche de celle éta-

blie à partir de nos résultats expérimentaux. Comme d'une part nos mesures sont reproductibles et que d'autre part, l'utilisation de l'expression de la loi de Nernst (III-37) nous affranchit des erreurs éventuelles faites

sur les valeurs de  $K_{H_2S_2O_7}^{SO_3}$  et  $K_{H_2S_2O_7}^{H^+}$  nous posons définitivement :

$K \frac{SO_3}{HS_2O_7^-} = 10^{-9,8 \pm 0,85} \text{ m/l}$
---

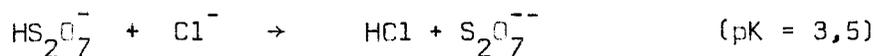
pour valeur de la constante virtuelle de sulfonation de l'hydrogénéodisulfate.

$$K' \frac{SO_3}{HS_2O_7^-} = k \cdot K \frac{SO_3}{HS_2O_7^-} = 10^{-7,9 \pm 0,65} \text{ m/l}$$

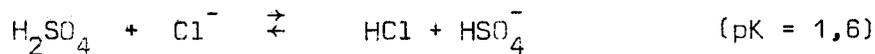
pour la constante apparente de sulfonation selon la réaction (III-30).

$$K_{H_2SO_4}^{H^+} = K_{HS_2O_7^-}^{H^+} \cdot k = 10^{-12,9 \pm 0,8}$$

Ces résultats confirment nos prévisions en conférant à l'ion  $HS_2O_7^-$  des propriétés acides et sulfonantes faibles nettement inférieures à celles de  $H_2S_2O_7$ . Ils justifient d'autre part les non-existences des réactions acide-base :



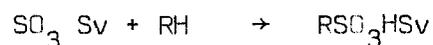
et



qui, indépendamment de la réaction de sulfonation, auraient pu avoir lieu entre le titrant ( $Cl^-$ ) et les espèces acides subsistantes ( $HS_2O_7^-$ ) ou formées ( $H_2SO_4$ ) lors du titrage.

#### 4) POUVOIR SULFONANT DES COMPOSES D'ADDITION $SO_3$ -SOLVANT

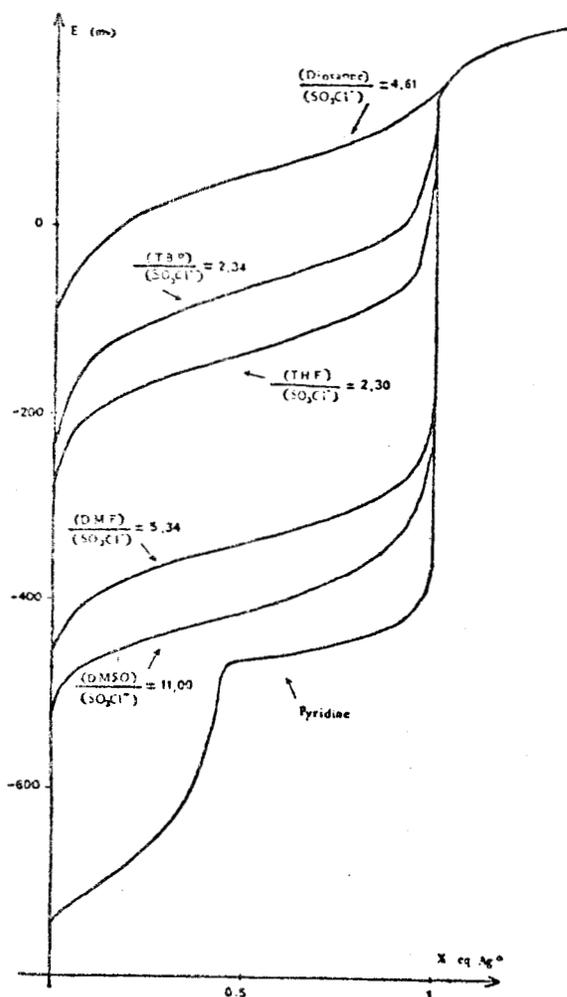
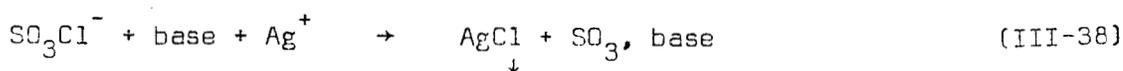
Nous avons vu précédemment que la réaction (III-4)



avec Sv = éther ou base permet de modérer l'action de  $SO_3$  dans les réactions de sulfonation.

Nous étudions ici quelques composés d'addition choisis soit en raison de leur importance industrielle ( $\text{SO}_3\text{Py}$ ,  $\text{SO}_3$  dioxanne), soit pour les qualités de solvants de l'agent complexant : diméthylformamide (DMF), tributylphosphate (TBP), tétrahydrofuranne (THF), diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.).

Pour déterminer le pouvoir sulfonant des composés  $\text{SO}_3$  nous avons suivi par potentiométrie à l'électrode d'argent la réaction :



Afin d'éviter la formation de composés polysulfonés le chlorosulfate est introduit dans la cellule en défaut, c'est à dire  $[\text{SO}_3] / [\text{base}] < 1$ .

Les courbes potentiométriques obtenues pour base - dioxanne TBP, THF, DMF, DMSO, sont reportées sur la figure 32. Les déterminations des potentiels normaux sont faites par régression linéaire sur la loi de Nernst appliquée à la réaction électrochimique (III-8), celles des constantes de dissociation  $\text{K}_{\text{SO}_3}$  par application de la relation (III-9).

- Fig. 32 -

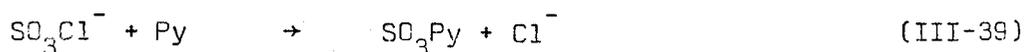
Dosage de solutions de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$  par  $\text{AgClO}_4$  en présence de différents solvants.

Sv	DIOXANNE	T B P	T H F	D M F	DMSO
$E_o$	- 33 mV	- 156 mV	-212 mV	-418 mV	-460mV
$\lambda/\log$	64,0	65,1	58,1	61,4	64,8
$\sigma$	1,3	0,42	1,4	0,44	1,38
pK	2,6	4,7	5,6	9,0	9,7

- T A B L E A U 13 -

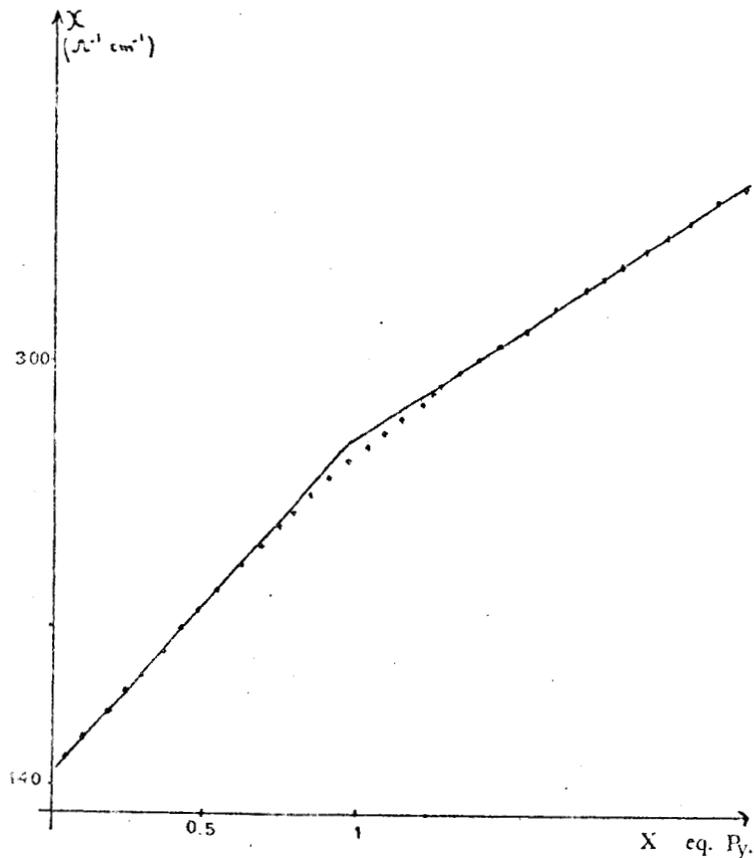
Notons que si Sv = DMSO ou THF, les potentiels sont peu stables. Dans le cas du diméthylsulfoxyde, nous avons remédié à la dérive des potentiels en réalisant l'expérience en présence d'un grand excès de ce solvant ( $[DMSO]/[SO_3Cl^-]$   $\approx$  11). Avec le tétrahydrofurane, les mesures ont été faites à intervalle de temps régulier après chaque addition de réactif.

La même expérience, réalisée dans le T.M.S. avec la pyridine comme base, conduit à une courbe potentiométrique analogue à celle obtenue en dosant  $Cl^-$  par  $Ag^+$ . Elle comporte deux vagues dues respectivement à la formation de  $AgCl_2^-$  et à la précipitation de  $AgCl$ . A une réaction du type (III-38) s'est donc substituée (III-39) :



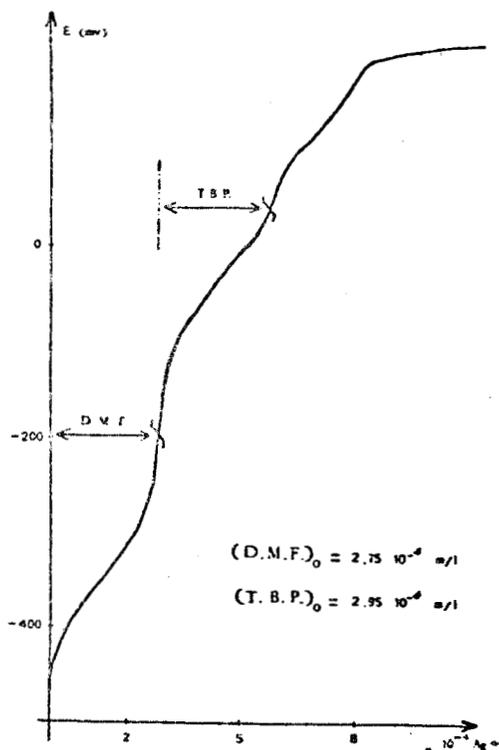
La courbe conductimétrique obtenue en ajoutant la pyridine à une solution de chlorosulfate présente d'ailleurs un changement de pente après l'équivalence (fig. 33) due aux conductibilités ioniques limites différentes dans le sulfolane des ions  $SO_3Cl^-$  et  $Cl^-$  (respectivement 6,48 et 9,36  $cm^2 \Omega^{-1} eq^{-1}$ ).

$SO_3Py$  apparaît donc comme un donneur très faible de  $SO_3$  au moins aussi stable que  $SO_3Cl^-$ .



- Fig. 33 -

Courbe conductimétrique obtenue par addition de pyridine à une solution de  $(C_2H_5)_4NSO_3Cl^-$



- Fig. 34 -

Dosage d'un mélange de solvants par  $AgClO_4$  en présence de  $(C_2H_5)_4NSO_3Cl^-$

Remarquons enfin, à partir des valeurs de pK rassemblées dans le tableau 13, qu'il est possible de doser par  $Ag^+$  dans le sulfolane un mélange de solvants dès l'instant où les différences de pK des complexes formés sont d'au moins 3 unités. Un exemple est fourni figure 34.

L'ensemble de ces résultats nous permet donc un classement relatif de la basicité de ces solvants (où les atomes d'oxygène fonctionnent comme atomes donneurs

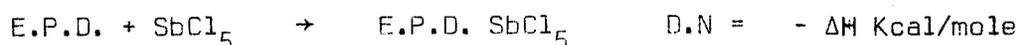


effectifs) vis à vis de l'acide  $\text{SO}_3$ . Gutmann (44) (45) a déjà étudié le comportement de différents solvants dans des réactions de coordination. Dans une publication récente (47), il étend la notion - utilisée couramment en chimie organique - de polarisation induite dans une molécule à celle entre deux molécules. Il suggère que la formation d'une liaison de coordination induit une polarisation et provoque donc un affaiblissement des deux liaisons  $\sigma$  adjacentes du donneur et de l'accepteur dans le nouveau composé formé



Même de faibles variations dans la polarité des liaisons, et par suite dans leur longueur doivent refléter des propriétés chimiques caractéristiques des composés. Gutmann note également que ces variations sont indépendantes de la nature des forces de liaison donneur-accepteur, qu'elles soient covalentes, ioniques ou du type Van der Waals. La connaissance du mécanisme de réaction n'est donc pas nécessaire. Ces constatations sont confirmées par des études structurales faites sur 8 adducts de  $\text{SbCl}_5$  avec des solvants différents possédant un atome d'oxygène donneur. Plus le donneur est fort, plus les liaisons  $\text{Sb} \leftarrow \text{O}$  sont courtes et celles  $\text{Sb} - \text{Cl}$  grandes.

En vue d'établir une relation générale entre le réarrangement électronique et les propriétés du solvant, Gutmann a recherché un paramètre adéquat pour évaluer ses propriétés nucléophiles. Il a choisi de "mesurer" le pouvoir donneur d'une paire d'électrons d'un solvant (EPD = électron pair donor) par la valeur de la variation d'enthalpie  $\Delta H$  (Kcal/mole) changée de signe, lors de l'interaction de ce solvant avec  $\text{SbCl}_5$  mis en solution dans un solvant "discret" : le 1-2 dichloroéthane.



Le dégagement de chaleur résulte de la somme de l'énergie correspondante au changement d'hybridation dans les 2 composés, et de l'énergie de la nouvelle liaison formée. Comme on utilise toujours le même accepteur de référence, l'énergie des changements d'hybridation de l'accepteur est constante, tandis qu'elle diffère suivant le donneur. On admet généralement que cette dernière est très faible lorsqu'il s'agit d'un atome donneur d'oxygène ou d'azote (44).

