

50376  
1979  
38

N° d'ordre : 456

50376  
1979  
38

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

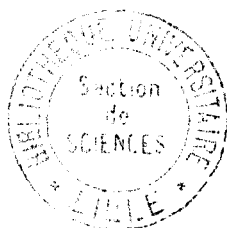
pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Michel DRACHE

**DÉRIVÉS DES ACIDES DE LEWIS  
SYNTHÈSES, ÉTUDES STRUCTURALE ET CHIMIQUE D'UNE NOUVELLE FAMILLE  
DE COMPOSÉS : LES TÉTRACHLOROSULFATOMÉTALLATES M'M [SO<sub>3</sub>Cl]<sub>4</sub>**



Soutenue le 22 mai 1979 devant la commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	J.L. BERNARD	Président et Rapporteur
	J. HEUBEL D. THOMAS	Rapporteurs
	M. DELHAYE M. LUCQUIN B.VANDORPE	Examineurs

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSin, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M<sup>lle</sup> SPIK Geneviève  
M. STERBOUL François  
M. TAILLIEZ Roger  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. WALLART Francis  
M<sup>me</sup> ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie  
Informatique  
Biologie  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Chimie  
Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Malgré ses nombreuses activités, il s'est intéressé à tous mes problèmes et ses conseils éclairés m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

Je suis sincèrement reconnaissant à Monsieur le Professeur BERNARD de l'Université de Besançon d'avoir bien voulu être mon parrain auprès du C.N.R.S. Il a suivi avec intérêt la progression de mes recherches et m'a fait le plaisir d'accepter de juger ce mémoire.

Monsieur le Professeur THOMAS m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

Une partie de ce travail a pu être réalisée grâce à l'utilisation des instruments du service de Monsieur le Professeur DELHAYE. Je le remercie d'avoir toujours encouragé une telle collaboration.

Que Monsieur le Professeur LUCQUIN qui a accepté de se joindre au Jury trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Durant 5 années, ce travail a été conduit en association étroite avec le laboratoire de Chimie Minérale et Méthodologie Analytique. Je remercie bien sincèrement Monsieur le Professeur VANDORPE pour l'aide qu'il m'a prodiguée et le temps précieux qu'il m'a alors consacré.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il m'a apportée.

Que mes camarades de laboratoire trouvent mention ici du plaisir que j'ai eu à travailler avec eux, en particulier G. MAIRESSE dont la collaboration a été précieuse en radiocristallographie et Mme M.C. DHAMELINCOURT (du laboratoire de Monsieur DELHAYE) qui a contribué à la partie du travail concernant la spectrométrie Raman.

Parmi le personnel technique, je n'aurai garde d'oublier Madame COQUEMAN, qui a participé à l'exécution des nombreux dosages et Mmes DHELLEMMES, GORREX et SAINLEGER qui ont réalisé la mise en forme du présent mémoire.

A mon Maître

A mes Parents

A ma Femme

A mon Fils



# TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I - LA REACTION DE $SO_3$ SUR LES TETRACHLOROMETALLATES SYNTHESES DES TETRACHLOROSULFATOMETALLATES	
I - INTRODUCTION.....	4
II - LES REACTIFS DE DEPART .....	5
A - Le trichlorure d'aluminium .....	5
B - Le trichlorure de gallium .....	5
C - Les tétrachlorométallates $M'MCl_4$ .....	7
III- REACTIONS DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE AVEC LES TETRACHLOROMETALLA- TES .....	10
A - Mode opératoire .....	11
B - Résultats .....	12
IV - REACTIONS DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE AVEC LES TETRACHLOROBORA- TES .....	28
V - CONCLUSION .....	28
CHAPITRE II - CARACTERISATION DES TETRACHLOROSULFATOMETALLATES	
I - INTRODUCTION .....	29
II - CHLOROSULFATES DE METAUX IIIIB .....	30
III- DIFFRACTION X SUR POUDRE .....	32

A - Sels de Bore .....	32
B - Sels d'aluminium .....	34
C - Sels de gallium .....	34
IV - ETUDE PAR SPECTROMETRIES DE VIBRATION .....	36
A - Introduction .....	36
B - Etude théorique .....	37
C - Spectres infra-rouge de $M'M(SO_3Cl)_4$ .....	41
D - Spectres Raman des composés $M'B(SO_3Cl)_4$ .....	45

### CHAPITRE III - LE TETRACHLOROSULFATOBORATE DE POTASSIUM

#### $KB(SO_3Cl)_4$ - DISSOCIATION IONIQUE ET STRUCTURE CRISTALLINE

I -- DISSOCIATION DE $KB(SO_3Cl)_4$ DANS $SO_2$ LIQUIDE .....	53
A - Rappels théoriques .....	53
B - Résultats .....	57
II - STRUCTURE CRISTALLINE DE $KB(SO_3Cl)_4$ .....	61
A - Introduction .....	61
B - Partie expérimentale .....	61
C - Description de la structure .....	66
D - Conclusion : .....	75
III- CONCLUSION SUR L'ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES $M'M(SO_3Cl)_4$ .....	76

### CHAPITRE IV - CARACTERES CHIMIQUES DES TETRACHLOROSULFATOMETAL- LATES $M'M(SO_3Cl)_4$

I - THERMOLYSES DE $M(SO_3Cl)_3$ et $M'M(SO_3Cl)_4$ .....	78
A - Chlorosulfates $M(SO_3Cl)_3$ .....	78
B - Tétrachlorosulfatométallates $M'M(SO_3Cl)_4$ .....	84
C - Conclusion .....	96



II - REACTIVITE DE $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ .....	99
A - Hydrolyse ménagée .....	99
B - Action de $\text{H}_2\text{SO}_4$ sur les tétrachloroaluminates $\text{M}'\text{AlCl}_4$ ..	104
C - Action du nitrate de sodium.....	107
D - Action du nitrite de sodium .....	111
E - Action du fluorure de sodium .....	117
F - Interprétation des réactions avec l'aide de la théorie de Sanderson .....	119
 Résumé et Conclusions .....	 125

Bibliographie

Annexe

**-INTRODUCTION-**

## - INTRODUCTION -

Dans le cadre des études menées au laboratoire sur les dérivés des acides de Lewis  $\text{SO}_3$  et  $\text{MCl}_3$  (avec M : élément IIIB) en particulier dans leurs réactions avec des bases, telles les chlorures, il nous a semblé intéressant d'examiner la réaction de l'un de ces acides :  $\text{SO}_3$ , sur des complexes chlorures de l'autre, les deux étant ainsi en position concurrentielle.

Il n'existe aucune donnée bibliographique sur des espèces de type  $\text{M}'\text{MCl}_4(\text{SO}_3)_x$  (M' : métal alcalin) et seulement quelques composés d'addition entre les acides eux-mêmes sont signalés :  $\text{AlCl}_3, 1\text{SO}_3$  et  $\text{AlCl}_3, 2\text{SO}_3$  (66a),  $\text{AlCl}_3, 3\text{SO}_3$  (63a),  $\text{BCl}_3, 2\text{SO}_3$  (41a).

Compte tenu du fait qu'il existe, en dehors du francium 5 métaux alcalins et que nous avons examiné le cas de 3 éléments IIIB : B, Al, Ga, une étude complète de l'ensemble des cas, même limitée aux combinaisons  $\text{M}'\text{MCl}_4(\text{SO}_3)_4$  que nous appelons tout au long de ce travail tétrachlorosulfatométallates, s'est révélée d'emblée trop vaste pour être menée à bien.

C'est pourquoi nous en avons examiné seulement un certain nombre en examinant à fond l'un d'entre eux, celui où  $M' = K$  et  $M = B$  que nous pensons, compte tenu de nombreuses analogies, être représentatif de l'ensemble. Ce n'est qu'une présomption (qui semble justifiée) mais qui a l'avantage d'ouvrir un large domaine d'études ultérieures.

Le présent mémoire est divisé en 4 chapitres.

Le premier chapitre, après avoir donné quelques indications sommaires sur la préparation des réactifs de départ et développé une méthode générale de synthèse des tétrachlorométallates, s'intéresse à la réaction de ces derniers avec  $SO_3$  utilisant à la fois les méthodes analytiques et conductimétriques. Ne se préoccupant pas des réactions intermédiaires, il vise essentiellement à la caractérisation des tétrachlorosulfatométallates.

Dans le deuxième chapitre, les clichés X originaux et caractéristiques des tétrachlorosulfatométallates cristallisés sont donnés. Il en est de même de celui de  $Ga(SO_3Cl)_3$ .

La spectroscopie moléculaire, appliquée à un certain nombre de cas, montre dans tous les chlorosulfatométallates étudiés l'existence de groupements  $SO_3Cl$  déformés et l'absence de ponts S-O-S donc de groupements chloro disulfates. Par contre la tétracoordination de l'élément central ne peut être que soupçonnée.

Le troisième chapitre est consacré à un travail plus poussé concernant le tétrachlorosulfatoborate de potassium. Une étude conductimétrique révèle sa dissociation, en solvant, en deux ions. La détermination complète de sa structure cristalline met cette fois-ci bien en évidence la tétracoordination du bore tout en fixant la position des groupements  $SO_3Cl$  autour de l'atome central et celle des cations.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de quelques réactions à la fois des chlorosulfates de métaux IIIB et de quelques tétrachlorosulfatométallates.

Là encore seuls quelques cas ont pu être étudiés à fond. L'étude thermique met nettement en évidence la dissociation primaire de  $Ga(SO_3Cl)_3$  en  $GaCl_3$  et  $SO_3$  et aussi de  $M'Al(SO_3Cl)_4$  ou  $M'B(SO_3Cl)_4$  en  $SO_3$  et  $M'MCl_4$ .

Sont examinées enfin les réactions avec les bases plus spécialement les donneurs de  $O^{2-}$  et de  $F^-$ .

Le mémoire se termine sur un essai de synthèse des résultats à la lumière de la théorie de Sanderson.



LA REACTION DE  $\text{SO}_3$  SUR LES TETRACHLOROMETALLATES  
SYNTHESE DES TETRACHLOROSULFATOMETALLATES



# - CHAPITRE I -

## LA REACTION DE $\text{SO}_3$ SUR LES TETRACHLOROMETALLATES SYNTHESE DES TETRACHLOROSULFATOMETALLATES

### I - INTRODUCTION

Dans le cadre des études faites au laboratoire de chimie Inorganique sur les acides de Lewis :  $\text{SO}_3$  puis  $\text{AlCl}_3$  un certain nombre de travaux ont été consacrés aux complexes , au sens de Lewis, formés avec des chlorobases.

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de l'acide fort  $\text{SO}_3$  sur les complexes chlorures formés à partir de l'acide plus faible  $\text{AlCl}_3$ , en l'occurrence, d'examiner l'action de l'anhydride sulfurique sur les tétrachlorométallates. Ceci nous a amenés d'abord à faire la synthèse de ces tétrachlorométallates en utilisant une méthode suffisamment commode et générale. Cette méthode, qui fait appel au solvant  $\text{SO}_2$ , a l'avantage de faciliter la réaction ultérieure de  $\text{SO}_3$ , lui-même soluble dans  $\text{SO}_2$ .

L'objet de ce chapitre est d'exposer, après les préparations de  $\text{M}^{\text{M}}\text{MCl}_4$  purs, le résultat de leur réaction avec  $\text{SO}_3$ .

Si la plupart des réactifs de départ sont faciles à préparer, certains nécessitent cependant un certain tour de main pour les obtenir purs et si possible sous forme divisée.

## II - LES REACTIFS DE DEPART

Un certain nombre de réactifs ont été utilisés sous leur forme commerciale dans la qualité la plus pure. Il en est ainsi de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , la distillation n'apportant pas d'amélioration (12a et 68a), des chlorures alcalins (après broyage et chauffage à  $300^\circ\text{C}$ ) et de  $\text{BCl}_3$  (après distillation.)

$\text{SO}_3$  est obtenu par distillation d'oléum à 60%. Ajouté en quantité calculée à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  commercial, il permet d'obtenir l'acide pur.

Par contre  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  et les tétrachlorométallates ont fait l'objet d'une préparation spéciale ou de modifications de méthodes classiques.