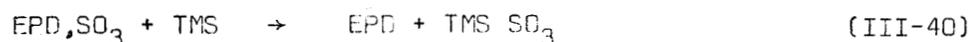
Si on convient d'assimiler  $\Delta H$  à  $\Delta G$ , principalement dans le cas où les enthalpies de solvation sont élevées, le nombre donneur d'un solvant doit alors varier linéairement avec la variation d'énergie libre de la réaction, donc avec  $\log K$  si  $K$  est la constante de dissociation du complexe formé.

Cette relation a été vérifiée par Gutmann pour différents accepteurs tels  $\text{SbCl}_5$  (fig. 35)  $\text{I}_2$  ou le phénol. Elle a été plus récemment étendue aux cations, autres acides de Lewis, où la corrélation entre le potentiel de 1/2 vague et le nombre donneur a été établie dans le cas :

- des cations des éléments de transition à leur degré d'oxydation supérieur (ceux-ci possèdent en effet des nombres de coordination élevés et mettent donc en jeu de grandes variations d'enthalpie de solvation).
- du proton, acide dur du même type que  $\text{SbCl}_5$  (48) (49).

La comparaison à l'aide de nos résultats, des stabilités des différents adducts 1/1 E.P. D.,  $\text{SO}_3$  doit, sans préjuger de la nature de la liaison formée, nous permettre de retrouver les résultats de Gutmann ( $\text{SO}_3$  et  $\text{SbCl}_5$

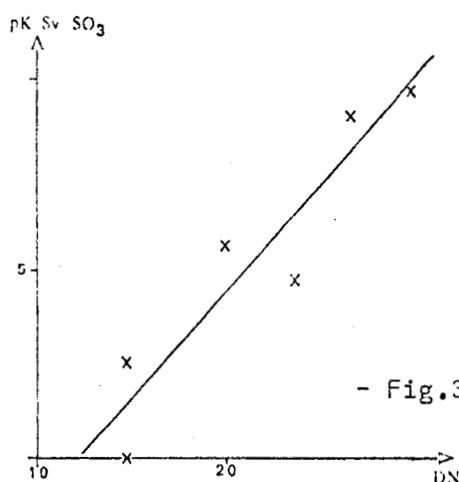
étant des acides du même type : durs) bien que les réactions étudiées ne soient pas faites ici dans un solvant inerte (TMS). Cependant la variation d'énergie libre de la réaction :



soit  $\Delta G = 2,3 RT (pK_{\text{E.P.D., SO}_3} - pK_{\text{T.M.S., SO}_3})$

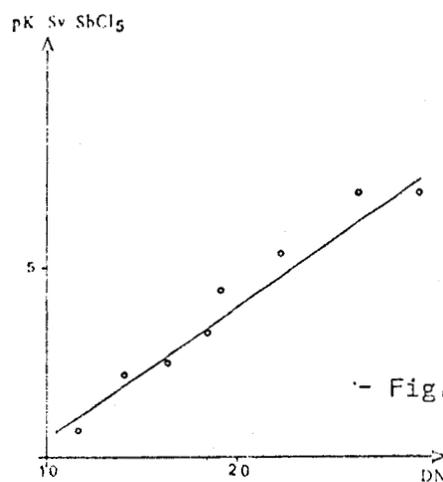
doit être égale à la différence entre les nombres donneurs du solvant étudié et du sulfolane si l'hypothèse avancée par Gutmann (variation d'entropie négligeable) est vérifiée.

Nous avons reporté sur la figure (36) les valeurs des pK des adducts  $\text{SO}_3, \text{EPD}$  en fonction du nombre donneur. On constate que la force de donneur joue un rôle déterminant sur l'équilibre (III-40). Bien que la corrélation soit moins bien observée que dans le cas des adducts  $\text{SbCl}_5, \text{EPD}$ , la pente trouvée est plus proche de la valeur théorique (0,72) que celle calculée à partir des valeurs de Gutmann (fig. 35).



- Fig.36 -

$$pK = 0,56 (DN) - 6,83$$



- Fig.35 -

$$pK = 0,37 (DN) - 3,10$$

Il semble donc que l'accepteur, sans perturber l'ordre de classement de solvants intervienne dans l'équilibre d'une part suivant sa force (acide dur ou

acide mou ), d'autre part en fonction de son encombrement stérique.

Notons que la linéarité (fig. 36) - serait améliorée si le nombre donneur du TMS était inférieur à la valeur proposée par Gutmann (14,8). Les résultats donnés par Bauer (48) lors d'une comparaison des potentiels de réduction du proton solvaté dans différents solvants semblent montrer également que cette valeur 14,8 est trop élevée.

Par ailleurs nos résultats confirment l'ordre des pouvoirs donneurs proposés par Gutmann, excepté dans le cas des solvants THF et TBP. Il est probable que l'instabilité des potentiels notée dans la réaction



entraîne un calcul erroné du pK de l'adduct correspondant. Cependant, Gutmann a également décelé l'existence d'anomalies vis à vis de certains acides : c'est ainsi que les adducts de  $\text{SbCl}_5$  avec les bases acétonitrile et propanediol 1-2 carbonate, de nombres donneurs voisins (respectivement 14,1 et 15,1) ont des stabilités très différentes. Il en est de même pour les complexes entre  $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$  ou  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  et le phénol ou ceux DMF ou  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  - iode dont les stabilités respectives et le pouvoir donneur des solvants varient en sens contraire. On attribue ces anomalies au rôle joué par le facteur stérique du solvant. Si un tel facteur intervient déjà partiellement dans la notion de la force de donneur on peut concevoir qu'il peut varier suivant l'accepteur et que, pour des formes stériques convenables entre les deux antagonistes, la solvatisation et par suite la valeur du nombre donneur du solvant vis à vis de cet acide particulier soit plus grande ou plus petite que prévu.

En conclusion,  $\text{SO}_3$  apparaît être un acide de Lewis bien adapté :

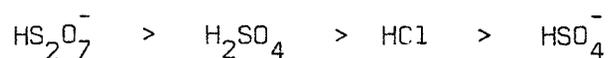
- à la mesure du nombre donneur puisque nous avons disposé d'un large éventail de valeurs de constantes de dissociation des dérivés de  $\text{SO}_3$  ( $0 < \text{pK} < 14,3$ ),
- au dosage de mélange de solvants.

Seuls les caractères oxydant de l'anhydride sulfurique vis à vis de certains solvants et le caractère basique trop faible de  $\text{Cl}^-$  peuvent limiter à la généralisation de la plupart des solvants. Les résultats déjà obtenus semblent confirmer le classement proposé par Gutmann. Par contre, l'utilisation du sulfolane comme milieu réactionnel est plus contestable en raison de son nombre donneur élevé (14,8). L'emploi de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (DN = 2,7) de constante diélectrique voisine, serait plus judicieux pour mener à bien une telle étude.

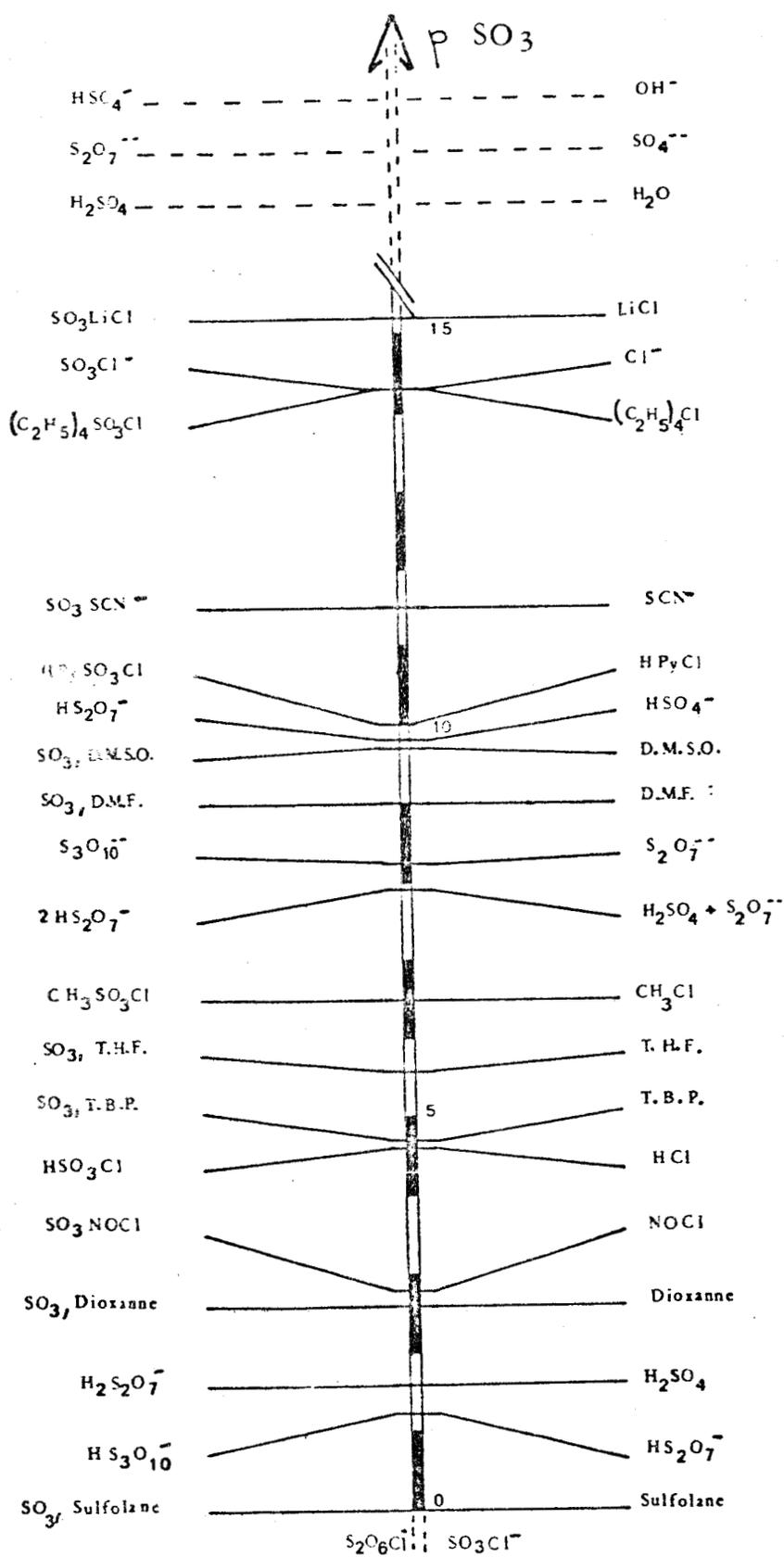
#### B - DISCUSSION DES RESULTATS - ECHELLE $\text{p}(\text{SO}_3)$

Les différents donneurs de  $\text{SO}_3$  étudiés dans le sulfolane peuvent être classés sur une échelle  $\text{p}(\text{SO}_3)$  dont l'origine est  $(\text{SO}_3) = 1$  (fig. 37). Plusieurs constatations peuvent être faites :

a) le complexant  $\text{SO}_3$  étant un acide de Lewis fort, la stabilité du complexe formé est liée au caractère acido-basique plus ou moins marqué de l'accepteur. A partir des valeurs de  $\text{pK}^{\text{SO}_3}$  obtenues, il est donc possible d'établir un classement qualitatif de la force de l'acidité des accepteurs :



Ce résultat logique, puisque le proton est un acide de Lewis, est en accord d'une part avec les valeurs proposées par Pierens ( $\text{pK}_{\text{HS}_2\text{O}_7}^{\text{H}^+} = 11$ ,



- Fig. 37 - Echelle de p(SO<sub>3</sub>)



$pK_{HCl}^{H^+} = 14,5$ ) d'autre part avec notre travail où nous avons montré que  $HS_{27}O_7^-$  était un acide plus fort que  $H_2SO_4$  ( $pK_{H_2SO_4}^{H^+} = 12,9$ ).

b) les dérivés étudiés sont d'autant moins stables que le squelette S-O-S-O... est long. Ceci se vérifie aussi bien pour les acides  $H_2S_nO_{3n+1}$  que pour les hydrogénéopolysulfates  $HS_nO_{3n+1}^-$  ou les polysulfates  $S_nO_{3n+1}^{--}$  comme le montre le tableau (14)

Valeurs de $pK^{SO_3}$	$H_2SO_4 > 14,3$	$HSO_4^- > 14,3$	$S_2O_7^{--} > 14,3$
	$H_2S_2O_7 = 1,6$	$HS_2O_7^- = 9,8$	$S_3O_{10}^{--} = 8,25$
		$HS_3O_{10}^- = 1,25$	

- T A B L E A U 14 -

La différence très importante des pouvoirs sulfonants de  $H_2SO_4$  et  $H_2S_2O_7$  laisse présumer la non existence de l'acide trisulfurique dans le sulfola-ne. Il en est de même pour l'espèce  $HS_4O_{13}^-$ ,  $HS_3O_{10}^-$  étant lui-même déjà très instable, ce que différents auteurs avaient signalé en étudiant l'hydrogénéotrisulfate de nitrosyle (37) (38).

ACIDE	$HSO_3Cl$ 4,6	$H_2S_2O_7$ 1,6	$HS_2O_7^-$ 9,8	$HS_3O_{10}^-$ 1,25
Base con- juguée.	$SO_3Cl^-$ 14,3	$HS_2O_7^-$ 9,8	$S_2O_7^{--} > 14,3$	$S_3O_{10}^{--} 8,25$
$\Delta pK^{SO_3}$	9,7	8,2	> 4,5	7

- T A B L E A U 15 -

c) Si l'on compare dans le tableau ci-dessus les valeurs des  $pK^{SO_3}$  des aci-

des à celles de leur base conjuguée, on constate que la présence d'un hydrogène supplémentaire augmente considérablement le pouvoir sulfonant d'une espèce, l'influence de ce proton sur la valeur  $\Delta pK^{SO_3}$  s'atténuant légèrement si l'espèce étudiée possède déjà plusieurs groupements  $SO_3$ .