### A - LE TRICHLORURE D'ALUMINIUM

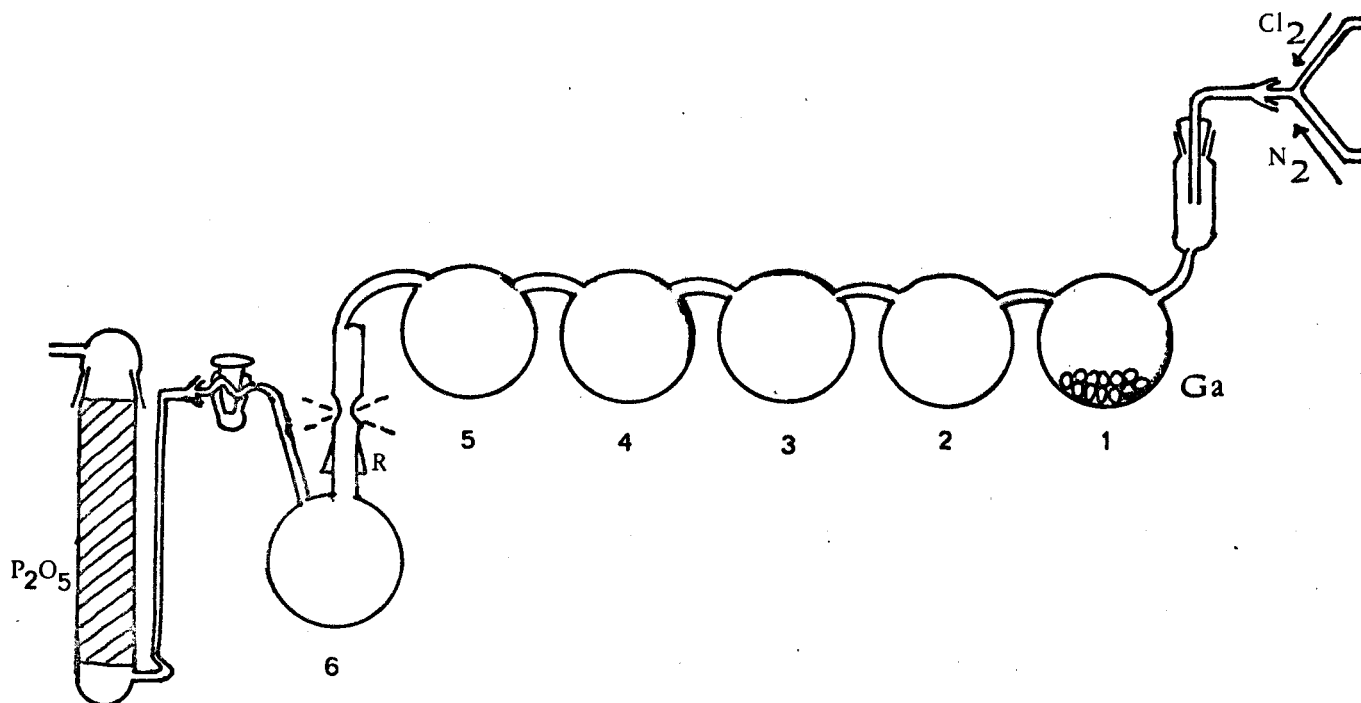
Les échantillons commerciaux de  $\text{AlCl}_3$  sont généralement colorés par du chlorure ferrique et des chlorures organiques. De plus, ils sont toujours partiellement hydrolysés. La méthode de purification décrite dans "Handbook of preparative inorganic chemistry" (A) a été retenue en y introduisant cependant quelques modifications (76a).

Du chlorure anhydre Merck traité pendant plusieurs heures à  $100-120^\circ\text{C}$  par  $\text{HCl}$  gaz est ensuite sublimé sous courant d'azote sec vers  $170^\circ\text{C}$  et récupéré dans un piège par trempe de la phase vapeur à  $-30^\circ\text{C}$ . Cette trempe permet d'obtenir  $\text{AlCl}_3$  pur sous une forme pulvérulente contrairement à la méthode classique.

### B - LE TRICHLORURE DE GALLIUM

La synthèse directe a été réalisée suivant la méthode de Couturier et

Chrétien (65a), légèrement modifiée (76a). L'appareil (figure I-1) permet d'obtenir  $\text{GaCl}_3$  en une seule opération au lieu de deux, excluant le risque d'hydrolyse que comporte un transvasement.



- FIGURE I - 1 -

L'ensemble du réacteur est au préalable soigneusement séché à chaud sous courant d'azote sec.

Le gallium métallique à 99,99%\* est introduit dans le ballon 1, sous forme de granules de 1 mm de diamètre environ.

On y fait passer alors du chlore, sous une pression légèrement supérieure à une atmosphère. La réaction, exothermique, provoque la fusion du métal. Pour avoir une transformation totale, il faut chauffer progressivement jusque 170-180°C. La fin de la réaction est marquée par une flammèche jaune verdâtre.  $\text{GaCl}_3$  se condense en 2. Une distillation sous courant de chlore de 2 en 3 permet en même temps de transformer  $\text{GaCl}_2$  éventuellement formé en  $\text{GaCl}_3$ .

\* Nous remercions la Compagnie des Produits Chimiques et Electrométallurgiques (Société Pêchiney) qui nous a gracieusement fourni ce métal).

Par distillations successives, sous courant d'azote sec, on obtient en 6 un solide parfaitement blanc et cristallisé titrant au moins 99%. Le ballon 6 est scellé sous pression réduite ce qui permet de stocker  $\text{GaCl}_3$  à l'abri de l'humidité. Les prélèvements se font par le rodage R en boîte sèche où il est conservé sous atmosphère d'azote.

### C- LES TETRACHLOROMETALLATES $M'MCl_4$

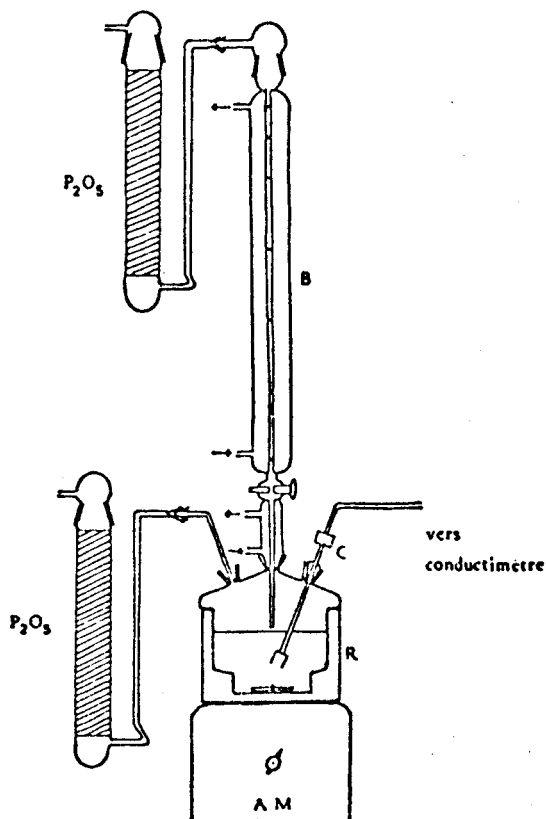
Les tétrachloroaluminates ou tétrachlorogallates alcalins sont connus depuis longtemps. Pour éviter les inconvénients de la préparation classique par fusion nous en avons fait la synthèse dans  $\text{SO}_2$  liquide suivant les indications de Barbier et de Mairesse (71a).

Le chlorure alcalin est très peu soluble dans l'anhydride sulfureux liquide. Par contre il se dissout en présence de  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{GaCl}_3$  formant quantitativement  $M'\text{AlCl}_4$  et  $M'\text{GaCl}_4$  que l'on obtient purs si les proportions initiales sont stoechiométriques. Ces sels étant stables à la température ambiante on peut les extraire par simple évaporation. L'analyse, les clichés X et d'autres caractères physiques ou physicochimiques (spectroscopie moléculaire, thermolyse) confirment leur identité.

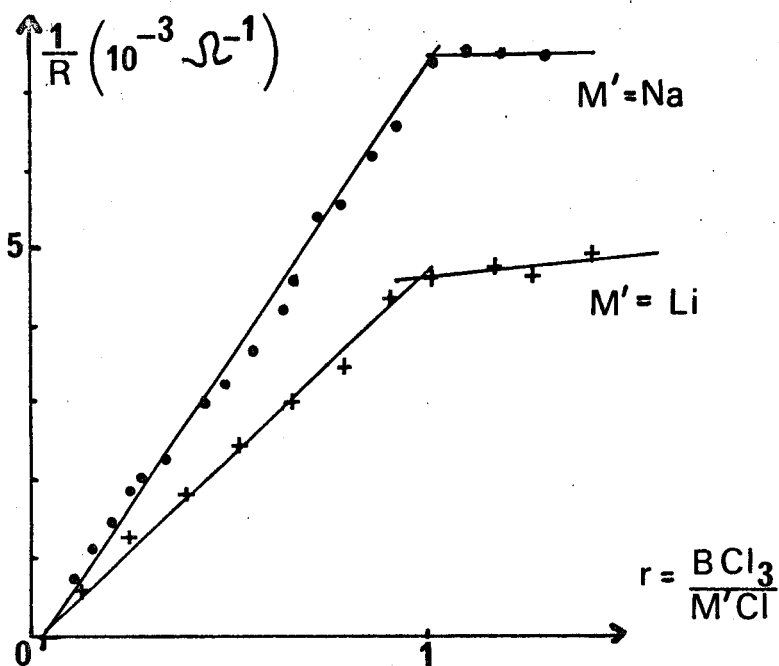
Parmi les tétrachloroborates, seuls ceux de métaux ou groupements monovalents sont connus et ceci postérieurement à 1957. Les travaux qui s'y rapportent sont encore peu nombreux (57a-58a-59a-60a et b- 71b - 73a et b et 75 a). Certains émettent d'ailleurs des doutes sur leur existence qui pourtant est prouvée par les résultats de la spectrométrie Raman (65b - 75a).

Nous avons pu confirmer ce résultat par dosage conductimétrique d'une suspension de  $M'\text{Cl}$  ( $M' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  et  $\text{Cs}$ ) par  $\text{BCl}_3$  dans  $\text{SO}_2$  liquide à  $-30^\circ\text{C}$  dans l'appareil représenté par la figure I-2.

FIGURE I-2



Jusqu'alors seul  $KBCl_4$  avait été préparé dans les mêmes conditions mais sans être isolé (59a). Dans tous les cas la fin de la réaction est marquée par une cassure franche pour le rapport  $BCl_3 / M'Cl = 1$  comme le montrent les 2 exemples de la figure I-3.



- FIGURE I - 3 -



La spectrométrie Raman de la solution finale permet d'observer les raies caractéristiques de l'ion  $\text{BCl}_4^-$ .

Par évaporation du solvant et éventuellement de l'excès de  $\text{BCl}_3$ , si l'on a dépassé l'équivalence, on obtient le tétrachloroborate  $\text{M}'\text{BCl}_4$  pur avec  $\text{M}'=\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ . Les dosages des éléments, les clichés X caractéristiques et les thermolyses permettent de les identifier.

Il n'y a que deux cas où cette conclusion n'est pas vérifiée. Il s'agit de  $\text{LiBCl}_4$  et  $\text{NaBCl}_4$  qui, identifiés en solution, ne peuvent être isolés. En effet l'évaporation du solvant s'accompagne de l'élimination de  $\text{BCl}_3$  et le résidu est du chlorure alcalin pur. Nous n'avons pas davantage réussi à obtenir ces deux tétrachloroborates à l'état cristallisé en évaporant le solvant à  $-50^\circ\text{C}$ .

Nous avons tenté d'expliquer cet échec en utilisant les données structurales concernant  $\text{LiAlCl}_4$  (77a). Dans ce cas on observe une forte déformation du tétraèdre  $\text{AlCl}_4^-$ . Les 2 liaisons  $\text{AlCl}$  pour lesquelles 2 chlores ( $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}_3$ ) correspondent à une double coordination avec 2 lithium, sont en effet plus longues que celles correspondant aux 2 chlores ( $\text{Cl}_1$  et  $\text{Cl}_4$ ) coordonnés à 1 seul lithium (2,146 et 2,154 Å contre 2,123 et 2,127 Å respectivement). L'évaluation selon la méthode simplifiée de Sanderson pour un tétraèdre  $\text{AlCl}_4^-$  parfait donne 2,11 Å. Par ailleurs l'angle  $\text{Cl}_2\text{AlCl}_3$  n'est que de  $103^\circ 96'$  alors que les 3 autres angles sont compris entre  $105^\circ 32'$  et  $113^\circ 22'$ . Cette déformation est due au pouvoir polarisant élevé du cation  $\text{Li}^+$ . Avec des cations plus gros le tétraèdre  $\text{AlCl}_4^-$  n'est pratiquement plus déformé.

Le bore est nettement plus petit que l'aluminium. En se basant encore sur la théorie simplifiée de Sanderson on calcule que dans un tétraèdre  $\text{BCl}_4^-$  non déformé la distance entre 2 Cl n'est plus que de 3,04 Å au lieu de 3,445 Å dans  $\text{AlCl}_4^-$  (figure I-4). (B).

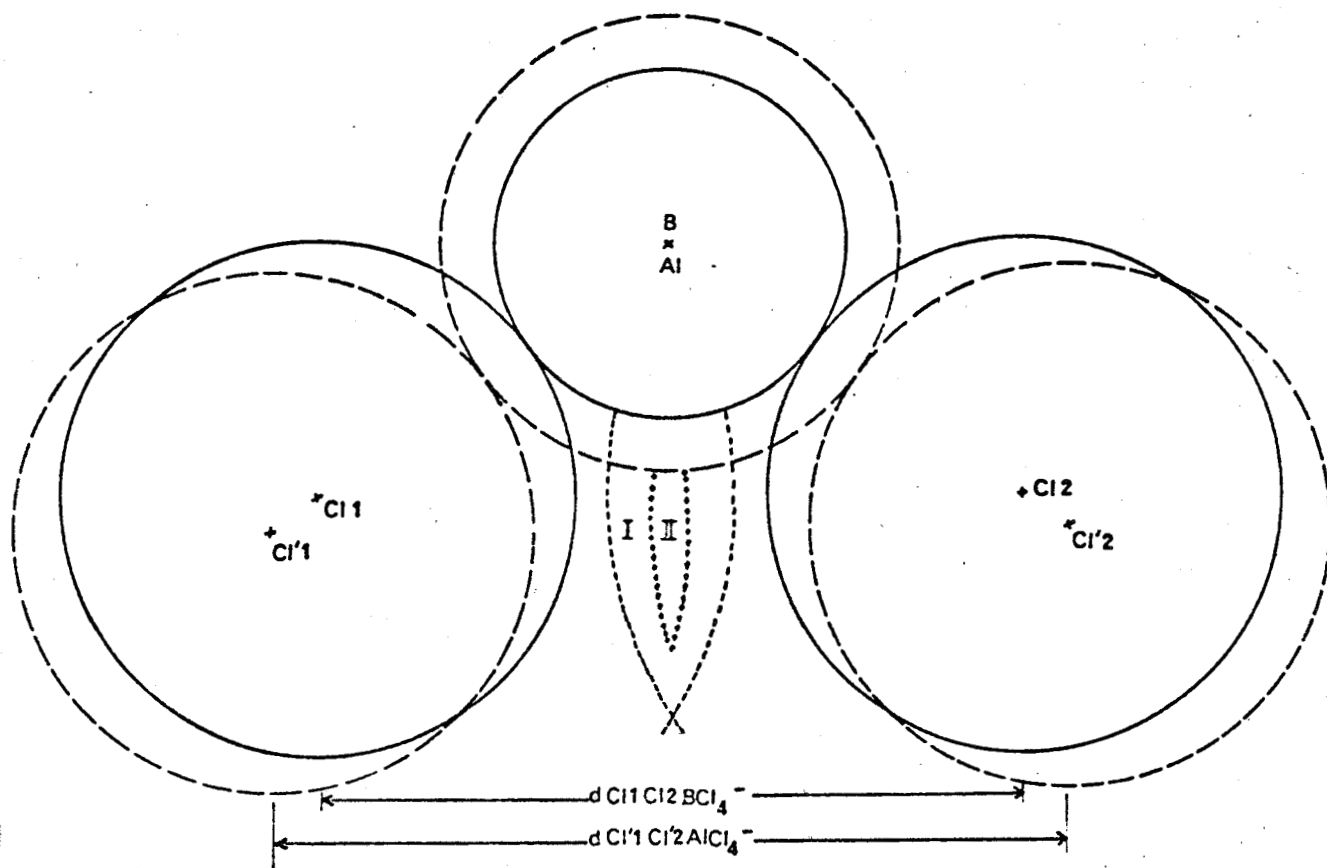


FIGURE I-4- (I) et (II) représentent les intersections de sphères de rayons de Van der Waals.

L'effet polarisant des petits cations peut conduire par rétrécissement de certains angles Cl-B-Cl à un rapprochement de 2 Cl voisins suffisant pour que l'effet de répulsion interdise la formation d'un édifice tétraédrique stable, alors qu'en solution avec des cations solvatés cet effet de polarisation n'existe plus ou est très faible. Avec de gros cations l'effet de polarisation est suffisamment faible pour que les tétrachlorométallates soient stables même à l'état solide.

Nous ne voudrions pas terminer ce paragraphe sans rappeler l'extrême hygroscopicité des chlorures de métaux IIIB, des tétrachlorométallates et de leurs dérivés les tétrachlorosulfatométallates. Ce caractère a suscité évidemment de très grosses difficultés expérimentales.

### III - REACTIONS DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE AVEC LES TETRACHLOROMETALLATES.

Nous avons suivi ces réactions par conductimétrie en solution dans  $SO_2$ ,

à -30°C dans la plupart des cas, en nous intéressant plus particulièrement aux combinaisons contenant 4 moles de SO<sub>3</sub> pour une de tétrachlorométallate. Celles-ci ont été isolées et dosées dans chacun des cas où elles se formaient. Leur caractérisation comme tétrachlorosulfatométallates fait l'objet du chapitre suivant.

#### A - MODE OPERATOIRE

L'appareillage représenté par la figure I-2 est de type classique. Il comprend une burette graduée et un réacteur de mesure, tous deux thermostatés à - 30°C par un cryostat à circulation.

Les solutions de tétrachloroaluminates et tétrachlorogallates sont obtenues par dissolution de mélanges équimolaires chlorure alcalin - trichlorure IIIB dans un volume connu d'anhydride sulfureux. Celles de tétrachloroborates sont préparées en partant d'une solution titrée de BCl<sub>3</sub> dans SO<sub>2</sub> que l'on ajoute en quantité calculée à une suspension de chlorure alcalin dans le même solvant. Enfin les solutions de SO<sub>3</sub> sont réalisées par addition d'une quantité connue de SO<sub>3</sub> à du SO<sub>2</sub> liquide.

Toutes les solutions sont limpides. Le titre exact en est déterminé par une mesure précise du volume final à -30°C. L'addition du réactif (solution de SO<sub>3</sub> ou de M'MCl<sub>4</sub>) se fait toujours par petites fractions pour éviter l'échauffement. Chaque mesure est faite après stabilisation de la valeur de R.

Les valeurs de conductance sont corrigées pour tenir compte des variations de volume suivant la relation :

$$\frac{1}{R \text{ (corr.)}} = \frac{1}{R \text{ (lu)}} \times \frac{v+v_0}{v_0} \quad \text{où } v_0 \text{ est le volume initial de solution}$$

dans la cellule,  $v$  le volume ajouté à l'instant  $t$ .



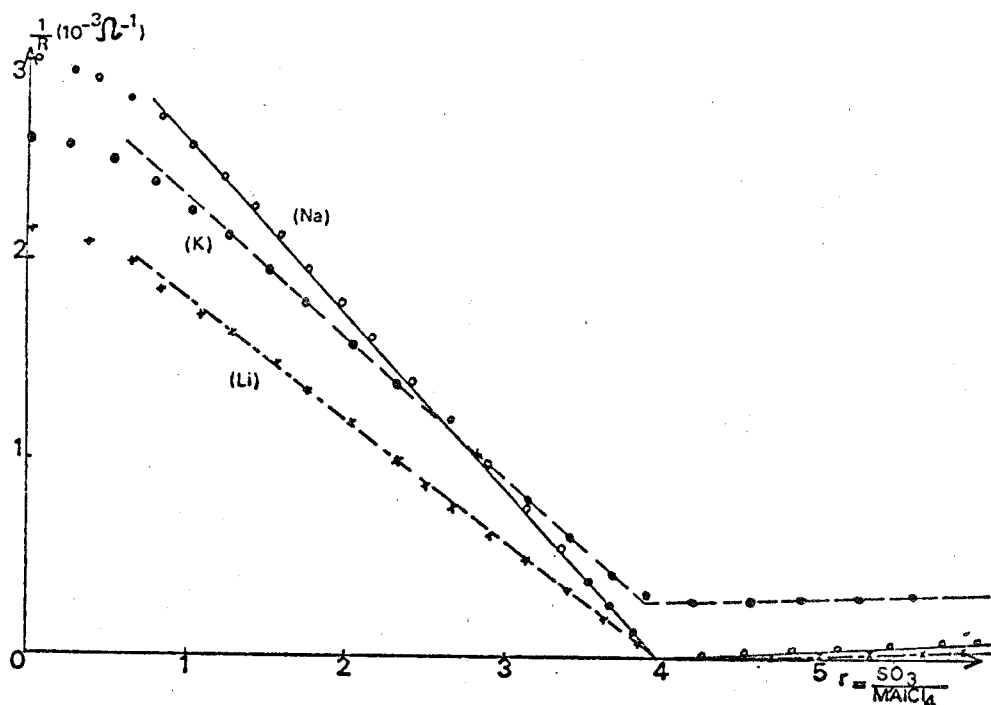
Pour isoler le précipité nous utilisons à la place du réacteur pour conductimétrie un réacteur tubulaire portant à sa base une plaque de verre fritté. Les liquides sont maintenus au dessus de la plaque par une surpression d'azote sec, qui est supprimée et éventuellement remplacée par une dépression lors de la filtration. Cette filtration est suivie de plusieurs lavages avec le solvant pur qui est ensuite éliminé du solide à température ambiante.

## B - RESULTATS

Les cas présentés ci-dessous sont ceux pour lesquels la formation au moins partielle d'un composé de formule brute  $M'MCl_4(SO_3)_4$  ne fait pas de doute. Les résultats les plus simples et les plus faciles à interpréter sont obtenus dans le cas où  $M = Al$  d'où l'ordre de présentation

### 1 - Sels d'aluminium

Dans le cas des tétrachloroaluminates de Li, Na et K la conductance diminue régulièrement jusqu'à l'addition de 4  $SO_3$  par mole initiale (figure I-5).



- FIGURE I-5 -

A partir de cette valeur d'abscisse, marquée par une cassure, la conductance reste sensiblement constante. Dès la première addition on observe une précipitation.

Celle-ci est terminée pour :  $r = (\text{moles SO}_3 / \text{moles M'AlCl}_4) = 4$ , et le précipité est insoluble dans un excès de solution de  $\text{SO}_3$ . Le dosage du solide filtré et lavé avec  $\text{SO}_2$  est indiqué dans le tableau I-1. Il correspond à  $\text{M'AlCl}_4(\text{SO}_3)_4$ .

TABLEAU I-1 - ANALYSE DES TETRACHLOROSULFATO ALUMINATES  
(prises d'essais rapportées à  $10^{-3}$  M'M(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub> théorique)

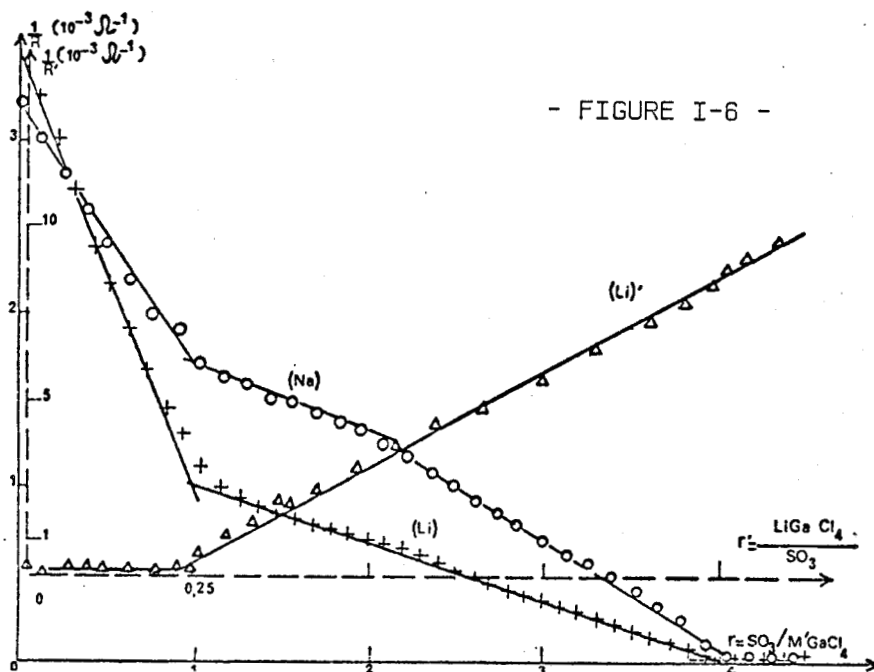
M	M'	MASSE DOSEE (mg)	M'. 10 <sup>3</sup>	Mx10 <sup>3</sup>	S <sup>VI</sup> x10 <sup>3</sup>	Clx10 <sup>3</sup>	BILAN PONDERAL (mg)
			Théor. 1	Théor. 1	Théor. 4	Théor. 4	
			exp.	exp.	exp.	exp.	
Al	Li	495,9	0,99	1,01	3,97	3,98	493,0
		495,9	0,98	1,00	4,00	3,96	494,3
	Na	512	0,99	1,02	4,05	4,05	518,1
		512	0,98	1,00	3,99	3,94	508,6
	K	528,1	0,97	1,00	3,98	3,98	524,6
		528,1	0,98	1,00	3,96	4,03	525,2

2 - Sels de gallium

a - M' = Li ou Na  
\*\*\*\*\*

Les phénomènes sont ici sensiblement plus compliqués. En effet pour les sels de Li et Na on observe toujours une cassure nette pour :

$$r = (\text{moles SO}_3 / \text{moles M}'\text{GaCl}_4) = 4$$



Dans les deux cas il y a apparition d'un précipité dès la première addition de  $\text{SO}_3$  mais ce solide se redissout.

Si  $\text{M}' = \text{Li}$  une brisure apparait en outre, pour  $r = 1$ , qui coïncide avec l'apparition d'un précipité permanent. Dans le cas où  $\text{M}' = \text{Na}$  on observe deux brisures, l'une pour  $r = 1$ , l'autre pour  $r = 2$ . C'est cette dernière qui coïncide alors avec l'apparition d'un précipité permanent.

Ceci laisse supposer la possibilité d'une fixation par étapes de  $\text{SO}_3$ , avec formation de composés définis  $\text{M}'\text{GaCl}_4(\text{SO}_3)$  (ou  $\text{M}'\text{GaCl}_3(\text{SO}_3\text{Cl})$ ) pour  $\text{M}' = \text{Li}$  et  $\text{Na}$  puis de  $\text{M}'\text{GaCl}_4(\text{SO}_3)_2$  (ou  $\text{M}'\text{GaCl}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ ) pour  $\text{M}' = \text{Na}$ .