Les sulfonations seront donc thermodynamiquement plus efficaces en milieu acide. Notons que cinétiquement il en sera de même, la vitesse de sulfonation étant du 1er ordre (50) ou du second en anhydride sulfurique (51). Notre conclusion confirme ainsi les travaux de Cerfontain (52) montrant que l'équilibre lors de la sulfonation des composés aromatiques en milieu sulfurique est très nettement déplacé vers la formation d'acides sulfoniques si l'acidité croît pour devenir une réaction quasi totale en milieu oléum sulfurique.

d) L'étude des forces intrinsèques des acides de Lewis  $H^+$  et  $SO_3$  nécessite l'utilisation d'un électrolyte n'ayant pas de propriétés basiques. L'emploi de la base faible  $ClO_4^-$  dans chaque réaction électrochimique étudiée ne nous autorise donc qu'à une comparaison qualitative de ces acides.

Les valeurs trouvées par Pierens pour  $HCl$  ( $pK^{H^+} = 14,5$ ) et  $SO_3Cl^-$  ( $pK^{SO_3} = 14,3$ ) suggèrent que  $H^+$  et  $SO_3$  sont des acides de Lewis de force voisine. Ceci est confirmé par les faibles différences entre les pouvoirs sulfonants de  $HS_2O_7^-$  et  $S_3O_{10}^{--}$  ( $\Delta pK^{SO_3} = 1,55$ ) et ceux de  $H_2S_2O_7$  et  $HS_3O_{10}^-$  ( $\Delta pK^{SO_3} = 0,35$ ). La substitution dans un composé sulfoné d'un  $H^+$  par une molécule de  $SO_3$  altère donc peu son pouvoir sulfonant, la légère diminution du  $pK^{SO_3}$  qui en résulte s'atténuant si les composés sont déjà des donneurs forts.

Si on extrapole ce résultat, on peut conclure que :

-  $S_4O_{13}^{--}$  est un donneur fort dont le  $pK^{SO_3}$  doit être légèrement inférieur à celui de  $HS_3O_{10}^-$  (1,25). Les accepteurs conjugués  $S_3O_{10}^{--}$  et  $HS_2O_7^-$  étant ordonnés sur l'échelle  $p(SO_3)$  selon leur basicité croissante,  $HS_3O_{10}^-$  apparait donc comme un acide légèrement plus fort que  $H_2S_2O_7$ . Notons que les espèces respectivement moins sulfonées  $HS_2O_7^-$  et  $H_2SO_4$  sont elles-mêmes d'acidité voisine ( $\Delta pK^{H^+} = 1,9$ )

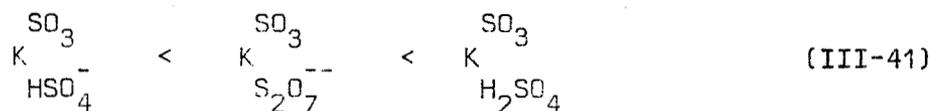
- Le pouvoir sulfonant de  $S_2O_7^{--}$  est supérieur à celui de  $HSO_4^-$ . Cependant on ne peut pas préjuger de l'ordre de grandeur de la différence entre les  $pK^{SO_3}$  de ces deux espèces, l'effet de la substitution de  $H^+$  par  $SO_3$  devenant de plus en plus important au fur et à mesure que les complexes concernés sont faibles.

e) Les techniques utilisées pour la détermination des pouvoirs sulfonants n'ont pu être mises en oeuvre dans le cas des espèces  $S_2O_7^{--}$ ,  $HSO_4^-$  et  $H_2SO_4$ , les accepteurs conjugués réagissant avec l'ion  $SO_3Cl^-$  comme cela a été prouvé de nombreuses fois au laboratoire.

On peut cependant supposer en fonction des remarques précédentes que :

- $H_2SO_4$  est meilleur sulfonant que  $HSO_4^-$ , puisque plus acide.
- $H_3O^+$  étant un acide plus fort que  $HSO_4^-$  dans le sulfolane, la base conjuguée  $H_2O$  sera plus faible que  $SO_4^{--}$ . Les forces relatives de ces deux bases, accepteurs de  $SO_3$  font que  $H_2SO_4$  sera meilleur donneur de  $SO_3$  que  $S_2O_7^{--}$ .

Le classement des pouvoirs sulfonants de ces espèces peut se faire selon l'ordre :



Il est possible de prévoir pour l'acide sulfurique et le disulfate un ordre de grandeur des constantes de sulfonation.

On montre en effet facilement que

$$K \frac{SO_3}{S_2O_7^{--}} = K \frac{H^+}{HSO_4^-} \cdot \frac{K \frac{SO_3}{HS_2O_7^-}}{K \frac{H^+}{HS_2O_7^-}} = 10^{1,2} \cdot K \frac{H^+}{HSO_4^-}$$

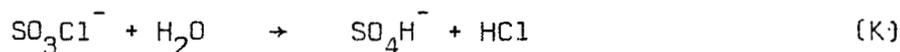
En comparant les forces relatives de plusieurs acides dans le nitrométhane et dans le sulfolane, on peut admettre que les différences d'acidité entre  $H_2SO_4$  et  $HSO_4^-$  restent voisines dans ces deux solvants. Evaluée à 5 unités dans  $CH_3NO_2$  on peut donc, connaissant  $pK_{H_2SO_4}^+$ , estimer l'acidité de  $HSO_4^-$  dans le sulfolane soit :

$$pK_{HSO_4^-}^+ \neq 17,9$$

Dans ces conditions, la constante de sulfonation de  $S_2O_7^{--}$  est telle que

$$K \frac{SO_3}{S_2O_7^{--}} \neq 10^{-16,7} \text{ mole/l}$$

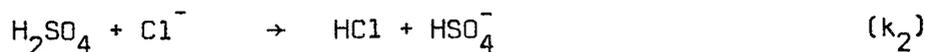
D'autre part  $K \frac{SO_3}{H_2SO_4}$  peut être bornée supérieurement en remarquant que la réaction :



résultant d'un éventuel échange de SO<sub>3</sub> selon :



et d'une réaction acide base



est rapide, c'est à dire que sa constante K est au moins supérieure à 1 avec

$$k = K_1 K_2 = \frac{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{SO}_3}} \cdot \frac{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+}}{K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}} > 1$$

Après avoir remplacé  $K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}$ ,  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}^+}$  et  $K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}$  par leurs valeurs, il vient

$$\frac{K_{\text{SO}_3}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}_2\text{SO}_4}} < 10^{-12,7} \text{ m/l}$$

En résumé, l'inégalité (III-41) écrite précédemment, peut être précisée selon :

$$\frac{K_{\text{HSO}_4^-}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{S}_2\text{O}_7^{--}}^{\text{SO}_3}} \neq 10^{-16,7} < \frac{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{H}_2\text{SO}_4}} < 10^{-12,7} \text{ m/l}$$

(III-42)

f) Nous avons déjà signalé que le sulfolane solvatant peu les espèces nous devons disposer avec l'échelle p(SO<sub>3</sub>) d'une bonne représentation du pouvoir sulfonant intrinsèque des dérivés du soufre VI.

En nous limitant aux composés utilisés le plus fréquemment au stade industriel les sulfonations doivent donc, par ordre de facilité, s'effectuer suivant :

$\text{SO}_3$  > oléums > dioxanne,  $\text{SO}_3$  >  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  >  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  >  $\text{DMF SO}_3$  >  $\text{SO}_3\text{Py}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Une rapide étude bibliographique permet de confirmer nos résultats :

SULFONATION DES AROMATIQUES		
COMPARAISON	$\text{H}_2\text{SO}_4$	OLEUM
Vitesse de réaction	faible	instantanée
chaleur nécessaire	chauffage indispensable	nulle (exothermique)
réactions parasites	faibles	nombreuses
réaction	partielle	complète

- T A B L E A U 16 -

\* Les travaux de Gilbert (3) (tableau 16) montrent le pouvoir sulfonant supérieur des oléums sulfuriques. De même la sulfonation des dérivés halogénés, qui sont caractérisés par une désactivation du noyau aromatique due à la présence de l'halogène, nécessitent l'utilisation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (monosulfonation) ou d'oléums (polysulfonation),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  restant inactif (53) (54).

\* Le tableau 17 établi à partir des données bibliographiques (55-58) permet le classement suivant :

oléum 30% > oléum 15% ~~#~~ HSO<sub>3</sub>Cl > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > SO<sub>3</sub>Py

SULFONATION DU NAPHTALENE		
Agent sulfonant	Conditions opératoires	Produits obtenus
oléum 30%	T < 70°C 1 heure	1-5 disulfo
oléum 15%	T < 70°C 1 heure	1 sulfo
HSO <sub>3</sub> Cl	15 - 45°C	1 sulfo; 1-5 disulfo
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	120°C 5 heures	2 sulfo - 80%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	165°C 8 heures	1-6 disulfo 40%
SO <sub>3</sub> Py	170°C 11 heures	{ 2 sulfo 10% 1 sulfo 38%

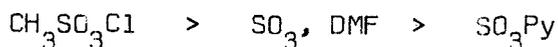
- T A B L E A U 17 -

De même Spryskow (59) lors de la sulfonation des trichlorosulfonylnaphtalènes établit l'ordre d'activité des agents sulfonants selon

oléum 55% > HSO<sub>3</sub>Cl > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

\* Une étude comparative de la sulfonation en α des acides gras (60) montre que HSO<sub>3</sub>Cl et SO<sub>3</sub> dioxanne sont de force voisine, ce dernier aboutissant cependant à un meilleur rendement. SO<sub>3</sub>Py et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont inertes.

\* La préparation de SO<sub>3</sub>Py (61), soluble dans la diméthylformamide (25) ainsi que celle du composé d'addition D.M.F.,SO<sub>3</sub> (62) peuvent se faire par addition de la base correspondante sur le chlorosulfate de méthyle, ce qui traduit un classement des pouvoirs sulfonants suivant :

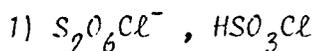


Ces quelques exemples sont donc en accord avec nos valeurs. Il convient cependant de comparer avec prudence les rendements des sulfonations industrielles et l'échelle  $p(\text{SO}_3)$  d'une part en raison de l'emploi de solvants différents pouvant solvater préférentiellement certaines espèces et inverser les forces des agents sulfonants, d'autre part en raison des réactions parasites. Ces dernières (formation de sulfones, polymérisation, oxydation, isomérisation) sont souvent le fait des agents forts et nuisent au rendement de la sulfonation conférant ainsi à l'agent sulfonant un pouvoir apparent inférieur.

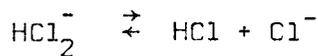
#### C - APPLICATIONS : DOSAGES DES MELANGES DE DERIVES DU SOUFRE VI

A partir de l'échelle  $p(\text{SO}_3)$  et des différentes courbes potentiométriques rassemblées dans ce mémoire il est possible d'imaginer les dosages dans le sulfolane de différents dérivés du soufre VI avec comme agent titrant soit l'ion chlorure, soit l'ion  $\text{Ag}^+$  en présence de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ . Ces composés doivent d'une part posséder des valeurs de  $pK^{\text{SO}_3}$  distinctes d'au moins 3 unités et d'autre part ne pas réagir entre eux suivant leur caractère acido-basique.

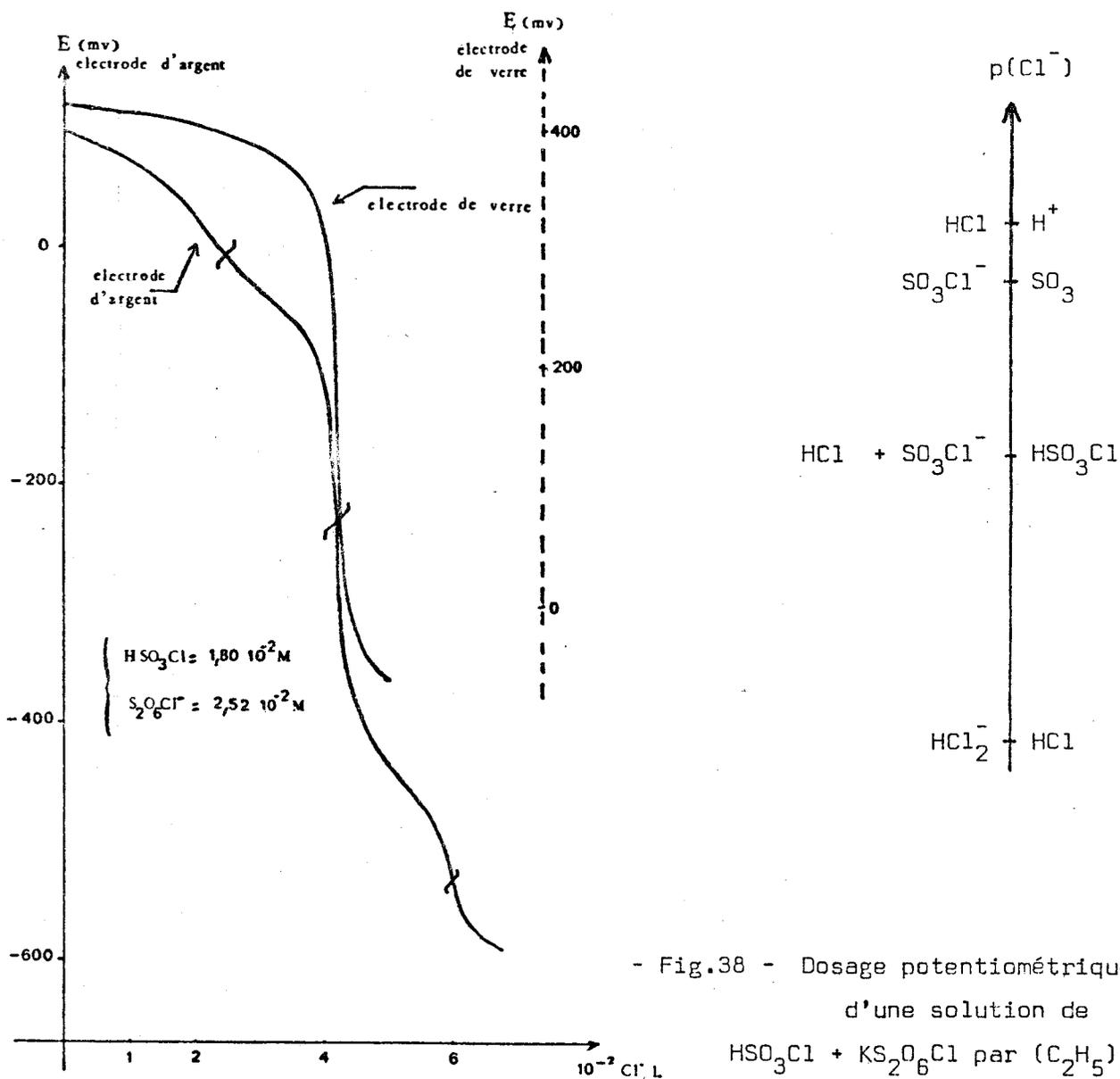
Deux exemples sont donnés. Ils concernent les mélanges chlorodisulfate-acide chlorosulfurique et chlorodisulfate - chlorosulfate - hydrogodisulfate.