L'intense fluorescence des solutions n'a pas permis de vérifier par spectrométrie Raman ces hypothèses. Il ne nous a pas été davantage possible de caractériser par clichés X les solides obtenus par évaporation des solutions correspondantes, leur consistance et leur hygroscopicité en interdisant un échantillonnage correct.

En dépassant le point de précipitation permanente, en particulier dans le cas du sel de lithium (1,5  $\text{SO}_3$  pour 1  $\text{LiGaCl}_4$ ), l'évaporation du filtrat nous donne une huile de formule  $\text{LiGaCl}_4(\text{SO}_3)$  ou  $(\text{LiGaCl}_3(\text{SO}_3\text{Cl}))$ . D'autre

part, le précipité après extraction par Soxhlet (2,6 litres de  $\text{SO}_2$  pour 0,6 g de précipité) laisse un résidu correspondant à  $\text{LiGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  alors que la partie extraite par dissolution dans  $\text{SO}_2$  correspond sensiblement à  $\text{LiGaCl}_4(\text{SO}_3)_{2,5}$  qui pourrait être constitué d'un mélange de  $\text{LiGaCl}_4(\text{SO}_3)_2$  et  $\text{LiGaCl}_4(\text{SO}_3)_3$ . Un essai analogue a été fait pour le sel de sodium en ajoutant 3 moles  $\text{SO}_3$  par mole  $\text{NaGaCl}_4$  initiale. Le soluté est alors une huile de formule  $\text{NaGaCl}_4(\text{SO}_3)_2$  (ou  $\text{NaGaCl}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ ). Le précipité correspond à  $\text{NaGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ . Dans le cas où l'on ajoute 1,5 moles  $\text{SO}_3$  par mole  $\text{NaGaCl}_4$  nous n'avons pas réussi à séparer les espèces relatives aux brisures pour  $r = 1$  et 2 même en abaissant la température du solvant jusque  $-60^\circ\text{C}$ .

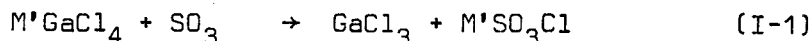
L'apparition du précipité permanent et la proportion des diverses espèces serait liée aux produits de solubilité. Le précipité recueilli après addition de  $4\text{SO}_3$  pour 1  $\text{M}'\text{GaCl}_4$  correspond exactement à la formule  $\text{M}'\text{GaCl}_4(\text{SO}_3)_4$  ou  $\text{M}'\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  comme le montrent les résultats du tableau I-2.

TABLEAU I-2 - ANALYSE DES TETRACHLOROSULFATOGALLATES

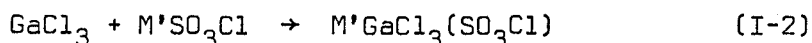
(prises d'essais rapportées à  $10^{-3}$   $\text{M}'\text{M}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  théorique)

M	M'	MASSE DOSEE (mg)	$\text{M}' \cdot 10^3$	$\text{M} \cdot 10^3$	$\text{S}^{\text{VI}} \cdot 10^3$	$\text{Cl} \cdot 10^3$	BILAN PONDERAL (mg)
			Théor. 1	Théor. 1	Théor. 4	Théor. 4	
			exp.	exp.	exp.	exp.	
Ga	Li	538,6	1,05	1,01	4,06	4,09	547,6
		538,6	1,01	1,00	4,07	3,93	541,8
	Na	554,7	0,97	1,02	4,06	3,92	557,4
		554,7	0,97	1,01	4,01	3,98	554,8

La formation d'un précipité fugace en début d'essai suggère une réaction de déplacement de l'acide  $\text{GaCl}_3$  par  $\text{SO}_3$  avec formation de chlorosulfate alcalin



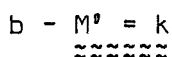
puis



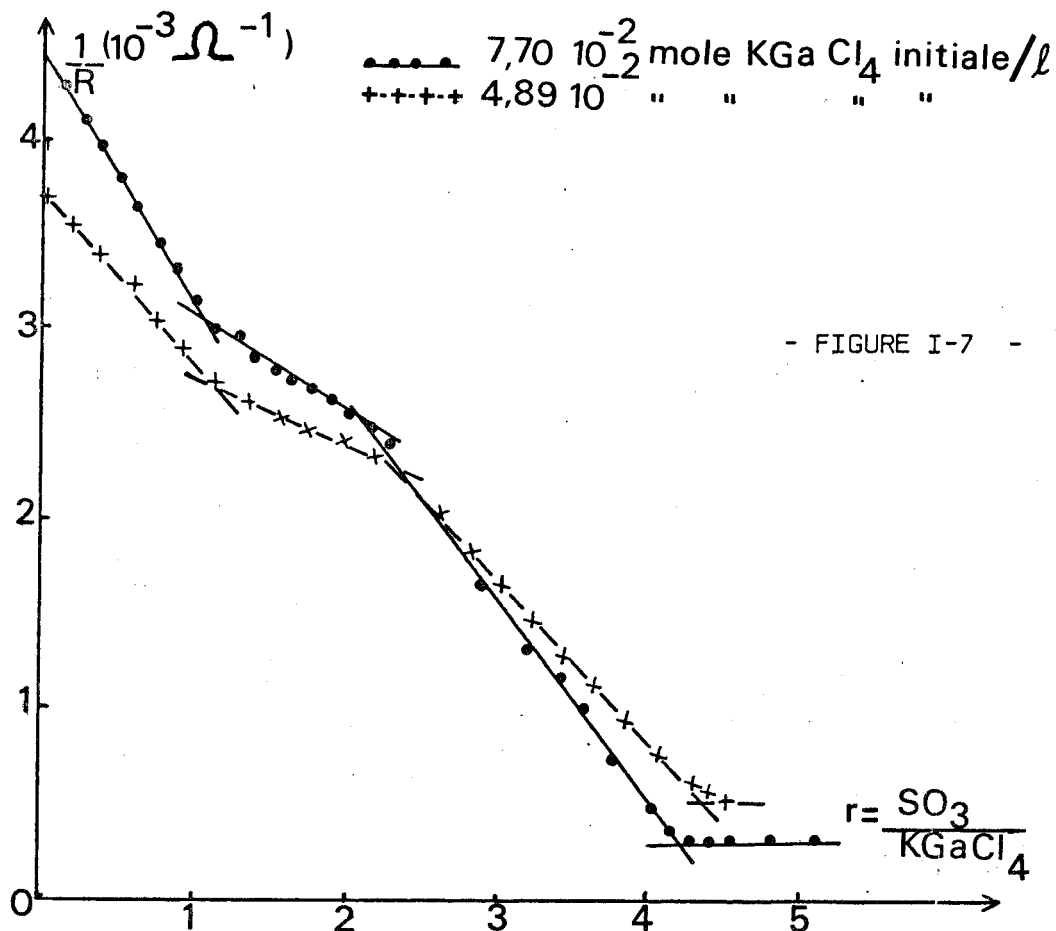
Cette hypothèse trouve une confirmation dans le fait que  $\text{M}'\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  est insoluble dans un excès de  $\text{M}'\text{GaCl}_4$ . Ainsi lorsque l'on ajoute  $\text{LiGaCl}_4$  à  $\text{SO}_3$  on observe une cassure franche pour  $r = 1/r' = 4$  (figure I-6 - Li' - ). Aucune dissolution apparente n'est observée avec un excès de  $\text{LiGaCl}_4$ . Il en est de même pour  $\text{NaGaCl}_4$ .

Par contre, lorsqu'on ajoute à une suspension de  $\text{M}'\text{SO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{SO}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$ , on observe une dissolution totale marquée par une cassure nette lorsqu'on a ajouté exactement 1  $\text{GaCl}_3$  à 1  $\text{M}'\text{SO}_3\text{Cl}$ .

En conclusion, la formation de  $\text{M}'\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  est confirmée sans ambiguïté par conductimétrie lorsque  $\text{M}' = \text{Li}$  ou  $\text{Na}$ . Il semble que la fixation de  $\text{SO}_3$  se fasse par étapes, le début de la précipitation permanente et la proportion des divers constituants dans le précipité dépendent de la valeur des produits de solubilité, et qu'enfin la réaction initiale soit un déplacement de  $\text{GaCl}_3$  dans  $\text{GaCl}_4^-$  par  $\text{SO}_3$ .

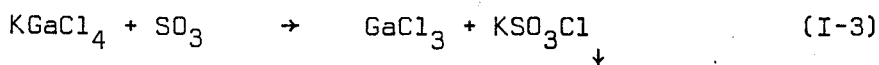


La réaction de  $\text{SO}_3$  sur le tétrachlorogallate de potassium semble à priori encore plus compliquée que pour les sels de Li ou Na. L'extrême hygroscopicité des réactifs et produits n'en facilite pas l'interprétation. La courbe conductimétrique (figure I-7) est caractérisée par 3 cassures nettes. La 1ère et la 2ème correspondent toujours à une addition supérieure à 1 et 2  $\text{SO}_3$  par  $\text{KGaCl}_4$  (valeurs moyennes 1,1 et 2,2 dans le domaine de concentration utilisé).

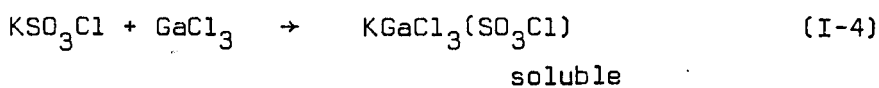


On observe jusqu'à la 2ème cassure la formation d'un précipité initial qui se redissout rapidement d'abord puis de plus en plus lentement en laissant à la fin un résidu solide très ténu. A partir de la 2ème cassure le précipité reste permanent.

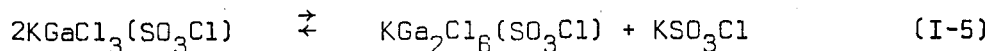
Par analogie avec les sels de Li et Na, on est tenté d'attribuer la 1ère précipitation à la formation de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  qui serait due à une compétition des 2 acides  $\text{SO}_3$  et  $\text{GaCl}_3$  pour la base  $\text{Cl}^-$  :



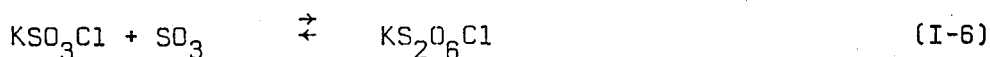
suivie de la réaction



Nous pensons pouvoir attribuer le déplacement de la cassure, c'est à dire une conbmmation supérieure à celle nécessaire pour (I-3) et (I-4) à une faible dissociation suivant :



ce dernier se transformant en  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  suivant :



L'hypothèse de la formation d'un composé de type  $\text{KGa}_2\text{X}_7$  ou X est un coordinat nous paraît d'autant plus plausible que la bibliographie signale des dérivés  $\text{M}'\text{Ga}_2\text{Cl}_7$  en milieu fondu et à l'état solide et ceci pour les cas où  $\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}$  et  $\text{Cs}$  (77b) alors que nous n'en avons pas trouvé mention pour les cas où  $\text{M}' = \text{Li},$  ou  $\text{Na}.$

D'autre part, si l'on évalue la charge partielle moyenne sur  $\text{Cl}^-$  dans les 2 espèces  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6(\text{SO}_3\text{Cl})]^-$  (EN = 4,276) et  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (EN = 3,989), on trouve dans le premier cas  $\delta = -0,141$  et dans le deuxième  $\delta = -0,203$ , ce qui indique que  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  est base plus forte que  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_6(\text{SO}_3\text{Cl})]^-$  et justifie (I-6).

En appelant x le nombre de moles de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  formées à partir de 1 mole de  $\text{KGaCl}_3(\text{SO}_3\text{Cl})$ , on calcule qu'à la première cassure on a consommé :  $(1+x)\text{SO}_3$  pour 1  $\text{KGaCl}_4$ . L'abscisse de la 1ère cassure permet donc de calculer x.

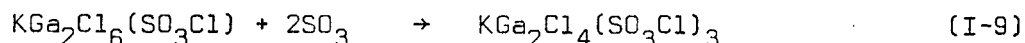
La 2ème étape de la réaction est d'une part une substitution de Cl par  $\text{SO}_3\text{Cl}$  :



accompagnée de

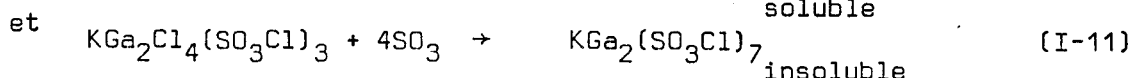
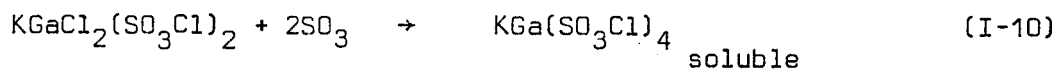


avec répétition de (I-4). En même temps on doit avoir :



Si  $y$  désigne le nombre de moles de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  formées à partir de 1 mole de  $\text{KGaCl}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ , on calcule de même que précédemment que l'on a consommé en tout à la 2ème cassure  $(2+x+y-2xy)\text{SO}_3$  pour 1  $\text{KGaCl}_4$ .