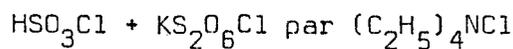
Le dosage est réalisé avec l'ion  $Cl^-$  comme titrant. Les potentiels pris par l'électrode d'argent sont reproduits ci-contre (fig. 38). A partir des résultats établis dans ce mémoire et de la valeur de la constante  $K=10^{-3,1}m/l$  de l'équilibre :



obtenue par Pierens par une étude potentiométrique à l'électrode de verre (46), il est possible de porter sur une échelle  $p(Cl^-)$  les couples concernés par ce dosage.



- Fig.38 - Dosage potentiométrique d'une solution de



Les différents sauts de potentiel peuvent donc être successivement interprétés suivant les réactions :



puisque l'ion chlorodisulfate est dissocié en  $\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$



Les résultats des dosages faits sur des mélanges connus sont rassemblés ci-dessous.

$\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ mis en solution	$\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ trouvé	$\text{HSO}_3\text{Cl}$ mis en solution	$\text{HSO}_3\text{Cl}$ trouvé	$\text{HCl}$ trouvé
$2,52 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$
$1,93 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$

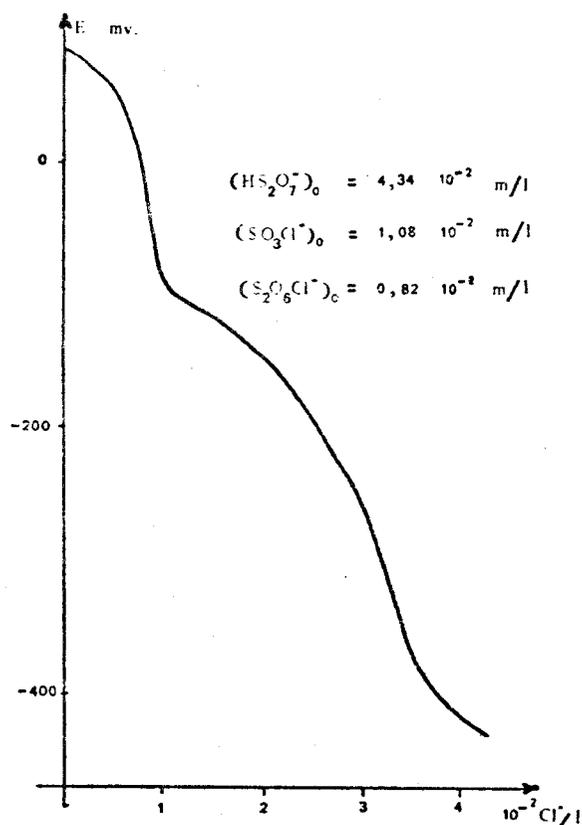
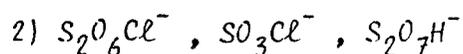
- T A B L E A U 18 -

La valeur en défaut trouvée pour la quantité de  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$  peut être imputée aux traces d'eau résiduelle du solvant. Ceci est confirmé par le résultat en léger excès obtenu pour la quantité de  $\text{HCl}$ .

Cet inconvénient est minimisé en travaillant avec des concentrations au moins égales à  $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l en  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$  ou  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , soit 100 fois plus importante que celle en eau résiduelle. La précision sur chaque dosage est évaluée à 2%.

Ce dosage peut être complété en introduisant dans la cellule de mesure

aux côtés de l'électrode d'argent une électrode de verre à remplissage de mercure. Cette électrode dont le potentiel se stabilise rapidement, mesure l'activité des protons dans le milieu. La courbe potentiométrique obtenue ne présente plus qu'une variation brusque de potentiel lors du dosage des espèces  $S_2O_6Cl^-$  et  $HSO_3Cl$  - correspondant au passage d'un milieu tampon  $HSO_3Cl$ ,  $SO_3Cl^-$  à un milieu très faiblement acide ( $HCl$ ,  $pK^{H^+} = 14,5$ ). Il n'est pas possible de distinguer sur la courbe le moment où la quantité de  $HSO_3Cl$  restant constante, celle de la base conjuguée croit (dosage de l'espèce  $S_2O_6Cl^-$ ) de celui où la quantité de  $SO_3Cl^-$  augmente au détriment de la forme acide (dosage de  $HSO_3Cl$ ).



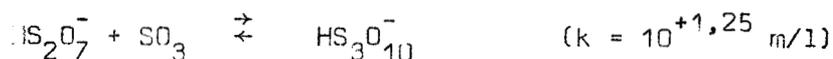
- Fig. 39 -

La technique du dosage a été testée sur une solution de chlorosulfate, chlorodisulfate et hydrogénodisulfate en concentrations connues, puis mise en oeuvre pour l'analyse du produit de la réaction  $SOCl_2-S_2O_7HK$  décrite dans le chapitre I.

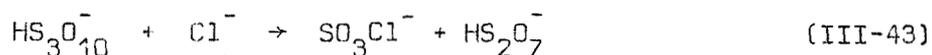
L'une des courbes potentiométriques obtenues en utilisant  $Cl^-$  comme titrant est représentée ci-contre - fig. 39 -

Elle présente deux sauts de potentiel.

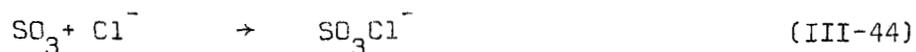
- le chlorodisulfate étant entièrement dissocié,  $SO_3$  réagit en partie avec l'hydrogénodisulfate selon :



Par la suite la première partie de la courbe s'explique soit à l'aide des réactions :



ou



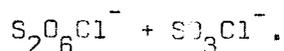
si le chlorodisulfate est en excès par rapport à  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ , soit uniquement avec la réaction (III-43) s'il est en défaut. Dans tous les cas, la variation de potentiel est assez brusque pour que la quantité de  $\text{SO}_3$  donc de  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$  introduite soit déterminée avec précision.

La seconde partie de la courbe est interprétée à partir de la réaction



Les quantités de  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  introduites sont confrontées dans le tableau 17' (annexe expérimentale) aux résultats du dosage exploités en admettant que le point d'équivalence est obtenu pour un rapport  $(\text{Cl}^-)/(\text{HS}_2\text{O}_7^-) = 0,57$  valeur déterminée lors de l'étude du pouvoir sulfonant de  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ .

Ainsi, l'utilisation de  $\text{Cl}^-$  comme agent titrant permet la détermination des concentrations de  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$  et  $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}^-$ , avec une précision estimée à 2%. La quantité du 3ème constituant ( $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ ) peut se calculer par différence à partir du poids de l'échantillon introduit. La valeur trouvée est alors entachée d'une erreur minimale de 4%. Il est donc préférable de doser un autre échantillon de la solution initiale par l'ion  $\text{Ag}^+$  dans le sulfolane, pour connaître avec une précision de 1% la quantité



### COMPARAISON AVEC LES DOSAGES EN MILIEU AQUEUX

Introduits dans l'eau, les mélanges précédents sont immédiatement détruits et transformés en d'autres espèces ( $H_2SO_4$ ,  $HSO_4^-$ ,  $HCl$ ). Les dosages réalisés sont habituellement effectués par acidimétrie, par argentimétrie et par gravimétrie ( $BaSO_4$ ).

Ainsi dans le cas d'un mélange constitué de x moles de  $HS_2O_7^-$ , y moles de  $SO_3Cl^-$  et z moles de  $S_2O_6Cl^-$ , la détermination de ces inconnues se fait simplement en résolvant le système d'équations

$$y + z = a$$

$$2x + y + 2z = b$$

$$3x + 2y + 4z = c$$

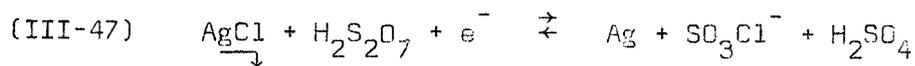
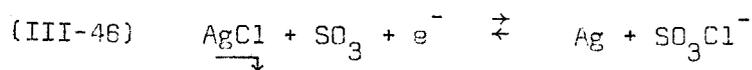
a, b, c étant respectivement les résultats des dosages de  $Cl^-$ , S et  $H^+$ . Si l'on admet une erreur de 1% sur chacune de ces valeurs, x, y et z seront connus à 3%, 6%, 7% près. Dans le sulfolane, avec les méthodes proposées, les précisions sont 2%, 3% et 2%.

Ainsi bien que chaque dosage soit intrinsèquement moins précis dans le sulfolane (2% au lieu de 1% dans l'eau) les concentrations seront déterminées avec plus d'exactitude, notre dosage évitant la destruction des espèces et permettant ainsi de nous affranchir du calcul mathématique ci-dessus.

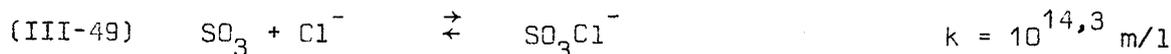
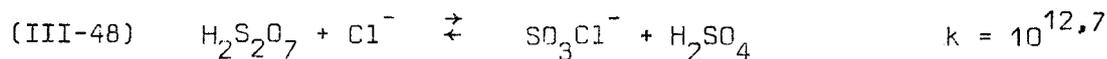
### 3) DOSAGE DES OLEUMS SULFURIQUES

On a montré, au laboratoire, que l'utilisation de  $Cl^-$  comme agent ti-

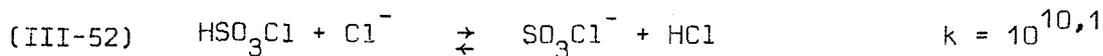
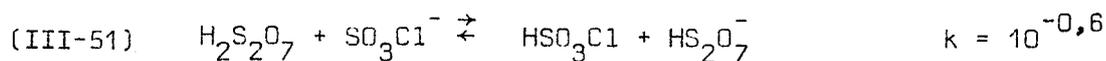
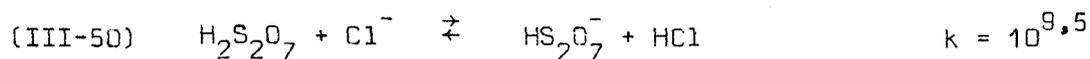
trant permet de suivre les réactions électrochimiques



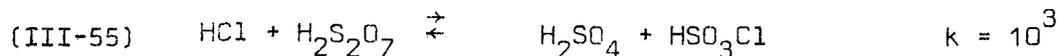
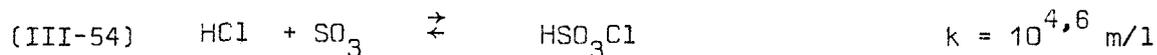
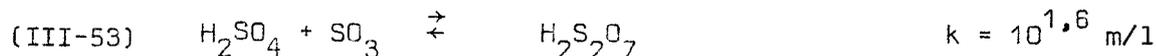
et rend donc possible le dosage des oléums sulfuriques dans le sulfolane. Les techniques mises en oeuvre sont la potentiométrie et l'ampérométrie à deux électrodes indicatrices. A l'aide des valeurs des constantes de sulfonation que nous proposons dans l'échelle  $p(\text{SO}_3)$  et des constantes d'acidité, nous avons repris ce travail sous son aspect théorique en vue d'étudier l'existence et l'influence des réactions parasites sur la détermination du point équivalent et de justifier ainsi les résultats expérimentaux obtenus. Nous ferons l'hypothèse simplificatrice que l'oléum sulfurique est constitué d'un mélange  $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Dans ces conditions, les réactions principales d'échange de  $\text{SO}_3$



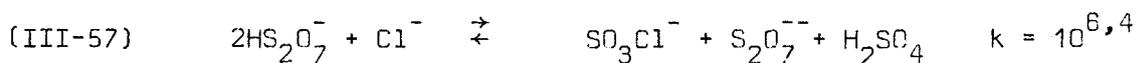
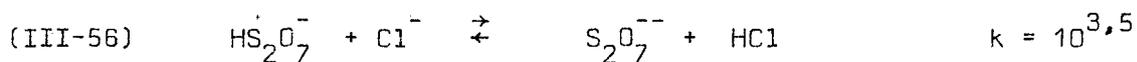
sont accompagnées des réactions acide-base



et des réactions de sulfonation



les valeurs des différentes constantes montrent que les réactions (III-48) et (III-49) sont les premières susceptibles d'avoir lieu lors de l'addition de  $\text{Cl}^-$ . La formation de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  jointe à la présence en début de dosage de l'acide disulfurique implique d'autre part l'existence en cours de réaction des espèces  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  selon (III-51). Si nous tenons compte des propriétés acides de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  suivant la réaction (III-52) nous avons par contre négligé les pouvoirs acide et sulfonant de  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  selon :



les constantes de ces réactions étant inférieures à celles de (III-52). La validité de cette approximation dépend des rapports  $(\text{SO}_3)/(\text{HS}_2\text{O}_7^-)$ ,  $(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)/(\text{HS}_2\text{O}_7^-)$  et  $(\text{HSO}_3\text{Cl})/(\text{HS}_2\text{O}_7^-)$ . Nous avons donc étudié la variation de concentration des différentes espèces en solution pendant la réaction. En tenant compte des valeurs des différentes constantes ci-dessus (équation III-48 à III-55) et des équations de conservation des espèces, nous avons - par traitement mathématique sur ordinateur - utilisé une méthode par itération à partir des différentielles totales exactes de fonction de trois variables. Nous avons ainsi calculé à chaque instant les concentrations de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_3\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  et  $\text{HCl}$  (celle de  $\text{Cl}^-$  étant négligeable). La figure (40) - page 143 - représente la variation des concentrations de ces espèces au cours du dosage. Le tableau(19) précise les concentrations exactes pour un pourcentage de neutralisation de 99,9%.