La 3ème étape est représentée par :



Dans ce cas, la dernière étape doit consommer 2  $\text{SO}_3$  pour 1  $\text{KGaCl}_4$ . C'est approximativement vérifié puisque la 3ème cassure se situe entre 4,1 et 4,3  $\text{SO}_3$  par  $\text{KGaCl}_4$  en moyenne.

Les résultats d'analyse confirment, compte tenu des erreurs, du nombre de réactions et de l'extrême hygroscopicité des produits, ceux obtenus par conductimétrie. Les remarques générales que l'on peut formuler à partir des résultats expérimentaux sont les suivantes :

Lorsque l'on sépare les phases solide et solution, après la dernière cassure ou en son voisinage immédiat, on constate que :

- Dans le précipité, le rapport K/Ga est toujours  $< 1$  et le rapport Cl/Ga voisin de 3,5 surtout lorsque la solution de départ est diluée alors que le rapport S/Ga reste voisin de 4. Lorsque l'on part d'une solution concentrée de  $\text{KGaCl}_4$ , le rapport K/Ga se rapproche de 1 et Cl/Ga de 4.

- Dans le filtrat, le rapport K/Ga est supérieur à 1 et les rapports Cl/Ga et

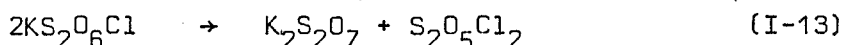
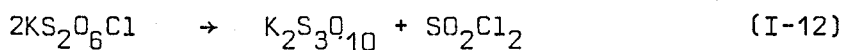


S/Ga sont supérieurs à 4. D'autre part les rapports masse de filtrat/ masse de précipité et Ga filtrat/ Ga précipité sont d'autant plus importants que la solution est plus diluée au départ.

Ceci nous a suggéré l'hypothèse que  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  était une espèce très peu soluble alors que  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  avait une solubilité non négligeable, la saturation étant pourtant atteinte lorsque les solutions de départ sont concentrées. D'autre part, si  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  est légèrement soluble comme le montre la conductimétrie de  $\text{KCl} + \text{SO}_3$ ,  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  l'est nettement plus. Le fait que ce dernier passe en solution est responsable du fait que  $\text{K/Ga} > 1$  dans le filtrat et  $< 1$  dans le solide précipité.

Avec ces deux hypothèses seules on peut conclure à la formation de  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  dans le précipité et  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 + \text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  dans le filtrat si l'on part de solutions diluées. Elles expliquent bien que  $\text{Cl/Ga}$  précipité  $\neq 3,5$ , que  $\text{K/Ga}$  précipité  $< 1$  et que  $\text{K/Ga}$  filtrat  $> 1$  mais ne tiennent pas compte du fait que  $\text{S/Ga}$  précipité  $\neq 4$  ni que  $\text{K/Ga}$  précipité est de l'ordre de 0,7-0,8 alors qu'avec l'hypothèse ci-dessus il devrait être de 0,5.

Le précipité contient donc un excès de K et de S par rapport à ces prévisions. Pour interpréter au mieux les résultats analytiques et en tenant compte de ceux obtenus par Puskaric pour les chloropolysulfates de sodium (76b), nous admettons les réactions lentes de type :



Les polysulfates insolubles seraient responsables du louche observé avant la 2ème cassure. Dans ce cas le précipité serait constitué de  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7 + \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  (ou  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) et le filtrat contiendrait en plus de  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (ou  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ).

Le tableau I-3 donne 3 exemples d'analyses faites pour des expériences avec des concentrations initiales différentes. Les 2 premiers se rapportent à des essais accompagnés de mesures conductimétriques. Bien entendu, si les hypothèses sont vérifiées, la somme  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  +  $2\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  (ou  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) doit coïncider avec  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (ou  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ) avec  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  (ou  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ).

E S S A I	moles/l		SO <sub>3</sub>		masse en g		moles x 10 <sup>3</sup>					
	KGaCl <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	KGaCl <sub>4</sub>		préci- pité	fil- trat	initial	précipité		filtrat		précipité + filtrat
			cassure cond.	intr.					pour 1 Ga		pour 1 Ga	
1	4,89 x 10 <sup>-2</sup>	1,74	4,35	4,52	1,264	2,366	5,83 Ga	2,37		3,29		5,66
							5,83 K	1,7	0,72	4,03	1,22	5,73
					B.P. 1,255	B.P. 2,179	23,3 Cl 26,3 S	8,1 9,3	3,42 3,92	15,8 16,97	4,80 5,15	23,9 26,27
2	7,70 x 10 <sup>-2</sup>	2,18	4,21	4,2	1,82	2,11	6,61 Ga	3,3		3,23		6,53
							6,61 K	2,69	0,82	3,76	1,16	6,45
					B.P. 1,80	B.P. 2,06	26,44 Cl 27,83 S	11,7 13,1	3,54 3,97	14,74 14,46	4,56 4,47	26,44 27,56
3	28,4 x 10 <sup>-2</sup>	2,18	-	4,2	10,09	2,978	21,7 Ga	16,95		4,096		21,05
							21,7 K	15,7	0,926	5,97	1,45	21,67
					B.P. 9,80	B.P. 2,82	86,8 Cl 91 S	66,3 70,6	3,91 4,16	18,88 20,51	4,60 5,00	85,18 91,11

- TABLEAU I - 3 -

Pour l'essai n°1 où par conductimétrie nous pouvons évaluer l'excès de SO<sub>3</sub> n'ayant pas réagi il est possible de connaître la teneur en S combiné dans le filtrat soit  $16,97 - 0,17 \times 5,83 = 15,98$ . La position des 2 premières cassures (1,12/1 et 2,2/1) permet de calculer x et y soit respectivement 0,12 et 0,105. L'excédent de SO<sub>3</sub> consommé pour 5,83 moles de KGaCl<sub>4</sub> :  $(0,12 + 0,105) \times 5,83 = 1,312$  moles de SO<sub>3</sub> représente la quantité de  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  formé.

Pour le filtrat en appelant  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  :  $x'$ ,  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  :  $y'$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  :  $z'$ , la résolution du système d'équations que l'on peut poser conduit à  $x' = 3,29$ ,  $y' = 0,74$  et  $z' = 0,95$ . Pour le précipité avec  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  ;  $x$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  :  $y$  on a  $x = 1,185$  et  $y = 0,257$ .

En faisant intervenir en plus  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans le précipité, on obtient un chiffre négatif. Ce composé est donc entièrement soluble. Sa concentration dans le filtrat, compte tenu du volume final de solution (135 ml) est égale à  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mole/l, inférieure à la concentration de saturation.

En comparant le nombre de moles  $\times 10^3$  ( $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl} + 2\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ) obtenues en utilisant les équations I-6 et I-12 soit 1,25 aux résultats de la courbe conductimétrique (1,312) et au nombre trouvé pour  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  soit 1,185, on observe une bonne concordance. Elle n'est malheureusement pas confirmée par l'évaluation de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

Pour l'essai n°2, la 1ère et la 2ème cassure se situent à 1,06 et 2,14 et le prélèvement est réalisé à la 3ème cassure après addition de 4,2  $\text{SO}_3$  par  $\text{KGaCl}_4$ . L'augmentation simultanée des rapports Cl/Ga et K/Ga dans le précipité montre que  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  précipite ici au moins partiellement. Ce résultat est encore accentué dans le cas 3. Ceci permet d'évaluer (approximativement compte tenu des erreurs inhérentes à tous les dosages et de la teneur variable en impuretés) sa solubilité.

Le calcul mené comme précédemment donne en moles  $\times 10^3$  :

$\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 = 3,23$ ,  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl} = 0,53$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = 0,645$  pour le filtrat. Pour le précipité on obtient  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 = 0,3$ ,  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7 = 1,5$  et  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} = 0,445$ . Il s'est formé au total  $0,53 + (0,445 \times 2) = 1,42$   $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  contre 1,5  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  trouvé par analyse et 1,335 attendu par conductimétrie. Dans le cas présent le chiffre trouvé pour  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , malgré la divergence (0,645 contre 0,445), semble raisonnable.

La solubilité de  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  peut être évaluée à  $3,23/102 = 3,16 \times 10^{-2}$  mole/l

L'essai n°3 a été réalisé à partir d'une solution environ 4 fois plus concentrée que la précédente et pour éviter au maximum les risques d'hydrolyse le précipité n'a pas été lavé mais seulement essoré. Le rapport  $\text{SO}_3/\text{KGaCl}_4$  était de 4,2.

Le dosage du filtrat s'interprète en admettant qu'il contient  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 : x'$ ,  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl} : y'$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 : z'$ . Le système d'équations qui en découle admet pour solution  $x' = 4,096$ ,  $y' = 1,873$ ,  $z' = 0,311$ .

Le calcul de la solubilité de  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 = 4,096/118,3 = 3,46 \times 10^{-2}$  moles/l est en accord avec le résultat ci-dessus, compte tenu des erreurs expérimentales.

Le précipité non lavé contient certainement, en plus des constituants habituels,  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 : x$ ,  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7 : y$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} : z$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 : v$  et  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl} : u$ . Le système à 4 équations et 5 inconnues ne permet pas de déterminer celles-ci. Nous avons choisi une solution approchée consistant à ne retenir que les 4 premières espèces. Dans ce cas on trouve  $x = 6,11$ ,  $y = 5,42$ ,  $z = 2,087$  et  $v = 1,962$ . En additionnant  $y' + 2z$  on a la quantité initiale de  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  soit 6,04 contre 5,42  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  et la quantité de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  soit  $0,25 + 1,962 = 2,212$ ; correspond sensiblement à  $z = 2,087$ .

En traitant le précipité par  $\text{SO}_2$  liquide dans un extracteur de soxleth les dosages de deux fractions solubles successives, rapportés à la masse totale du précipité donnent :

1ère extraction	: 1,9542 g	2ème extraction	: 1,8087 g
Ga x 10 <sup>3</sup>	: 2,97(5)	Ga x 10 <sup>3</sup>	: 2,90
K x 10 <sup>3</sup>	: 3,19	K x 10 <sup>3</sup>	: 3,11
Cl x 10 <sup>3</sup>	: 14,04	Cl x 10 <sup>3</sup>	: 13,5
S x 10 <sup>3</sup>	: 13,54	S x 10 <sup>3</sup>	: 13,12

On extrait ainsi ( $\times 10^3$ ) :

$\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$	: 2,97(5)	$\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$	: 2,90
$\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$	: 0,21(5)	$\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$	: 0,21
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	: 1,04	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	: 0,845

L'extraction de  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  est presque complète. Par différence le solide restant de 6,327g correspond à la composition ( $\times 10^3$ ) :

Ga	: 11,07(5)	soit à	$\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$	: 0,24
K	: 9,4		$\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$	: 5,41
Cl	: 38,7		$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$	: 1,875
S	: 44			

On retrouve sensiblement les teneurs initiales en insolubles :

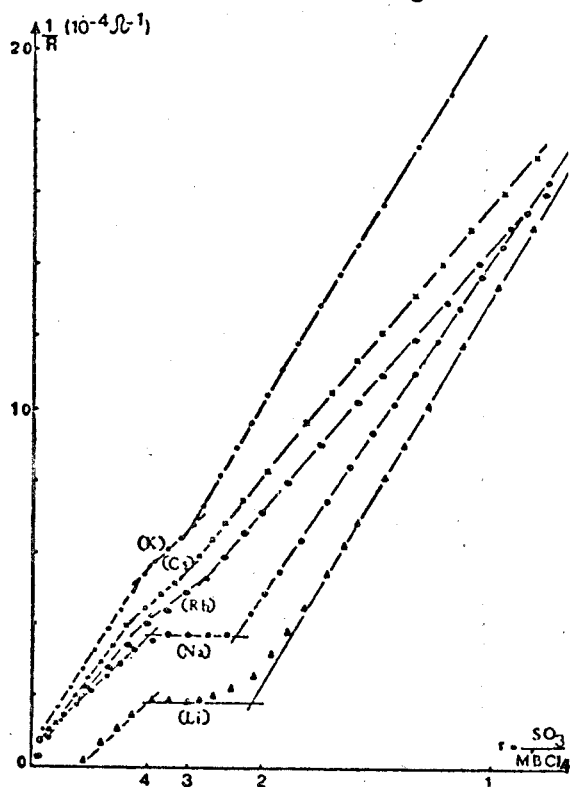
$\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  : 5,41 contre 5,42 ,  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  : 1,875 contre 2,087.

Malheureusement, l'identification par clichés X ne nous a été d'aucun secours pour caractériser les espèces invoquées puisqu'on a affaire soit à des composants majoritaires amorphes, soit à des composés cristallisés mais minoritaires. Nous sommes conscients que cette partie du travail qui a nécessité un nombre considérable d'essais n'offre pas de solution rigoureusement quantitative.

Les essais faits avec  $\text{RbGaCl}_4$  et  $\text{CsGaCl}_4$  montrent que le déplacement de la cassure marquant la fin de réaction est encore plus accentuée mais dans ce cas aucune précipitation n'a lieu. On peut interpréter les résultats d'après le même schéma que pour  $\text{KGaCl}_4$  en admettant que les équilibres I-5 et I-8 sont plus déplacés vers la droite et s'établissent plus rapidement et que  $\text{M}'\text{Ga}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  est ici soluble.

3 - Sels de Bore

Compte tenu de la solubilité des tétrachlorosulfatoborates et de leur conductivité relativement élevée par rapport aux tétrachloroborates (conductances de l'ordre de  $3,5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  et  $7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  respectivement pour des solutions de sels de Na  $1,7 \cdot 10^{-1} M$ ) on ne les caractérise par conductimétrie que si l'on ajoute le tétrachloroborate à une solution de  $SO_3$ ; ce dernier étant très peu conducteur ( $1/R \sim 10^{-6} \Omega^{-1}$ ). Dans tous les cas on observe une brisure pour  $r = (\text{moles } SO_3 / \text{moles } M'BCl_4) = 4$  (figure I-8).



- FIGURE I - 8 -

pour (Li) lire :

$$\frac{1}{R} + 3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

Elle est très nette dans les cas de Li et Na, moins apparente pour les 3 autres alcalins. De même une 2ème brisure apparaît pour  $r = 2$  dans le cas du lithium, pour  $r$  compris entre 2 et 3 dans le cas des autres alcalins. Les solutions restent limpides quel que soit le rapport des réactifs, même si l'on abaisse la température jusqu'à  $-50^\circ C$ .

Les espèces ne peuvent donc être séparées que par évaporation du solvant. Nous ne nous sommes intéressés, sauf dans le cas de Li, qu'aux composés rela-

tifs à  $r = 4$ . Les dosages correspondants figurent dans le tableau I-4.

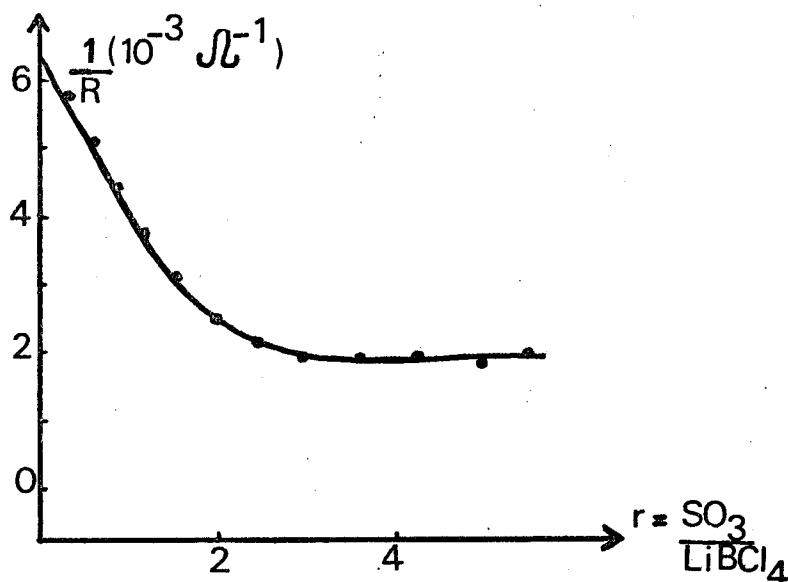
TABLEAU I-4 - ANALYSE DES TETRACHLOROSULFATOBORATES  
(prises d'essais rapportées à  $10^{-3}$  M'M(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub> théorique)

M	M'	MASSE DOSEE (mg)	M' . 10 <sup>3</sup>	M x 10 <sup>3</sup>	S <sup>VI</sup> . 10 <sup>3</sup>	Cl.10 <sup>3</sup>	BILAN PONDERAL (mg)
			Théor. 1	Théor. 1	Théor. 4	Théor.4	
			exp.	exp.	exp.	exp.	
B	Li	479,8	0,97	0,98	3,97	3,98	476,2
		479,8	1,00	0,93	4,02	4,00	480,5
	Na	495,9	1,04	0,97	4,04	3,84	493,9
		495,9	0,95	1,00	4,07	4,08	503,6
	K	512	1,00	1,03	3,94	3,85	502,1
		512	1,08	1,02	4,07	4,01	521,2
	Rb	558,3	0,98	0,98	4,07	3,82	555,6
		558,3	1,01	0,94	4,11	3,75	558,4
	Cs	605,8	0,95	0,99	4,05	4,01	603,3
		605,8	0,99	0,98	3,96	4,00	601,0

Dans le cas du sel de lithium nous avons mesuré la conductance en inver-



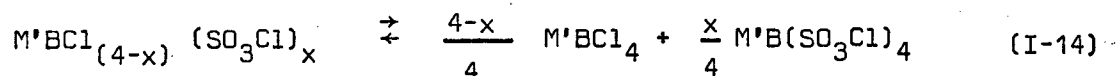
sant l'ordre des réactifs (figure I-9).



- FIGURE I- 9 -

Par extrapolation des tronçons de droite on obtient une cassure pour  $r = 2$ . Mais par évaporation du solvant on obtient un solide de formule  $BCl_3 (LiCl)_2 (SO_3)_4$ , autrement dit, on perd en même temps que le solvant une mole de  $BCl_3$  pour 2 moles initiales de  $LiBCl_4$ . Si l'on essaye de redissoudre le solide dans  $SO_2$  il reste 1 mole de  $LiCl$  en suspension que l'on dissout par addition de 1 mole de  $BCl_3$ . Une cassure apparaissant à  $r = 2$  pour un ordre quelconque d'introduction des réactifs, il semble que  $LiBCl_2(SO_3Cl)_2$  existe en solution mais que, comme pour  $LiBCl_4$  et pour des raisons analogues, il n'est pas stable à l'état solide.

D'une façon générale il semble, d'après les courbes conductimétriques, qu'en dehors de la formation de  $M'B(SO_3Cl)_4$  on ait des équilibres en solution de la forme :

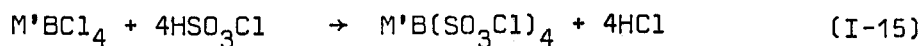


avec  $x = 2$  à  $3$ .



## IV - REACTION DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE AVEC LES TETRACHLOROBORATES

Nous avons repris quelques unes des préparations précédentes avec le même montage dans les mêmes conditions, mais en remplaçant  $\text{SO}_3$  par  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Les résultats dans un cas comme dans l'autre sont identiques. Nous avons ainsi réalisé les synthèses de  $\text{M}'\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  ( $\text{M}'=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  et  $\text{Cs}$ ). Les dosages figurent dans le tableau I-4 (second résultat de chaque sel). La réaction générale s'écrit :



HCl a été caractérisé par spectrométrie IR de la phase volatile dans les cas où les réactions directes étaient possibles. Un même mode opératoire avait déjà été utilisé par Mairesse (73c) pour préparer des tétrachlorosulfatoaluminates alcalino-terreux.

## V - CONCLUSION

En conclusion tous les tétrachloroborates alcalins, les tétrachloroaluminates de lithium, sodium et potassium et les tétrachlorogallates de lithium, sodium et potassium forment avec  $\text{SO}_3$  une combinaison au moins, dans laquelle le rapport  $\text{SO}_3/\text{M}'\text{MCl}_4$  est de 4. Cette combinaison peut être envisagée comme composé d'addition, comme un mélange de  $\text{M}'\text{SO}_3\text{Cl}$  et  $\text{M}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  ou comme tétrachlorosulfatométallate.

La suite de ce travail montre que c'est la dernière hypothèse qui est à retenir pour l'ensemble des sels semble-t-il.

CARACTERISATION DES TETRACHLOROSULFATOMETALLATES

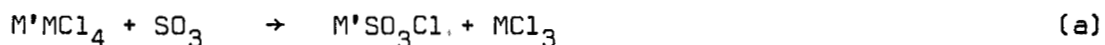
## - CHAPITRE II -

### CARACTERISATION DES TETRACHLOROSULFATOMETALLATES

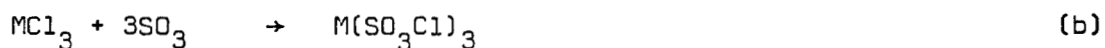
#### I - INTRODUCTION

La réaction de  $\text{SO}_3$  avec les tétrachlorométallates  $\text{M}'\text{MCl}_4$  est un problème intéressant car elle représente l'action d'un acide de Lewis sur un complexe chlorure d'un autre acide de Lewis apparemment plus faible.

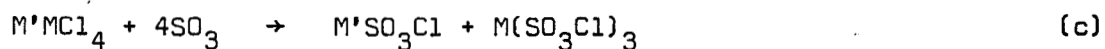
On peut donc envisager une compétition entre deux acides suivant :



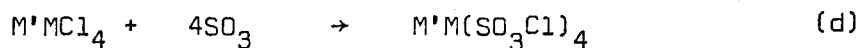
$\text{MCl}_3$  réagissant éventuellement avec  $\text{SO}_3$  suivant :



ce qui au total conduit à un mélange de chlorosulfates



On peut aussi, les 4 chlores étant équivalents, imaginer que chacun joue le rôle de donneur de doublet comme un chlorure simple ce qui conduit à un tétrachlorosulfatometallate



Cette réaction pouvant éventuellement se faire par étapes.

Enfin on peut imaginer une fixation de  $SO_3$  labile comme pour un solvate(e).

Les résultats analytiques sont évidemment identiques dans chacun des cas c, d, e, et il n'est pas évident à priori que la conductimétrie puisse distinguer c et d.

La seule démarche absolument rationnelle et sûre pour élucider la nature des composés formés eut été de faire dans chaque cas leur étude structurale ce qui était évidemment impossible dans le cadre de ce travail.

Nous avons alors fait appel à l'identification par clichés X de poudre, à la spectroscopie moléculaire et enfin à l'étude complète d'une structure celle du tétrachlorosulfatoborate de potassium. L'existence d'un édifice avec 4 coordinats  $SO_3Cl$  autour du plus petit des éléments IIIB donne beaucoup de consistance à l'hypothèse que cette tétracoordination est possible dans tous les autres cas.

Pour permettre de choisir entre les réactions de type c d'une part et d et e de l'autre il fallait s'assurer de l'existence des chlorosulfates IIIB et dans l'affirmative connaître leurs caractéristiques.

## II - CHLOROSULFATES DE METAUX IIIB

A notre connaissance seules deux combinaisons entre  $SO_3$  et un chlorure

IIIB ont été signalées, formulées d'ailleurs comme composés d'addition. Il s'agit respectivement de  $\text{BCl}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  (41a) et  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  (63a). En fait l'action directe entre  $\text{SO}_3$  et  $\text{MCl}_3$  purs ne nous a permis dans aucun cas d'isoler les chlorosulfates à l'état pur ce qui est en accord avec le travail récent de Arora et Coll. (77c) dans le cas de l'aluminium.

Par contre en travaillant en solution dans  $\text{SO}_2$  dans lequel  $\text{SO}_3$  et les chlorures IIIB sont solubles, le résultat a été positif en ce qui concerne  $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  et  $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  négatif pour  $\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ .

L'appareillage est du même type que celui décrit dans le premier chapitre. On introduit dans le réacteur une quantité connue de  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{GaCl}_3$ . Puis on y condense  $\text{SO}_2$ , la solution étant maintenue à  $-20^\circ\text{C}$ .  $\text{SO}_3$  est ensuite ajouté en quantité stoechiométrique au moyen d'une burette graduée. Une précipitation a lieu dès la première goutte de  $\text{SO}_3$ . Dans le cas de  $\text{GaCl}_3$ , le précipité se redissout tout au début mais devient rapidement permanent. Après addition de  $3\text{SO}_3$  par  $\text{MCl}_3$  le précipité est isolé par filtration puis lavé plusieurs fois avec  $\text{SO}_2$  liquide. Les dernières traces de solvant sont éliminées sous une pression de l'ordre de 20 mm de Hg. Les dosages indiquent la formation de  $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  et  $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  purs (tableau II-1 Al(a) et Ga).  $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  a été également préparé à partir de  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (tableau II-1, Al(b)).

Il est fait mention de la réaction entre  $\text{SO}_3$  et  $\text{BCl}_3$  dans un travail de Lucinski (41a) qui conclut à la formation à  $-78^\circ\text{C}$  d'une combinaison formulée  $\text{BCl}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  se décomposant en  $(\text{BO})_2\text{SO}_4$  lorsqu'on la ramène à température ordinaire.

En travaillant avec des solutions dans  $\text{SO}_2$  à  $-30^\circ\text{C}$  la précipitation est très faible. Le soluté et le précipité isolés ne présentent pas de dosages reproductibles. La réaction entre  $\text{BCl}_3$  et  $\text{SO}_3$  est certaine mais elle conduit à la température ambiante à un départ important de S et Cl vraisemblablement sous forme de  $\text{SO}_2$  et  $\text{Cl}_2$ .

- T A B L E A U II-1 - ANALYSE DES CHLOROSULFATES

(Prises d'essais rapportées à  $10^{-3}$  M(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>3</sub> théorique)

masse hydrolysée (mg)		M x 10 <sup>3</sup>	S <sup>VI</sup> x10 <sup>3</sup>	Cl x10 <sup>3</sup>	bilan pondéral (mg)
M	373,5 Théor.	1	3	3	373,5
Al	373,5 Exp.	0,99	2,99	2,91	369,2
	373,5 Exp.	1,01	2,97	3,02	372,1
	373,5 Exp.	1,01	2,96	3,03	371,6
	373,5 Exp.	0,99	2,94	3,00	368,4
	373,5 Exp.	1,00	2,96	3,03	371,4
	416,2 Théor.	1	3	3	416,2
Ga	416,2 Exp.	1,01	3,01	2,93	415,2
	416,2 Exp.	0,99	2,96	2,97	411,2
	416,2 Exp.	1,00	2,93	2,98	409,9

III - DIFFRACTION X SUR POWDRE

Ce moyen d'identification nous a permis d'écarter dans la plupart des cas l'hypothèse de la formation de mélanges de chlorosulfates (hypothèse c).