Plusieurs remarques seront faites :

•  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{SO}_3$  sont dosés simultanément, comme le laissait prévoir la for-

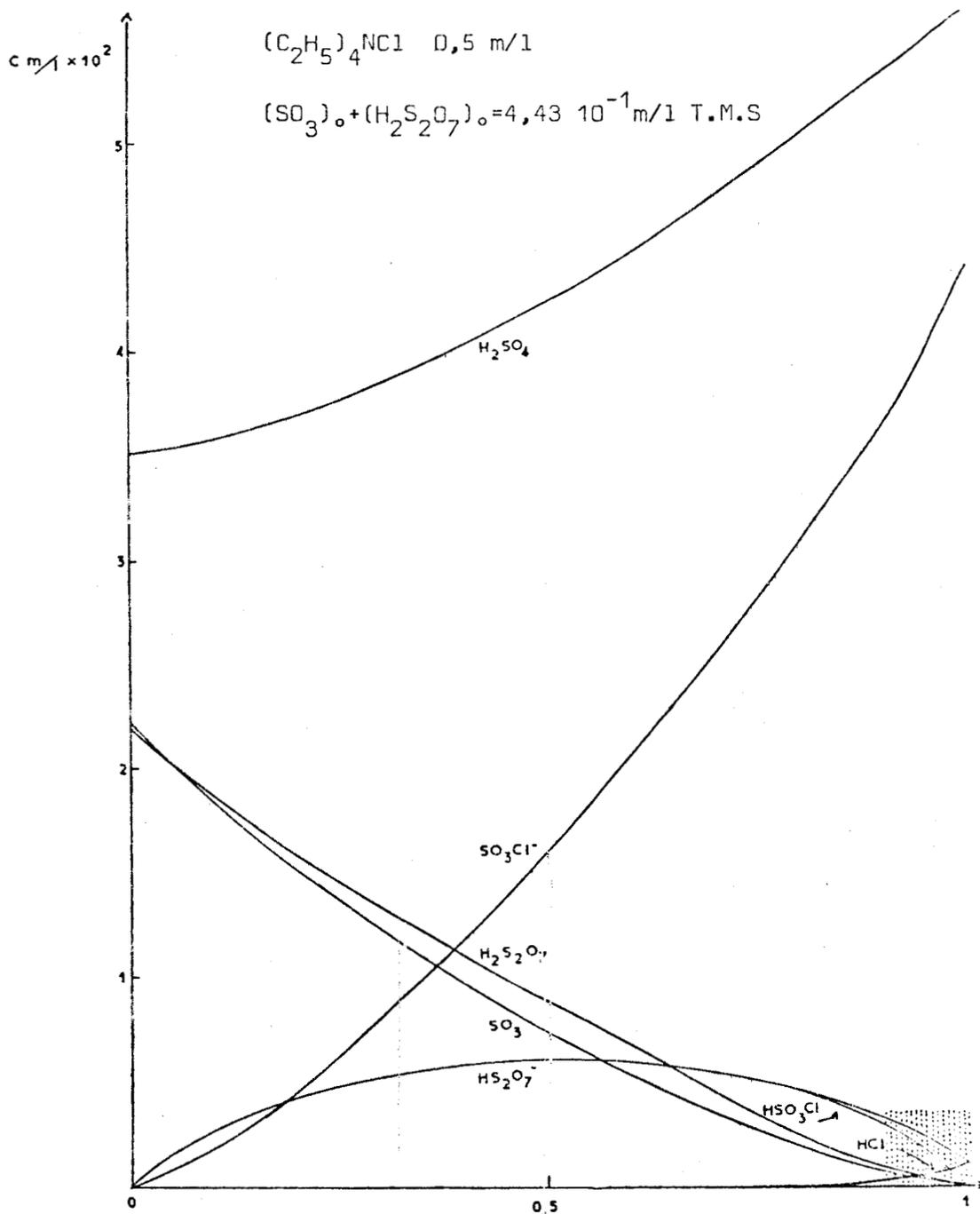
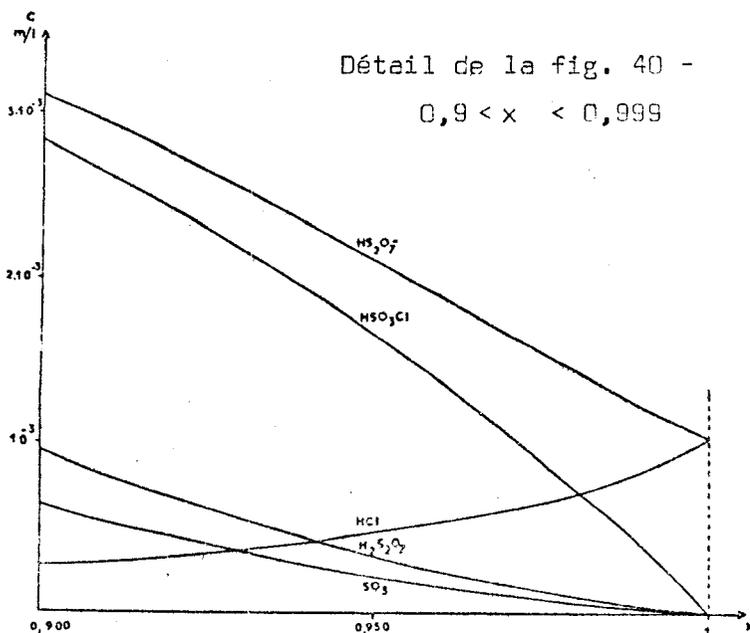


Fig. 40 - Variations des concentrations des différentes espèces présentes lors du dosage d'un oléum à 38,7 % par le chlorure de tétraéthylammonium.





- Fig. 40' -

Variation des concentrations des différentes espèces lors du dosage d'un oléum par  $(C_2H_5)_4NCl$ .

te constante de dissociation de l'acide disulfurique. Leur concentration devient négligeable pour  $x = 0,999$ ,

$$\left( \frac{(SO_3) + (H_2S_2O_7)}{(SO_3)_{initial} + (H_2S_2O_7)_{initial}} < 3 \cdot 10^{-4} \right)$$

ce qui justifie le dosage des oléums sulfuriques par cette méthode.

. Les concentrations en  $HSO_3Cl$  et  $HS_2O_7^-$  restent voisines pendant le plus grande partie du dosage, confirmant l'influence de la réaction (III- 51). L'équilibre est déplacé vers la droite en début de dosage (excès de  $H_2S_2O_7$ ), puis vers la gauche lorsque l'acide disulfurique tend à être entièrement consommé par  $Cl^-$ . L'évolution de cet équilibre est limitée par la réaction acide-base (III- 52) pour  $x$  voisin de 0,95.

. L'agent titrant  $Cl^-$  est complexé comme prévu sous forme de  $SO_3Cl^-$  selon (III -48) et (III- 49) mais aussi, en fin de dosage, sous forme de  $HCl$  (réaction (III- 52)). Cependant, la réaction (III- 50) apparaissant comme la somme

des réactions (III-51) et (III-52) , nous constatons que la présence de HCl n'affecte en rien la précision du dosage puisque le rapport stoechiométrique  $H_2S_2O_7/Cl^-$  selon la réaction acide-base reste égal à 1.

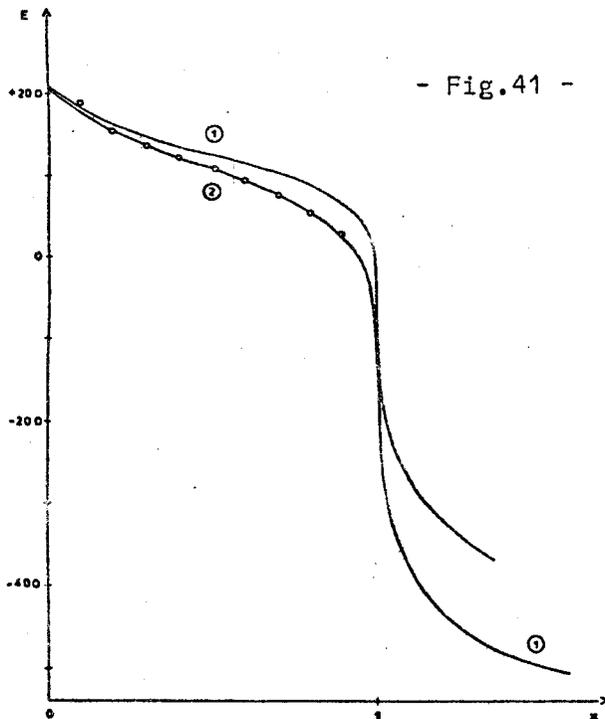
- parallèlement , l'existence de  $HS_2O_7^-$  en fin de dosage ne nuit pas à la détection du point d'équivalence. En effet, le tableau (19) montre que les rapports  $(HS_2O_7^-)/(SO_3)$ ,  $(HS_2O_7^-)/(H_2S_2O_7)$  et  $(HS_2O_7^-)/(HSO_3Cl)$  restent trop faibles quand  $x = 0,999$  pour que des réactions du type (III-56) ou (III-57) interviennent concurremment aux réactions (III-48), (III-49) et (III-52) ,  $HS_2O_7^-$  étant un donneur très faible de  $SO_3$  ( $pK = 7,9$ ) et un acide tbien plus faible que  $H_2S_2O_7$  et  $HSO_3Cl$  .

x=0,999 concentration de	(HCl)	(HSO <sub>3</sub> Cl)	(HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> )	(H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	(SO <sub>3</sub> )	$\frac{(HS_2O_7^-)}{27}$	$\frac{(HS_2O_7^-)}{27}$	$\frac{(HS_2O_7^-)}{27}$
						(H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	(HSO <sub>3</sub> Cl)	(SO <sub>3</sub> )
(1)	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$0,08 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$9,06 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	327	37	182
(2)	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	286	26	451

- T A B L E A U 19 -

- (1) oléum à 29%                       $(H_2S_2O_7) + (SO_3)$  initial =  $10^{-2}$  m/l  
 (2) oléum à 38,7%                     $(H_2S_2O_7) + (SO_3)$  initial =  $4,43 \cdot 10^{-2}$  m/l

Toutes ces remarques montrent que les solutions d'oléums sulfurique peuvent être titrées de façon précise par une solution de chlorure. Ceci est confirmé pour un oléum de concentration donnée, par la similitude remarquable



Courbes potentiométriques expérimentales obtenues lors du dosage par le chlorure de tétraéthylammonium dans le sulfolane  
 - D'une solution de  $SO_3$  de concentration  $4 \cdot 10^{-2}$  M/l courbe ①  
 - D'un oléum à 34% de  $SO_3$  courbe ② (trait plein)  
 - (o) courbe simulée correspondant à la courbe ②  
 x = Fraction de neutralisation

(fig. 41), entre la courbe potentiométrique expérimentale et celle simulée obtenue à partir de l'expression de la loi de Nernst.

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{(SO_3)}{(SO_3Cl^-)} \quad \text{où}$$

$(SO_3)$  et  $(SO_3Cl^-)$  sont les concentrations calculées à chaque instant.

En conclusion, ce travail n'établit la validité du dosage que si les hypothèses de départ sont respectées (oléum constitué

de  $H_2SO_4$ ,  $SO_3$  et  $H_2S_2O_7$ ). Il est probable que pour des oléums plus concentrés des espèces nouvelles apparaissent, telles  $H_2S_3O_{10}$  et  $HS_3O_{10}^-$ . Si la dissociation de  $H_2S_3O_{10}$  en  $H_2S_2O_7$  et  $SO_3$  est effective dans le sulfolane, nous devons par contre prendre en considération les pouvoirs acide et sulfonant de  $HS_3O_{10}^-$ . Le système d'équations précédent se complique donc des réactions d'échange de  $SO_3$  entre  $HS_3O_{10}^-$  et  $Cl^-$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  et des réactions acide-base entre  $HS_3O_{10}^-$  et  $Cl^-$ ,  $HS_2O_7^-$ ,  $SO_3Cl^-$ . La constante  $K_{HS_3O_{10}^-}^H$  n'étant pas déterminée, nous ne pouvons pas actuellement traiter mathématiquement le nouvel ensemble d'équations.

- (1) E. REID  
Organic chemistry of Bivalent Sulfur chemical publishing Co, New York  
1958
- (2) Encyclopedia of Chemical Technology KIRK-OTHMER 2ème Edition  
John Wiley and Sons (19) p. 282 (1969)
- (3) E.E. GILBERT, P.H. GROGGINS  
Unit Processes in organic synthesis - Mac Graw Hill - New York (1958)
- (4) Gulf Oil Corporation  
Chem. Eng. News 42, (10), p. 31, (1964)
- (5) Sulfonation and related reactions  
Gilbert p, 74 (1965) - Interscience Publishers
- (6) Elsevier's Encyclopaedia of organic chemistry  
séries III - 12B Elsevier, New York p. 4841-5686 (1955)
- (7) L. SCHNEIDER  
Methoden der organischen chemie XIV /2 Thieme Verlag, Stuttgart (1963)
- (8) C.R. RICKETTS, K.W. WALTON  
Chem. Ind. (London) p. 1062, (1951)
- (9) F.G. BORDWELL, C.M. SUTER, A.J. WEBBER  
J. Am. Chem. Soc. 67, p. 827, (1945)
- (10) A.P. THERENT'EV, R.A. GRODSHEVA  
Zh. Obshch. Khim. 30, p. 3663, (1960)
- (11) H. CERFONTAIN, A. TELDER  
Proc. Chem. Soc. p. 14 (1964)
- (12) P. SYKES  
Initiation aux mécanismes réactionnels en chimie organique  
Edition DUNOD p. 104, (1969)
- (13) P.H. GORE  
J. Org. Chem. 22, p. 135 (1957)
- (14) W.E. TRUCE, C.C. ALFIERI  
J. Am. Chem. Soc. 72, p. 2740 (1950)
- (15) A.W. , H. CERFONTAIN, F.L.J. SIXMA  
Rec. Trav. Chim. 81, 11, p. 969 (1962)
- (16) C.N. HINSHELWOOD, K.D. WADSWORTH  
J. Chem. Soc. p. 469 (1944)

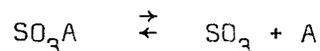
- (17) A.V. DOMBROVSKII  
Usp. Khim. 30 , p.1453 (1961)
- (18) A.P. TEREENT'EV, A.V. DOMBROVSKII  
J. Gen. Chem. 19, p. 1467 (1949)
- (19) A.J. STIRTON  
J. Am. Oil. Chemist's Soc. 39, p. 490 (1962)
- (20) C.F.P. BEVINGTON, J.L. PEGLER  
Chem. Soc. Spec. Publ. n° 12 , p. 283 (1958)
- (21) L. SCHMERLING  
U.S. Patent 2, 524, 086 Chem. Abstr. 45, 375 (1951)
- (22) Organic reactions vol III p. 160 (1946)  
Edition John Wiley and Sons - London
- (23) C.M. SUTER, P.B. EVANS, J.M. KIEFER  
J. Am. Chem. Soc. 60, p. 538, (1938)
- (24) M. BAER  
U.S. Patent, 2, 533, 210, Chem. Abstr. 45, 3651 (1951)
- (25) Allied chemical corporation, general chemical division  
Unipublished research data.
- (26) T.L. BUXTON, J.A. CARUSO  
J. Phys. Chem. 77, p. 1882(1973)
- (27) J.C. MARCHON, J. BADOZ-LAMBLING  
Bull. Soc. Chim, 12, p. 4660 , (1967)
- (28) R.J. GILLESPIE, K.G. MALHOTRA  
J. Chem. Soc. A. p. 1994 (1967)
- (29) R.J. GILLESPIE  
J. Chem. Soc. p. 2516, (1950)
- (30) K. STOPPERKA  
Z. Anorg. Allg. Chem. 264, p. 345 (1966)
- (31) R.J. GILLESPIE, E.A. ROBINSON  
Can.J. Chem. 40, p. 658 (1952)
- (32) P.A. GUIGERE, R. SAVOIE  
Can. J. Chem. 38, p. 2475, (1960)
- (33) D.J. MILLEN  
J. Chem. Soc. p. 2589, (1950)

- (34) G.E. WALRAFEN  
J. Chem. Phys. 40, p. 2326 (1964)
- (35) RAM CHAND PAUL, V.P. KAPILA, J.K. PURI, K.C. MALHOTRA  
J. Chem. Soc. (A) p. 2127 (1971)
- (36) P. VITSE  
Thèse Faculté des Sciences de Montpellier (1969)
- (37) H. GERDING, P.M. HEERTJES, L.J. REVALIER, J.W.M. STEEMAN  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 71, p. 501, (1952)
- (38) P.M. HEERTJES, L.J. REVALIER  
Research. London 3, p. 286, (1950)
- (39) P. PIERENS, Y.AUGER, J.C. FISCHER, M. WARTEL  
Can.J. Chem. 53, n°20, p. 2989 (1975)
- (40) Reactions mechanisms in sulphuric acid  
Academic Press - M. LIBER Vol 23, p. 21, (1971)
- (41) P. LEGRAND, M. WARTEL, J.HEUBEL  
Rev. Chim. Min. 5, p. 1155 (1968)
- (42) Y.AUGER, M. WARTEL, J.HEUBEL  
Bull. Soc. Chim. n° 10, p. 3462 , (1970)
- (43) J.C. FISCHER  
Thèse Université Sciences et Techniques de Lille (1976)
- (44) V. GUTMANN, E. WYCHERA  
Rev. Chim. Min. t. 3, p. 941 (1966)
- (45) U. MAYER, V. GUTMANN  
Structure and bonding 12, p. 113, (1973)
- (46) P. PIERENS  
Thèse Université des Sciences et techniques Lille (1975)
- (47) V. GUTMANN  
Electrochimica Acta 21, p. 661, (1976)
- (48) D. BAUER, A. FOUCAULT  
J. Electroanal. Chem 67, p. 19 (1976)
- (49) R.G. PEARSON  
J. Am. Chem. Soc. 85 , p. 3533 , (1963)
- (50) K.L. NELSON, H.C. BROWN  
Chemistry of Petroleum hydrocarbons, 3, Reinhold, New York, p. 537 (1955)

- (51) E. DRESEL, C.N. HINSHELWOOD  
J. Chem. Soc. p. 649, (1944)
- (52) H. CERFONTAIN  
"Mechanistic aspects of aromatic sulfphonations and desulphonation"  
Interscience, New York (1966)
- (53) W.A. COOK, K.H. COOK  
J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 38, p. 239, (1949)
- (54) C.M. SUTER  
The organic chemistry of sulfur Wiley - New York (1944)
- (55) Armstrong Ber 15, p. 204, (1882)
- (56) J.H. NORRIS, B.M. STURGIS  
J. Am. Chem. Soc. 61, p. 1413 (1939)
- (57) E. OTT, W. BRUGGER  
Z. Electrochem. 46, 105, (1940)
- (58) FIERZ-DAVID, HASLER  
Helv. Chim. Acta, 6, p. 1113, (1923)
- (59) A.A. SPRYSKOV  
Sb. Statei Obshch. Khim. 2, p. 878-81(1953)
- (60) J.K. WEIL, R.G. BISTLINE, A.J. STIRTON  
J. Am. Oil. Chemist's Soc. 37, p. 679 (1960)
- (61) J. WAGNER  
Ber. 19, p. 1157 (1886)
- (62) S. COFFEY, D.A. W. FAIRVEATHER, D.E. HATHAWAY, F.H. SLINGER  
U.S. Patent 2,563,819, Chem. Abstr. 45, 9881, (1951)

## C O N C L U S I O N

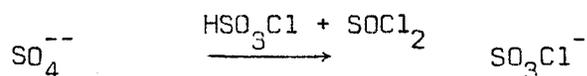
Ce travail, qui a fait en partie l'objet de deux contrats successifs (DGRST), concerne l'étude des propriétés sulfonantes des "complexes" organiques ou minéraux de  $\text{SO}_3$ . Ceux-ci sont en effet utilisés souvent de façon empirique dans les réactions de sulfonation qui mettent en jeu un transfert de  $\text{SO}_3$ . Nous avons donc déterminé les constantes de dissociation de tels complexes - mesure exacte de leur pouvoir sulfonant - selon l'équilibre :



afin d'établir une échelle  $p(\text{SO}_3)$ , cet outil devant permettre un choix logique de l'agent sulfonant suivant le problème à traiter.

Un tel but n'a pu être réalisé qu'après la mise au point d'une méthode de synthèse sûre d'un chlorosulfate pur, soluble, dissocié, très peu donneur de  $\text{SO}_3$ , et l'étude du comportement des chlorosulfates en solution dans le sulfolane. Nos résultats peuvent s'ordonner en trois rubriques :

1) La synthèse des chlorosulfates minéraux : elle se ramène finalement au schéma simple :



Ce résultat a été déduit de l'étude des mécanismes de chloruration de différents dérivés du soufre VI par  $\text{SOCl}_2$ . Ainsi, dans le chlorure de thionyle, les comportements de  $\text{MHSO}_4$ , de  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ou  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$ , enfin de  $\text{MHS}_2\text{O}_7$  montrent que l'attaque nucléophile par l'ion  $\text{Cl}^-$  (provenant de la dissociation de  $\text{SOCl}_2$ ) est d'autant plus facile que l'antagoniste possède soit un

point S - O - S, soit une charge partielle positive élevée sur l'atome de soufre (cette dernière étant estimée selon la méthode proposée par Sanderson).

L'hydrogénédisulfate  $\text{MHS}_2\text{O}_7$ , qui possède pourtant ces deux avantages, a cependant un caractère acide trop marqué entraînant la formation parallèle de chlorodisulfate. Nous avons donc été amenés à utiliser comme produits initiaux dans  $\text{SOCl}_2$  une solution de  $\text{M}_2\text{SO}_4$  (ou  $\text{MHSO}_4$ ) dans un excès de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . En effet, l'acide chlorosulfurique, dissociant, se comporte comme réactif (son action sur les bases  $\text{SO}_4^{--}$  ou  $\text{HSO}_4^-$  conduisant à  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ ) et atténue suffisamment le caractère acide de  $\text{MHS}_2\text{O}_7$  dans  $\text{SOCl}_2$  pour éviter la formation de chlorodisulfate.

2) Les études spectroscopique, conductimétrique et potentiométrique des chlorosulfates qui ont conduit à la détermination de leur constante de dissociation : nous avons à partir des spectres à l'état solide, établi une attribution originale pour les fréquences de vibration de l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ , de groupe de symétrie  $\text{C}_{3v}$ . Il apparaît que ces fréquences sont fonction du cation et que  $\text{P}(\text{A}_1)$ , produit des fréquences de vibration symétriques, est représentatif de l'état de "contraction" de cet ion. Dans le sulfolane, le glissement de fréquences observé pour  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  suggère que ce solvant est un complexant faible des cations.

A partir du traitement des données conductimétriques par l'équation Fuoss-Onsager-Skinner sur un large éventail de sels (dont les chlorosulfates et les chlorures correspondants) nous avons déterminé précisément les conductivités ioniques limites. Cette étude :

- met en évidence une solvatation très faible des anions et des cations en accord avec le caractère dipolaire aprotique du solvant et son fort encom-

brement stérique.

- permet le calcul des constantes de dissociation ionique de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HPyCl}$

Nous avons ensuite mesuré, grâce aux données potentiométriques faites à l'électrode d'argent indicatrice des ions  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $\text{Cl}^-$ , le pouvoir sulfonant des différents chlorosulfates, fonction du degré de dissociation ionique de  $\text{MSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{MCl}$

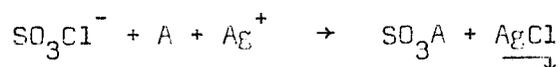
$$K_{\text{MSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3} \frac{K_{\text{MSO}_3\text{Cl}}^{\text{D}}}{K_{\text{MCl}}^{\text{D}}}$$

Nous montrons que  $\text{AgSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$  ne peuvent pas exister dans le sulfolane. Pour les chlorosulfates étudiés, les valeurs trouvées justifient leurs propriétés chimiques connues (réaction de transfert de  $\text{SO}_3$ , hydrolyse, décomposition thermique) et permettent, dans le cas de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ , de proposer une méthode de dosage de l'ion nitrosyle dans le sulfolane.

3) Les études potentiométriques ayant abouti à la détermination des constantes d'autres complexes de  $\text{SO}_3$  à l'aide des réactions chimiques :



et

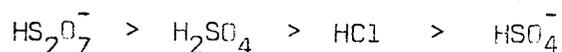


suivies potentiométriquement à l'électrode d'argent, nous avons calculé le pouvoir sulfonant des différents constituants des oléums sulfuriques

( $H_2S_2O_7$ ,  $HS_2O_7^-$ ,  $HS_3O_{10}^-$ ,  $S_3O_{10}^{--}$ ) . Nous avons appliqué les valeurs trouvées à la justification théorique du dosage des chlorures sulfuriques par  $Cl^-$ .

Le rapport des différents  $pK^{SO_3}$  trouvés sur une échelle de  $p(SO_3)$ :

- établit que les acides  $H^+$  et  $SO_3$  sont de force voisine dans nos conditions opératoires et permet donc de classer par acidité protonique croissante les accepteurs de  $SO_3$  :



- confirme que la stabilité de donneur est d'autant plus faible que le squelette O - S - O - S est plus long.

- suggère que les sulfonations seront thermodynamiquement plus efficaces en milieu acide.

- justifie l'évolution observée dans des sulfonations industrielles suivant l'utilisation d'agents de force différente (sulfonation de composés aromatiques, du naphthalène).

Dans le cas où l'accepteur est le dioxane, le tributylphosphate, le diméthylsulfoxyde, la diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane ou la pyridine, les constantes  $K^{SO_3}_{SO_3A}$  trouvées permettent un classement relatif de la basicité de ces solvants. La corrélation linéaire  $pK^{SO_3}_{SO_3A} = f(\text{nombre donneur})$  confirme le classement proposé par Gutmann et montre que  $SO_3$  est un acide de Lewis bien adapté à la mesure du nombre donneur, bien que son caractère oxydant puisse limiter dans quelques cas son emploi. Par ailleurs, le large éventail des valeurs des constantes de dissociation des complexes 1/1  $SO_3$  - solvant organique a permis la réalisation des dosages de mélanges de solvant dans le sulfolane.

Ainsi le sulfolane, de caractère faiblement basique et peu solvatant, constitue un excellent milieu pour l'étude et la réalisation de sulfonations. Par contre, l'utilisation de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  apparaît être plus approprié pour une étude générale des nombres donneurs des solvants, son propre nombre donneur (2,8) étant nettement inférieur à celui du sulfolane (14,8) .

ANNEXE EXPERIMENTALE

I - TABLEAUX DE DOSAGE

II - PURIFICATION ET SYNTHÈSE DES PRODUITS UTILISÉS

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

IV - DONNÉES CONDUCTIMÉTRIQUES.

I - TABLEAUX DE DOSAGE

1)  $\text{NaHSO}_4 + \text{SOCl}_2$

Essai	$\text{H}^+$	$\text{NO}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{S}^{\text{VI}}$
1	27,95	6,82	6,81	7,02
2	27,30	6,90	6,86	6,82
Théorique	27,48	6,87	6,87	6,87

- TABLEAU 1' -

2)  $\text{NaHSO}_4 + \text{SOCl}_2$

\* Etude du facteur temps

Essai	T°C	Durée	$\text{S}^{\text{VI}}$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}^+$
5	35-40	18 h	-	3,02	-
6	35-40	30 h	-	3,13	-
2	35-40	48 h	7,81	3,31	11,08
7	60	60 h	8,22	3,26	11,27
8	60	130 h	8,66	0,85	9,50
Théorique (1g de $\text{NaSO}_3\text{Cl}$ )	-	-	7,23	7,23	14,46

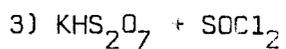
- TABLEAU 2' -

\* Etude du facteur température : tous les résultats sont ramenés à  $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ S}^{\text{VI}}$ , quantité présente dans 1 g de  $\text{NaHSO}_4$ .