A - SELS DE BORE

Tous les tétrachlorosulfatoborates (Li, Na, K et Rb) sont bien cristallisés à l'exception de celui de Cs pour lequel il ne nous a pas été possible, même à la suite de recuits prolongés d'obtenir un cliché net (tableau II-2).

TABLEAU II-2 - DIFFRACTOGRAMMES X de M'B(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub> (M' = Li, Na, K et Rb)

M' = Li		M' = Na		M' = K		M' = Rb	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
10,27	f					9,06	tf
6,55	F	6,75	f	6,99	f	6,94	tf
6,06	tf					5,94	f
						5,43	tf
5,15	f	5,02	m	5,035	m	5,06	tf
		4,90	f	4,95	m		
				4,87	f		
		4,77	m	4,79	f	4,78	f
		4,64	f				
4,50	m	4,26	tf	4,41	tf	4,48	f
4,39	m						
4,09	TF						
3,97	f	3,81	f	3,93	f	3,93	F
3,91	f						
3,72	TF	3,69	f	3,72	f	3,72	F
3,62	m			3,645	f		
3,45	f	3,50	f	3,52	TF	3,46	TF
		3,37	TF	3,41	m	3,34	F
		3,28	f				
3,15	tf			3,17	f	3,235	m
		3,11	tf	3,12	tf	3,08	f
3,06	tf	3,00	tf	3,025	tf		
2,79	tf	2,81	tf	2,89	tf	2,88	f
		2,665	tf	2,68	tf		
2,63	tf	2,605	tf	2,63	tf		
2,58	tf	2,51	tf				
2,54	tf						
2,48	tf						
2,40	tf						
2,34	tf	2,37	tf	2,37	tf	2,41	f
2,19	tf	2,23	tf	2,285	tf	2,285	tf
				2,16	tf	2,25	tf
		2,15	tf			2,19	tf
2,13	f	2,09	tf	2,11	tf		
		2,03	tf	2,07	tf		
		2,03	tf	2,07	tf	2,09	f
				1,98	tf	2,00	tf
				1,65	tf		



Ces clichés sont parfaitement reproductibles. Les composés isolés sont bien des composés définis d'autant plus que  $B(SO_3Cl)_3$  ne se forme pas dans les conditions des essais.

### B - SELS D'ALUMINIUM

Parmi les sels d'aluminium  $M'Al(SO_3Cl)_4$  seul celui de lithium a pu être obtenu cristallisé. Ceux de Na et K de même que  $Al(SO_3Cl)_3$  restent amorphes même après des recuits de plusieurs semaines entre 100 et 200°C.

Les données relatives à  $LiAl(SO_3Cl)_4$  figurent dans le tableau II-3. Les raies sont totalement différentes de celles de  $LiSO_3Cl$ , ce qui exclut,  $Al(SO_3Cl)_3$  étant amorphe, l'hypothèse d'un mélange.

TABLEAU II-3 - DIFFRACTOGRAMME X de  $LiAl(SO_3Cl)_4$

$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
9,38	TF	2,42	f
4,66	f	2,34	m
4,01	F	1,54	tf
3,61	F	1,50	tf
3,13	f	1,48	f

L'hypothèse d'un mélange peut aussi être écartée pour Na et  $KAl(SO_3Cl)_4$  puisque si tel était le cas les raies des chlorosulfates de Na et K devraient apparaître.

### C - SELS DE GALLIUM

Li et  $NaGa(SO_3Cl)_4$  ainsi que  $Ga(SO_3Cl)_3$  sont bien cristallisés, ce der-



nier après recuit à 50°C, pendant une huitaine de jours tableaux II-4 et II-5. Là encore l'hypothèse de mélanges de chlorosulfates peut être catégoriquement écartée.

$\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  qui n'a jamais été obtenu pur est généralement amorphe ou très mal cristallisé.

TABLEAU II-4 - DIFFRACTOGRAMME X de  $\text{M}'\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  ( $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}$ )

	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
$\text{LiGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ .....	9,40	TF	1,90	tf
	3,83	TF	1,88	tf
	3,14	f	1,77	tf
	3,035	tf	1,72	tf
	2,52	tf	1,71	f
	2,43	f	1,69	f
	2,35	f	1,57	f
	2,16	f	1,40	tf
	2,06	f	1,35	f
	1,92	tf	1,34	tf
	$\text{NaGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ .....	9,40	TF	3,53
8,04		f	3,42	F
7,62		m	3,195	m
5,24		f	2,82	f
4,95		f	2,35	f
4,525		f	1,875	f
4,15		m	1,84	f
3,80		TF	-	

TABLEAU II-5 - DIFFRACTOGRAMME X de  $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$

$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
7,48	TF	2,83	tf
4,22	f	2,64	tf
3,81	f	2,61	tf
3,55	f	2,43	tf
3,39	f	2,27	tf
3,32	f	2,07	tf
2,97	f	1,74	tf
2,90	tf	1,71	f

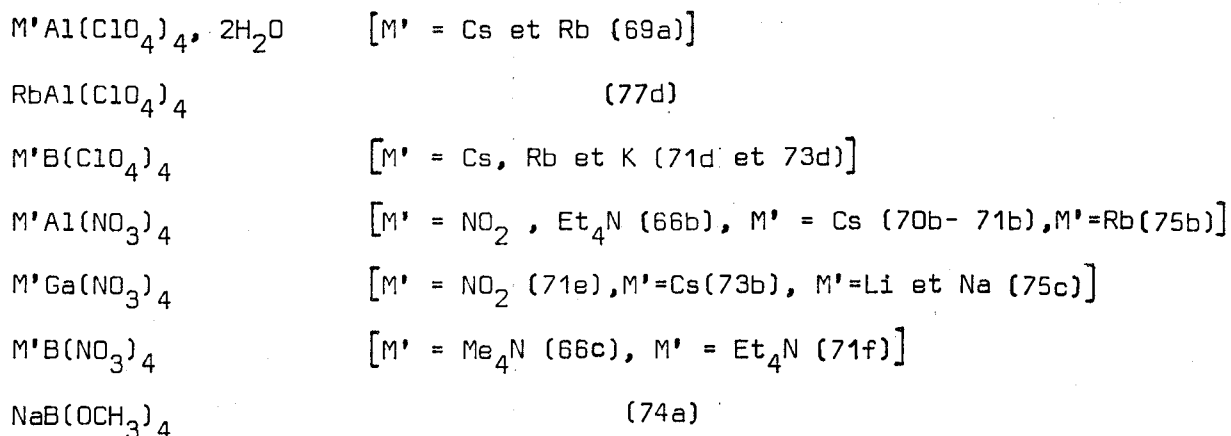
Les intensités des raies sont notées  
 TF pour très forte  
 F pour forte  
 m pour moyenne  
 f faible  
 tf très faible

IV - ETUDE PAR SPECTROMETRIES DE VIBRATION

A - INTRODUCTION

Les tétrachlorosulfatometallates alcalins, objet de ce travail et ceux de métaux alcalino-terreux (Ba, Ca et Sr), isolés par Mairesse (73c), étant originaux aucune donnée concernant la spectrométrie de vibration ou la structure n' existe dans la littérature.

Si nous pouvons exclure formellement l'hypothèse de mélanges de chlorosulfates par contre il est possible que nous soyons en présence de sels mixtes à deux cations comme dans  $KAl(SO_4)_2$  (70a),  $KNOS_2O_7$  ou  $KNO_2S_2O_7$  (71c) ou de composés dans lesquels le métal IIIB a la coordinence 4 comme le laissent supposer de nombreux travaux d'après lesquels les formulations suivantes ont été adoptées :



L'existence des ions  $[Al(OH)_4]^-$  (52a) et  $[B(OH)_4]^-$  (55a) en solution a aussi été montrée . Nous ne citons là que des articles abordant des études par spectrométries de vibration.

Seuls deux travaux récents portant respectivement sur  $KB(OCOCH_3)_4$  (75d) et  $Ca(B(OH)_4)_2$  (76c) établissent formellement par diffractométrie x que MIIIB est coordonné tétraédriquement par l'intermédiaire de 4 atomes d'oxygène.

A côté de ces deux hypothèses de travail on ne peut pas exclure à

priori ni la formation d'un solvate type  $M'MCl_4 \cdot 4SO_3$ , ni la formulation  $M'MCl_2(S_2O_6Cl)_2$  qui ferait intervenir l'anion  $S_2O_6Cl^-$  isolé comme dans  $NaS_2O_6Cl$  (76b) ou  $S_6N_4(S_2O_6Cl)_2$  (74b) ou le groupement  $S_2O_6Cl$  lié à l'atome central.

## B - ETUDE THEORIQUE

Les travaux pouvant servir de point de comparaison pour l'étude des espèces que nous avons isolées sont ceux portant sur les spectrométries IR ou Raman, des chlorosulfates, des chlorodisulfates et des sels de  $[M(OR)_4]^-$ .

### 1 - Les chlorosulfates

Partant d'un certain nombre de travaux dont ceux de Gillespie et Robinson (62a), Steger, Ciurea et Fadini (67a) et Ciruna et Robinson (68a), Auger et coll. (71g) ont proposé, après une étude sur les chlorosulfates alcalins, une nouvelle attribution des fréquences qui peut être résumée dans le tableau II-6.

TABLEAU II-6 - VIBRATIONS FONDAMENTALES OBSERVEES DANS LES SPECTRES RAMAN  
DES CHLOROSULFATES ALCALINS.

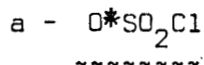
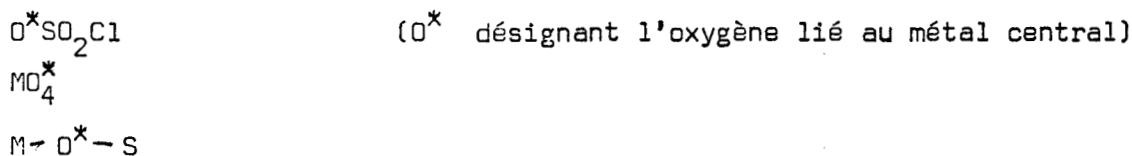
fréquences ( $cm^{-1}$ )	Attributions proposées
1040-1094	$\nu_1(A_1)$ vibr. de valence sym. $SO_3$
560- 650	$\nu_2(A_1)$ vibr. de déformation sym. $SO_3$
340- 430	$\nu_3(A_1)$ vibr. de valence sym S- Cl
1200-1320	$\nu_4(E)$ vibr. de valence asym. $SO_3$
535- 570	$\nu_5(E)$ vibr. de déformation asym $SO_3$
300- 320	$\nu_6(E)$ vibr. de balancement S-Cl

## 2 - Les chlorodisulfates

Les seuls travaux se rapportant à la structure des chlorodisulfates sont ceux de Banister (74b) qui met en évidence par radiocristallographie la structure ionique du chlorodisulfate de thiodityazile et de Puskaric (76b) qui, partant des résultats précédents et de la comparaison avec d'autres composés comportant le pont S - O - S, propose d'attribuer les fréquences comprises entre 730 et 850 cm<sup>-1</sup> aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique dues à ce pont en assignant le domaine compris entre 320 et 350 cm<sup>-1</sup> à la déformation angulaire.

## 3 - Sels de [M(OR)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

Si les dérivés M'M(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub> correspondent à des tétrachlorosulfatométallates, l'ion [M(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> peut être décomposé en première approximation en trois vibreurs indépendants :



Si SO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> isolé possède une symétrie C<sub>3v</sub>, O\*SO<sub>2</sub>Cl présente la symétrie Cs. Pour ce groupement isolé, on doit observer 3N-6 = 9 vibrations dont 6 d'espèce A' et 3 d'espèce A" toutes actives en IR et en Raman. Celles d'espèce A' donnent lieu en diffusion Raman à des raies polarisées.