Essai	T°C	$\text{S}^{\text{VI}}$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}^+$
1	20	8,33	0,09	8,41
2	35-40	8,33	3,53	11,81
3	45	8,33	4,19	12,29
4	55	8,33	6,68	15,21
Théorie (1g $\text{NaHSO}_4$ )	-	8,33	8,33	16,66

- TABLEAU 3' -





\* phase solide

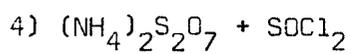
DUREE	$\text{S}^{\text{VI}}$	$\text{Cl}^-$	K	$\text{H}^+$		$\text{KSO}_3\text{Cl}$	$\text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$	$\text{HSO}_3\text{Cl}$
A': 1h1/2	8,24	1,29	5,08	12,90	3,58	1,29	0	0
B': 6 h	7,30	4,71	5,76	13,68	1,05	2,12	1,54	0
C': 12h	7,02	5,98	5,92	14,00	0	4,96	1,02	0
D': 24h	6,70	5,83	5,71	13,78	0	4,84	0,87	0,13

- TABLEAU 5' -

\* phase liquide

1,000 g	$\text{Cl}^-$	$\text{S}^{\text{VI}}$	$\text{H}^+$	K
A'	3,11	8,18	15,25	3,27
D'	5,57	8,53	19,69	2,95

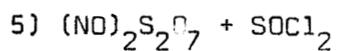
- TABLEAU 6' -



ESSAI	$\text{S}^{\text{VI}}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}^+$
1	8,06	7,98	5,39	13,33
2	7,88	7,71	5,57	13,58
3	7,91	7,86	6,41	14,32
4	7,53	7,45	7,47	14,85

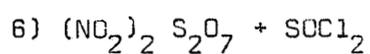


- TABLEAU 7' -



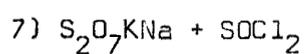
1,000 g	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>VI</sup>	NO <sup>+</sup>
1	27,30	6,84	7,12	6,90
2	27,30	6,74	6,91	6,76
théorique	27,52	6,88	6,88	6,88

- TABLEAU 8' -



ESSAI	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	S <sup>VI</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	S/Cl
1	4,07	8,32	4,15	24,72	2,00
2	4,09	8,36	4,09	24,83	2,02
théorique	4,14	8,28	4,14	24,84	2,00

- TABLEAU 9' -



1,000 g	S <sup>VI</sup>	Na	K	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
1	6,88	3,41	3,50	6,94	13,62
2	6,79	3,38	3,45	6,89	13,50

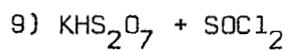
- TABLEAU 11' -





1,000 g	S <sup>VI</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	NO <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
1	6,78	6,38	18,32	2,47	3,82
2	6,90	6,27	18,75	2,57	3,58
3	7,04	6,11	18,25	2,10	3,93

- T A B L E A U 12' -



Bilans généraux sur 10 moles de  $KHS_2O_7$  réagissant avec  $SOCl_2$  après une heure trente minutes (cas A') ou 24 heures (cas D') de réaction.

A':	{	5,66 moles $KHS_2O_7$	D':	{	4,31 moles $K(SO_3)_2Cl$
		2,58 moles $K(SO_3)_2Cl$			5,73 moles $KSO_3Cl$
		1,56 moles $KSO_3Cl$			5,66 moles $HSO_3Cl$
		1,43 moles $HSO_3Cl$			

- T A B L E A U 13' -



10)  $MHSO_4 + SOCl_2$  dans  $HSO_3Cl$  . (M = Na, K,  $NH_4$ )

Les résultats analytiques sont ramenés à la masse d'une millimole théorique soit 138,5 mg. pour  $NaSO_3Cl$  , 154,5 mg. pour  $KSO_3Cl$ , 133,5 mg. pour  $NH_4SO_3Cl$

	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>VI</sup>	Bilan masse d'après Cl <sup>-</sup>
Théorique	2,00	1,00	1,00	-
$NaSO_3Cl$	1,99	0,99	0,99	137
	2,00	0,99	0,99	137,1
$KSO_3Cl$	2,00	0,99	1,00	153,0
	1,99	0,99	1,00	153,0
$NH_4SO_3Cl$	1,98	0,98	1,00	130,8
	1,98	0,99	1,00	132,8

- T A B L E A U 14' -

11)  $M_2S_2O_7 + SOCl_2$  dans  $HSO_3Cl$  (M = Na, K, )

	Cl <sup>-</sup>	S <sup>VI</sup>	H <sup>+</sup>	M	Bilan masse d'après Cl
Théorique	1	1	2	1	-
$NaSO_3Cl$	0,98	1,01	2,00	0,99	135,7
	0,99	1,00	1,99	1,00	137
$KSO_3Cl$	0,99	1,00	2,00	0,99	153,0
	0,99	1,00	2,00	0,99	153,0

- T A B L E A U 15' -



12)  $H_2SO_4 + SOCl_2 + HSO_3Cl$  (M = Na, Li)

	$Cl^-$	$H^+$	$S^{VI}$	M	Bilan masse d'après $Cl^-$
Théorique	1	2	1	1	-
$NaSO_3Cl$	0,99	2,00	1,00	0,99	137,1
	0,99	2,00	1,00	0,99	137,1
$LiSO_3Cl$	0,98	2,00	1,01	1,01	123,7
	1,00	2,00	1,00	1,00	122,5

- TABLEAU 16' -

13) dosages dans le sulfolane du mélange  $S_2O_6Cl^-$ ,  $SO_3Cl^-$ ,  $HS_2O_7^-$

$S_2O_6Cl^-$		$S_2O_7H^-$		$SO_3Cl^-$	
mis	trouvé	mis	trouvé	mis	trouvé
0,082	0,080	0,434	0,437	0,108	0,111
0,190	0,185	0,312	0,320	0,214	0,217

- TABLEAU 17' -



## II - PURIFICATION ET SYNTHÈSE DES PRODUITS UTILISÉS

### 1) LES PURIFICATIONS

#### a) Les solvants

\* Les impuretés contenues dans le chlorure de thionyle sont éliminées par réaction avec la triphényl phosphite  $(C_6H_5O)_3P$  (1). Deux rectifications successives à pression atmosphérique sont nécessaires pour la récupération du solvant ( $E_B = 76^\circ C$ ). Le produit obtenu est légèrement jaune.

\* Le sulfolane est un produit Merck. Le solvant est mis à reflux pendant 18 heures environ, puis distillé sous pression réduite et placé sur carbone actif à  $40^\circ C$ . Après filtration, le solvant est rectifié une seconde fois sous pression réduite. Sa teneur en eau est alors de 15 à 30 ppm. Les dernières traces d'eau sont éliminées par passage sur une colonne remplie d'alumine neutre adaptée directement sur la cellule de mesure. Le solvant ainsi obtenu a une conductivité inférieure à  $10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$  et sa teneur en eau est inférieure à 10 ppm (méthode de Karl Fischer).

\* La pyridine, le dioxanne, la diméthylformamide, le tétrahydrofurane et le tributylphosphate sont rectifiés avant emploi et conservés soit sur tamis moléculaire  $4 \overset{\circ}{A}$ , soit sur alumine neutre ou basique.

#### b) Les produits solides commerciaux.

Ce sont des produits Merck. Afin d'éviter la contamination du milieu réactionnel par l'humidité, les réactifs utilisés, qui sont pour la

plupart déliquescents, sont maintenus plusieurs jours sous pression réduite (0,1 torr) en présence d'anhydride phosphorique et sous une température variable (200°C pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 130°C pour  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , 80°C pour  $\text{AgClO}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ . Dans le cas des hydrogénosulfates alcalins, utilisés pour la synthèse des chlorosulfates correspondants (chapitre I), la granulométrie du solide a pu être améliorée par brassage de ces produits dans  $\text{SO}_2$  liquide à - 20°C, l'anhydride sulfureux étant ensuite évaporé par simple réchauffement à température ordinaire.

## 2) LES SYNTHÈSES

a) l'acide sulfurique 100% est préparé par addition d'oléum (suivie par conductimétrie) à de l'acide sulfurique R.P. Prolabo . L'acide disulfurique est synthétisé par addition de  $\text{SO}_3$  pur à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%

b) les hydrogénosulfates

\*  $\text{NOHSO}_4$  est obtenu par oxydation de l'anhydride sulfureux (2)



dans l'acide acétique à - 15°C. Au bout de quelques heures, la précipitation de  $\text{NOHSO}_4$  est complète et le produit, isolé après filtration est lavé successivement à l'acide acétique, puis  $\text{CCl}_4$ .

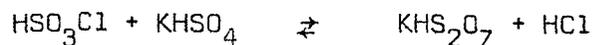
\*  $\text{HPyHSO}_4$  est obtenu par la réaction acide-base



réalisée dans l'éther où l'hydrogénosulfate précipite.

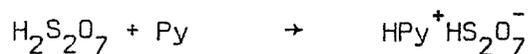
c) les hydrogénodisulfates

\*  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  résulte de la réaction



L'hydrogénosulfate est additionné progressivement. L'élimination sous vide de HCl déplace l'équilibre vers la droite.  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  précipite partiellement. Le solide obtenu, après filtration, est lavé à  $\text{SO}_2$ .

\* La réaction acide-base



conduit, dans le nitrométhane, à la préparation de l'hydrogénodisulfate de pyridinium insoluble.

d) les disulfates

\*  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  est préparé par chauffage de l'hydrogénodisulfate d'ammonium durant 24 heures à  $250^\circ\text{C}$ .

\* le disulfate de nitrosyle est obtenu par action de  $\text{SO}_2$  sur  $\text{N}_2\text{O}_4$  à température ambiante en ampoule scellée (3)

\* l'addition de  $\text{SO}_3$  à une solution de  $\text{N}_2\text{O}_5$  dans le nitrométhane (4) conduit au disulfate de nitryle.

\*  $\text{KNOS}_2\text{O}_7$  s'obtient par passage de  $\text{NOCl}$  dilué dans de l'azote sec à travers un lit fixe d'hydrogénodisulfate de potassium durant 24 heures à  $60^\circ\text{C}$ . On suit par pesée l'avancement de la réaction

\*  $\text{KNaS}_2\text{O}_7$  résulte de l'action de  $\text{NaCl}$  sur l'hydrogénodisulfate de potassium à  $125^\circ\text{C}$ .

La perte de poids est suivie par thermogravimétrie.

e) les perchlorates

\* l'addition progressive de  $N_2O_3$  dans  $HClO_4$  concentré par ébullition jusqu'à apparition de fumées blanches, conduit à l'obtention de  $NOClO_4$

\*  $HPyClO_4$  est obtenu par précipitation à partir de la réaction acide-base



réalisée dans l'acide acétique comme solvant.

f) les chlorodisulfates

$NH_4(SO_3)_2Cl$  et  $K(SO_3)_2Cl$  sont préparés par action de  $SO_3$  sur les chlorures correspondants en proportions stoechiométriques dans  $SO_2$  liquide (5)

g) le trisulfate

Le trisulfate de potassium a été préparé par précipitation dans  $SO_2$  liquide à  $-20^\circ C$ , à partir de  $KBr$  et  $SO_3$  suivant la réaction (6)



h) les thiocyanosulfates

$KSO_3SCN$  et  $NH_4SO_3SCN$  ont été obtenus suivant la méthode préconisée par Noël (7), par addition progressive d'une solution de  $SO_3$  dans  $SO_2$  dans une solution de thiocyanate dans  $SO_2$  à  $-25^\circ C$ . Les produits recherchés sont isolés par filtration.

i) les chlorosulfates

$\text{HPySO}_3\text{Cl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsSO}_3\text{Cl}$  sont isolés par précipitation dans le nitrométhane où ont été introduits, en quantités stoechiométriques, chlorures et acide chlorosulfurique. Les produits recherchés ne précipitent qu'après évaporation sous vide du solvant à température ordinaire.

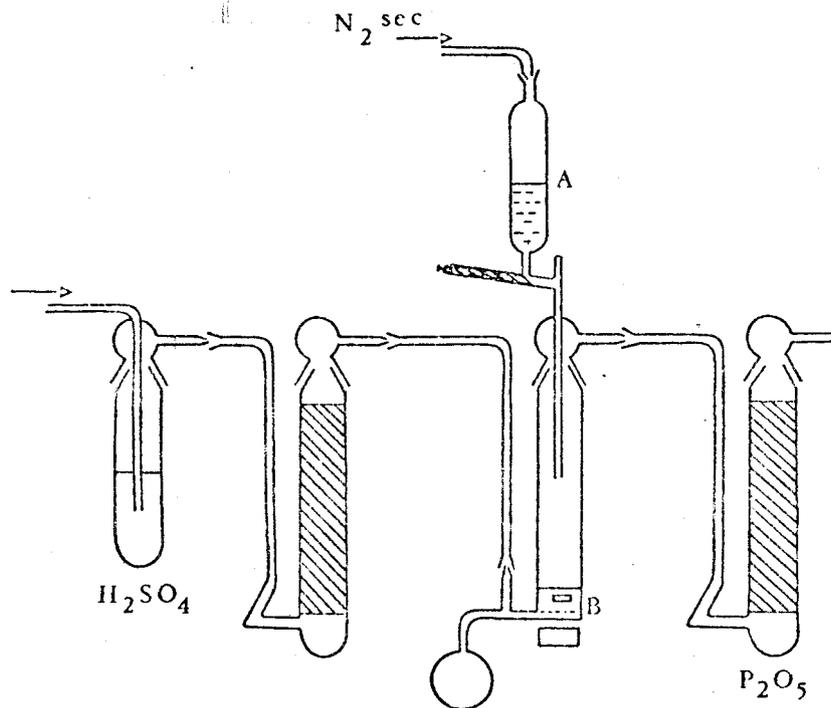
La synthèse de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Cl}$  (8) est effectuée à partir de chlorure de sulfuryle et de sulfite de méthyle à  $0^\circ\text{C}$ . La réaction est rendue quantitative par élévation de température jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ . Le chlorosulfate est ensuite récupéré par rectification sous vide léger (19 mm Hg) à  $58^\circ\text{C}$ .

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

1) APPAREILLAGE POUR LA SYNTHÈSE DES CHLOROSULFATES (Chap. 1)

Cet appareil (fig. a), employé pour les réactions solide-liquide et liquide-liquide est constitué d'une pastille frittée soudée dans un réacteur vertical. Grâce au fond plat situé à 1 cm sous la pastille, l'agitation magnétique est possible. Une pression d'azote sec empêche l'écoulement du liquide en B. Inversement, l'arrêt du gaz vecteur permet une filtration aisée dans le ballon latéral. Une jaquette thermostatée soit à l'aide d'un cryostat (circulation de méthanol), soit à l'aide d'un four permettent un large éventail de températures possibles dans le réacteur à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Cet appareil peut enfin être surmonté soit d'une vis hélicoïdale en

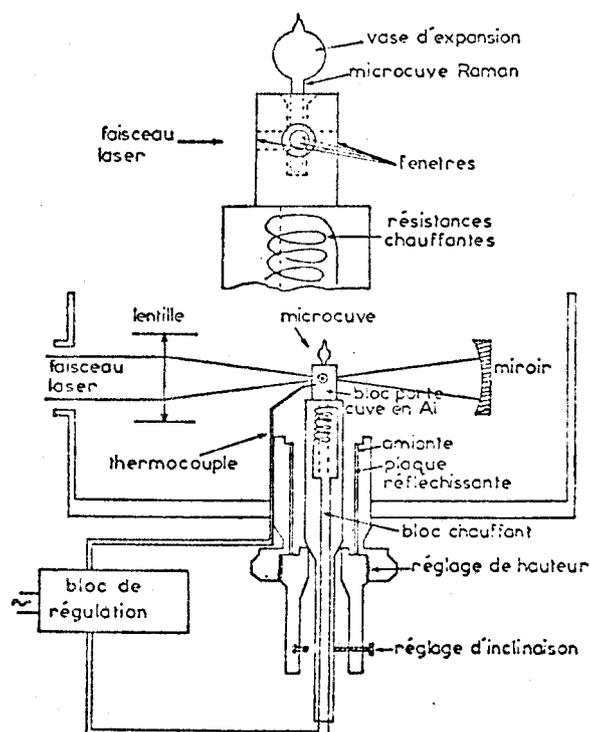


- Fig. a -

pyrex pour l'introduction progressive d'un solide (A), soit d'une burette graduée thermostatée pour l'addition d'un liquide.

## 2) APPAREILLAGE SPECIAL DE DIFFUSION RAMAN D'UN SEL FONDU (Chap. II)

La platine utilisée a été réalisée à partir d'une platine CODERG dont le porte échantillon a été modifié. Celui-ci est constitué (fig. b)



- Fig. b -



- d'une résistance chauffante noyée dans un bloc d'aluminium
- d'une microcuve Raman en verre Pyrex de diamètre 4 mm, de contenance 60  $\mu$ l, surmontée d'un vase d'expansion et placée dans ce bloc.
- d'un système de régulation par thermocouple.

### 3) TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES (chap. II et III)

Les courbes voltampérométriques sont réalisées à l'aide d'un ensemble Tacussel comprenant un potentiostat PRT 20-2-X, un correcteur de chute ohmique C.D.C.O, un pilote GSTP<sub>3</sub>, un millivoltmètre et un enregistreur XY Luxytrace.

Les mesures potentiométriques ont été faites avec un millivoltmètre Tacussel ISIS 4 000 suivi d'un enregistreur permettant d'apprécier la stabilité des potentiels.

L'électrode de référence est constituée par la demi-pile Ag/AgClO<sub>4</sub> N/10. Un pont rempli d'une solution de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NC10<sub>4</sub> N/10 la relie à la cellule de mesure. Le potentiel de cette électrode très stable est néanmoins contrôlé après chaque expérience en mesurant le potentiel de demi-vague d'une solution de ferrocène dans le sulfolane, pris comme origine des potentiels.

Les solutions étudiées ont généralement une concentration voisine de 10<sup>-2</sup> M. Le réactif est ajouté à l'aide d'une microburette Gilmont (0,2 cc ou 2 cc).

4) TECHNIQUE ANALYTIQUE : Mise au point d'un dosage S<sup>VI</sup>. S<sup>IV</sup>, N<sup>III</sup>

Un tel dosage a du être mis au point lors de la synthèse de  $\text{SO}_3\text{NOCl}$  à partir de l'hydrogénosulfate de nitrosyle et du chlorure de thionyle.

Afin d'éviter l'oxydation de traces de soufre IV éventuelles par le nitrite en milieu acide, le solide est hydrolysé dans une solution ammoniacale de  $\text{BaCl}_2$ . Après précipitation de  $\text{BaSO}_4$  et  $\text{BaSO}_3$ , on porte la solution à ébullition afin de grossir les grains et de favoriser la solubilisation du nitrite. Le précipité, recueilli, est entraîné dans de l'eau additionnée d'une solution de formol à 40%. Le passage en milieu acide ( $\text{pH} = 1$ ) dissout le sulfite qui passe à l'état de combinaison bisulfitique. Le sulfate est alors déterminé par gravimétrie. La quantité de sulfite est obtenue par différence. L'erreur est environ de 1%.

c : mole/l

$\Lambda : \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ m}^{-1}$

KSO <sub>3</sub> Cl		CsSO <sub>3</sub> Cl		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> PCl	
10 <sup>4</sup> c	$\Lambda$	10 <sup>4</sup> c	$\Lambda$	10 <sup>4</sup> c	$\Lambda$
6,502	10,078	23,524	10,010	16,884	11,725
15,471	9,891	24,864	9,985	18,459	11,689
18,347	9,829	26,303	9,964	20,135	11,655
28,994	9,879	27,687	9,939	27,011	11,539
34,286	9,811	30,596	9,896	33,932	11,441
47,716	9,473	40,655	9,705	44,352	11,328
50,226	9,454	56,996	9,620	51,021	11,268
55,588	9,384	59,794	9,588	56,036	11,229
58,154	9,367	62,576	9,554	61,217	11,175
63,245	9,321	68,191	9,501	71,477	11,096
73,275	9,237	73,462	9,459	76,556	11,063
77,121	9,204	76,171	9,438	81,988	11,020
80,937	9,179	78,864	9,420	87,190	10,985

LiSO <sub>3</sub> Cl		NOClO <sub>4</sub>		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr	
10 <sup>4</sup> c	$\Lambda$	10 <sup>4</sup> c	$\Lambda$	10 <sup>4</sup> c	$\Lambda$
5,248	10,017	26,886	11,072	20,348	12,092
12,971	9,568	47,140	10,792	44,034	11,691
24,833	9,632	49,725	10,754	46,809	11,655
26,898	9,080	57,266	10,686	49,668	11,611
28,954	9,008	67,952	10,591	52,804	11,572
31,002	8,964	73,163	10,550	55,436	11,517
40,927	8,696	83,493	10,458	58,247	11,494
42,832	8,649	48,612	10,393	71,134	11,325
46,053	8,598			75,358	11,295
49,253	8,527			79,454	11,252
52,432	8,473			87,819	11,179



III - DONNEES CONDUCTIMETRIQUES

c : mole/l

$\Lambda$ :  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ m}^{-1}$

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NC1O}_4$		$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$		HPyHSO <sub>4</sub>	
$10^4 \text{ c}$	$\Lambda$	$10^4 \text{ c}$	$\Lambda$	$10^4 \text{ c}$	$\Lambda$
6,697	10,309	17,741	7,397	7,239	7,450
15,207	10,115	18,890	7,388	8,926	7,296
24,274	9,940	24,114	7,317	10,611	7,126
26,756	9,874	26,710	7,289	12,404	6,878
33,774	9,810	29,214	7,265	15,978	6,489
36,118	9,775	31,869	7,227	19,648	6,179
40,685	9,719	34,433	7,205	23,192	5,906
48,839	9,624	36,986	7,179	29,029	5,550
52,443	9,603	39,608	7,152	36,568	5,175
55,936	9,566	42,139	7,138	44,147	4,887
66,250	9,460	50,061	7,059	51,764	4,625
72,914	9,405	54,178	7,029	61,214	4,380
76,484	9,362	56,113	7,013	73,057	4,123
86,325	9,281	61,869	7,002	84,526	3,928

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSO}_3\text{Cl}$		$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsSO}_3\text{Cl}$		AgClO <sub>4</sub>	
$10^4 \text{ c}$	$\Lambda$	$10^4 \text{ c}$	$\Lambda$	$10^4 \text{ c}$	$\Lambda$
9,703	10,090	17,013	8,025	31,488	10,656
13,436	10,017	27,949	8,849	36,727	10,502
24,928	9,877	31,142	8,820	44,518	10,478
27,527	9,808	34,182	8,793	54,900	10,373
34,785	9,750	44,043	8,660	57,522	10,328
37,241	9,726	47,028	8,634	59,961	10,300
45,868	9,654	53,230	8,563	62,554	10,283
53,288	9,591	56,443	8,537	69,996	10,227
60,678	9,538	59,509	8,512	73,671	10,183
67,866	9,475	71,639	8,424	77,316	10,165
82,649	9,387	82,145	8,352	84,674	10,104
87,065	9,323	86,634	8,329	88,385	10,068



- (1) L. FRIEDMANN, W.P. WETTER  
J. Chem. Soc. (A) 1, p. 36 (1967)
- (2) ANGUS, LOCKIE  
Pr. Roy. Soc. A 149, p. 328 (1935)
- (3) C.H. JONES, W.J. PRICE, H. W. WEBB  
J. Chem. Soc. p. 312, (1929)
- (4) D.R. GODDARD , E.D. HUGHES, C.K. INGOLD  
J. Chem. Soc. p. 2559 , (1950)
- (5) G.H. WEINREICH  
Bull. Soc. Chim. Fr. p. 2820, (1963)
- (6) M. FIORETTI, U. CROATTO  
Gazz. Acad. Ital. 70, p. 850, (1940)
- (7) S.NOEL  
Thèse Université Sciences et Techniques Lille (1970)
- (8) S.P. NARULA  
Communication personnelle - Résultats non publiés.

VALEURS DES CONSTANTES ETABLIES ET UTILISEES DANS CE MEMOIRE

Constantes de sulfonation K		Produit de solubilité pK <sub>s</sub>		
$K = \frac{(\text{SO}_3^-) (\text{X})}{(\text{SO}_3\text{X})}$		AgCl : 18,4 (chap. II réf. 49)		
		AgSCN : 14,8		
pK <sub>s</sub>		Constantes de dissociation K <sub>D</sub>		
		$K_{AB}^D = \frac{(\text{A}^+) (\text{B}^-)}{(\text{AB})}$		
		pK <sup>D</sup> référence		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NSO <sub>3</sub> Cl	14,3	NOCl	11,5	
HSO <sub>3</sub> Cl	4,6	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,8	Chap.II.réf.46
LiSO <sub>3</sub> Cl	15,2	HPyCl	4,3	
NO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Cl	2,8	LiCl	1,1	Chap.II réf.32
HPySO <sub>3</sub> Cl	10	LiSO <sub>3</sub> Cl	2,0	
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Cl	6,6	Ag(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	- 0,1	
SO <sub>3</sub> SCN <sup>-</sup>	11,5	HPyHSO <sub>4</sub>	2,6	
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,6			
HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	9,8			
S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>--</sup>	16,7			
HS <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>-</sup>	1,25			
S <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>--</sup>	8,25			
SO <sub>3</sub> , dioxanne	2,6			
SO <sub>3</sub> , T.B.P	4,7			
SO <sub>3</sub> , T.H. F	5,6			
SO <sub>3</sub> , D.M.F	9			
SO <sub>3</sub> , D.M.S.O	9,7			
		Constantes d'acidité : pK <sup>H+</sup>		
		HC1O <sub>4</sub>	4	Chap.II réf.46
		HSO <sub>3</sub> Cl	4,4	Chap.II réf.46
		H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5,2	Chap.II réf.46
		HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	11	Chap.II réf.46
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,9	
		HCl	14,5	Chap.II réf.49
		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	≠ 17,9	

COUPLES ELECTROCHIMIQUES UTILISES ET ETUDIES DANS CE MEMOIRE

			E(mV) /Fc.Fc <sup>+</sup>	Référence
Ag	↔	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 373	Chap.III(39)
Ag + Cl <sup>-</sup>	↔	AgCl + e <sup>-</sup> ↓	- 735	Chap.III(39)
Ag + 2SCN <sup>-</sup>	↔	Ag(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup>	- 520	
Ag + Ag(SCN <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	↔	2AgSCN + e <sup>-</sup> ↓	- 510	
Ag + SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	↔	AgCl + SO <sub>3</sub> + e <sup>-</sup> ↓	+ 123	Chap.III(39)
Ag + SO <sub>3</sub> SCN <sup>-</sup>	↔	AgSCN + SO <sub>3</sub> + e <sup>-</sup> ↓	+ 175	
Ag + NOCl	↔	AgCl + NO <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ↓	- 43	
Ag + HSO <sub>3</sub> Cl + ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	↔	AgCl + SO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> + e <sup>-</sup> ↓	+ 177	
Ag + CH <sub>3</sub> Cl + SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	↔	AgCl + CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Cl + e <sup>-</sup> ↓	- 270	
Ag + S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	↔	AgCl + S <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>3-</sup> + e <sup>-</sup> ↓	- 372	
Ag + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	↔	AgCl + 2 HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ↓	- 352	
Ag + HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> + SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	↔	AgCl + HS <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ↓	+ 19	
Ag + SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> + base	↔	AgCl + SO <sub>3</sub> , base + e <sup>-</sup> ↓		
		base = dioxanne	- 33	
		base = T.B.P	- 156	
		base = T.H.F	- 212	
		base = D.M.F	- 418	
		base = D.M.S.O	- 460	