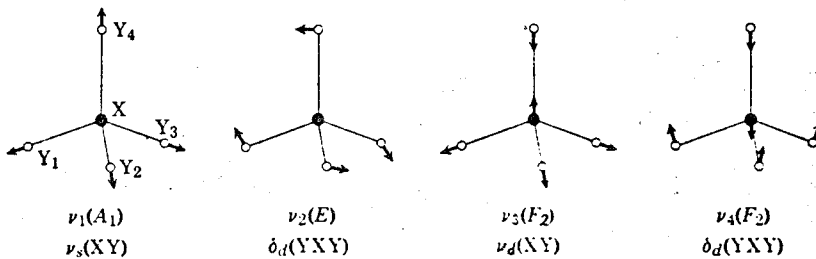
Les 3 fréquences supplémentaires de O\*SO<sub>2</sub>Cl par rapport à SO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>, dues à la levée de dégénérescence des espèces E, se situent vraisemblablement dans le même domaine de fréquence (tableau II-6). La corrélation entre SO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> et O\*SO<sub>2</sub>Cl est résumée dans le tableau II-7 :

groupement	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$	$\text{O}^*\text{SO}_2\text{Cl}$
Symétrie	$\text{C}_{3v}$	Cs
Espèces	$3A_1$ (R,IR) ——— $3A'$ (R,IR) $3E$ (R,IR) ——— $3A'$ (R,IR) $3E$ (R,IR) ——— $3A''$ (R,IR)	

- TABLEAU II-7 -

b - le groupement  $\text{MO}_4^*$   
 ~~~~~

Pour le squelette  $\text{MO}_4^*$  isolé de symétrie  $T_d$ , les vibrations attendues se répartissent en un mode d'espèce  $A_1$ , et un d'espèce  $E$ , actifs en Raman, ainsi que 2 modes d'espèce  $F_2$  actifs en Raman et en infra-rouge. Les mouvements correspondants sont représentés sur la figure II-1



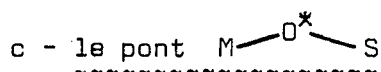
- FIGURE II-1 -

Seul le mode d'espèce  $A_1$  donne lieu à une raie polarisée qui est généralement la plus intense.

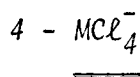
Des attributions ont été proposées pour des ions  $[\text{M}(\text{OH})_4]^-$ . Les valeurs des fréquences  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont respectivement 615, 370, 720 et 300  $\text{cm}^{-1}$

pour  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (52a), 754, 379, 945 et  $533 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  (55a). Des sels  $\text{M}'\text{M}(\text{NO}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{B}, \text{Al}$  et  $\text{Ga}$ ) (66c - 71f, 66b-70b-71b-75b, 71e-73b- 75c ) et  $\text{M}'\text{B}(\text{ClO}_4)_4$  (71d-73d) ont été étudiés par spectrométrie IR. L'attribution de fréquences au squelette  $\text{MO}_4$  n'est faite que pour les sels de bore par analogie avec les fréquences de l'ion  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Pour l'ion  $\text{BO}_4^{5-}$  Ross (69b) a réalisé un calcul sur la base d'un rapport de constantes de forces analogues entre  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BO}_4^{5-}$  et  $\text{BO}_3^{3-}$ .

Il donne les valeurs  $\nu_1 = 854$ ,  $\nu_2 = 481$ ,  $\nu_3 = 1050$  et  $\nu_4 = 702 \text{ cm}^{-1}$ . La masse du groupement  $\text{SO}_3\text{Cl}$  étant nettement supérieure à celle de O ou OH, on doit s'attendre à des fréquences plus basses pour les vibrations correspondantes dans  $[\text{M}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]^-$ .



Il lui correspond 3 fréquences relatives au couplage des vibrations caractéristiques de la déformation de ce pont et de l'élongation des liaisons. Un tel pont existe dans le composé d'addition entre  $\text{BF}_3$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  dont la structure a été déterminée (61a) et pour lequel Forel et Coll (70c) ont attribué, pour des sels comportant les isotopes  $10_{\text{B}}$  et  $11_{\text{B}}$ , la raie observée à  $138 \text{ cm}^{-1}$  à la déformation angulaire.



Cet ion pouvant intervenir pour une formulation  $\text{M}'\text{MCl}_4 \cdot 4\text{SO}_3$  nous indiquons dans le tableau II-8 les valeurs moyennes des fréquences fondamentales ( $\text{cm}^{-1}$ ) correspondant aux ions  $\text{AlCl}_4^-$  et  $\text{GaCl}_4^-$  (76d) et  $\text{BCl}_4^-$  (65b) d'après les spectres de divers sels alcalins et pseudo alcalins ainsi que l'activité des modes en infra-rouge et Raman.

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

| Motif             | $\nu_{1(R)}$ | $\nu_{2(R)}$ | $\nu_{3(R,IR)}$ | $\nu_{4(R,IR)}$ |
|-------------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|
| $\text{BCl}_4^-$  | 405          | 190          | 670             | 274             |
| $\text{AlCl}_4^-$ | 352          | 130          | 490             | 180             |
| $\text{GaCl}_4^-$ | 350          | 122          | 385             | 228             |

### 5 - Remarque

Les dénombrements de raies donnés précédemment sont valables pour des vibreurs isolés. Dans les molécules complexes il apparaîtra en plus des raies relatives à des effets de couplage entre vibreurs. D'autre part, dans l'hypothèse d'ions  $[\text{M}(\text{O}^*\text{SO}_2\text{Cl})_4]^-$ , il apparaîtra également des raies dues à l'éclatement des modes d'espèces E ou F de  $\text{MO}_4^*$ .

Etant donné la complexité du problème, les difficultés rencontrées pour obtenir des spectres bien résolus et enfin les renseignements peu nombreux et parfois contradictoires concernant les motifs  $\text{MO}_4^*$ , nous nous limiterons à l'examen des résultats du seul point de vue de molécules à l'état libre.

## C - SPECTRES INFRA - ROUGE DE $\text{M}'\text{M}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$

### 1 - Enregistrement des spectres et résultats

Les spectres infra-rouge sont réalisés à partir d'échantillons de poudres finement broyées en boîte sèche. Ils sont placés entre 2 fenêtres en

AgCl, soit à l'état solide, soit en suspension dans le nujol. Les enregistrements des spectres sont réalisés sur spectromètre IR P.E. 457 ou P.E. 621. Les fréquences d'absorption sont reportées dans le tableau II-9 entre 450 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  pour nos différents sels. Pour prolonger la zone spectrale jusque 250  $\text{cm}^{-1}$  nous utilisons une cellule équipée de fenêtres en polyéthylène. En raison des difficultés d'échantillonnage, dans ce cas nous avons limité l'étude à  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et  $\text{KAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  que nous espérons représentatifs des familles de B et Al. Les valeurs des fréquences varient peu d'un sel à l'autre. L'allure de ces spectres est représentée sur la figure II-2 pour les sels de bore.

## 2 - Discussion

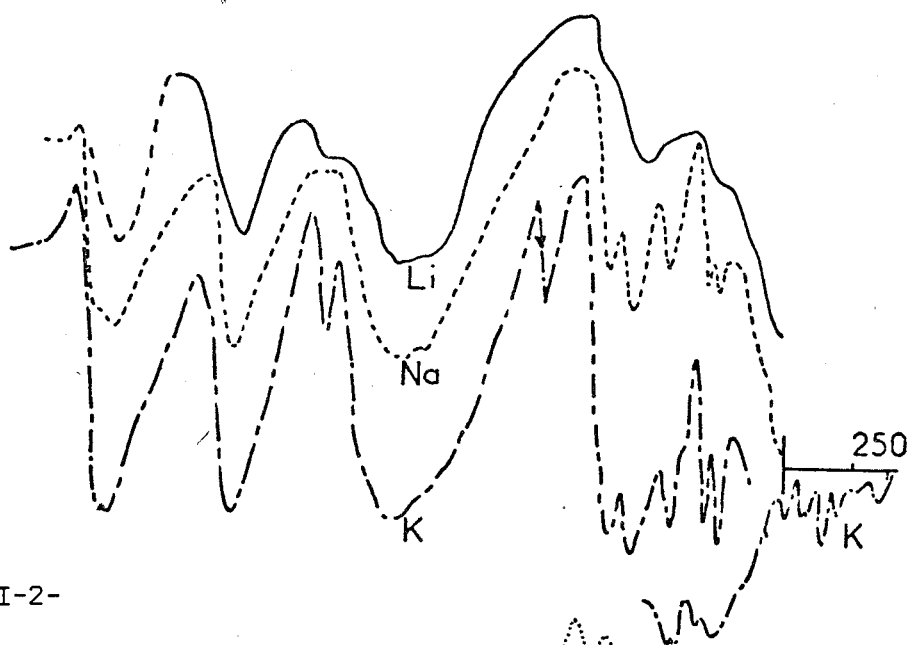
Les spectres IR apportent au moins une réponse claire. En éliminant le cas de  $\text{NaGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ , l'absence de raie dans le domaine 730-850  $\text{cm}^{-1}$  exclut la présence de pont S-O-S donc la possibilité d'une formulation  $\text{M}'\text{MCl}_2(\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl})_2$ .

Par ailleurs on observe, à quelques glissements près, les fréquences caractéristiques des vibrations fondamentales du groupement  $\text{SO}_3\text{Cl}$  telles qu'elles ont été déterminées dans les chlorosulfates alcalins bien que, comme dans ce dernier cas, le spectre soit compliqué par la présence de raies supplémentaires que l'on peut toujours attribuer à des harmoniques ou des combinaisons. Il nous paraît plus important de constater qu'elles apparaissent en particulier dans les zones 490-560  $\text{cm}^{-1}$ , 1140-1205  $\text{cm}^{-1}$  et 310-350  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas où les spectres ont été explorés jusqu'à 250  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et  $\text{KAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ ) et que ces zones correspondent justement aux espèces E de  $\text{SO}_3\text{Cl}$  même si l'on observe parfois quelques glissements. Elles peuvent ainsi être attribuées à une levée de dégénérescence de ces espèces dans l'hypothèse d'une symétrie Cs. En tout cas l'existence de groupements  $\text{SO}_3\text{Cl}$  plus ou moins déformés nous paraît crédible. D'autre part, l'absence de raie au voisinage de 490  $\text{cm}^{-1}$  pour les sels de Bore (sauf pour  $\text{RbB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ ) et au voisinage de 275  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  permet, à notre avis, d'exclure une formulation type solvate  $\text{M}'\text{MCl}_4 \cdot 4\text{SO}_3$  qui en tout état de cause ne devrait pas atteindre le degré de stabilité que nous observons.

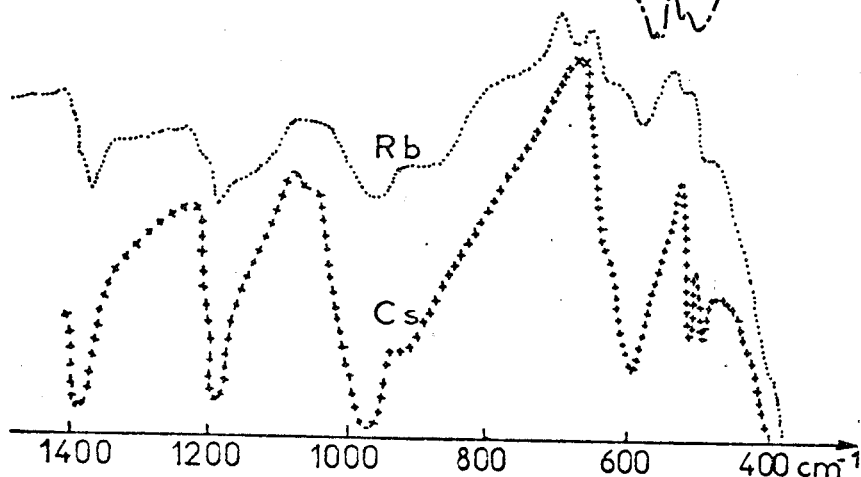


TABLEAU II-9 - SPECTRES INFRAROUGES DE  $M'(SO_3Cl)_4$ ,  $Al(SO_3Cl)_3$  et  $Ga(SO_3Cl)_3$  (nombres d'onde en  $cm^{-1}$ )

| SO <sub>3</sub> Cl<br>espèces at-<br>tendues pour<br>C <sub>3v</sub><br>C <sub>s</sub> | Li-B                                    | Na-B         | K-B              | Rb-B              | Cs-B             | Li-Al            | Na-Al            | K-Al             | Li-Ga           | Na-Ga             | Al                | Ga                |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                                                                        | E $\begin{cases} A'' \\ A' \end{cases}$ |              |                  | 320<br>340<br>365 |                  |                  |                  |                  | 310<br>350      |                   |                   |                   |
| A <sub>1</sub> — A'                                                                    |                                         |              | 395<br>440       |                   |                  |                  |                  | 385              |                 |                   | 480               | 500               |
| E $\begin{cases} A'' \\ A' \end{cases}$                                                | 498                                     | {495<br>510  | {495<br>516      | {490<br>520       | {495<br>512      | {ép.530<br>550   | {ép.535<br>545   | {ép.525<br>545   | {ép.535<br>560  | {515<br>550       | 525               | 515<br>540        |
| A <sub>1</sub> — A'                                                                    | 605                                     | 618<br>650   | 620<br>655       | 625<br>675        | 640              | 600<br>650       | 590<br>645       | 595<br>630       | 630             | 590<br>630<br>790 | 590<br>660<br>775 | 590<br>640<br>765 |
| A <sub>1</sub> — A'                                                                    | {910<br>955                             | {915<br>950  | 960              | 960               | {910<br>970      | 1065             | 1080             | 1078             | {950-5<br>950-5 | 930               | 960               | 925               |
| E $\begin{cases} A'' \\ A' \end{cases}$                                                | 1065                                    | 1065         | 1062             | 1065              | 1065             | 1080             | 1080             | 1078             | 1060            | 1060              | 1075              | 1055              |
| E $\begin{cases} A'' \\ A' \end{cases}$                                                |                                         |              | {ép.1140<br>1200 | {ép.1140<br>1190  | {ép.1140<br>1190 | {ép.1165<br>1205 | {ép.1175<br>1205 | {ép.1170<br>1200 | {1110<br>1160   | {1145<br>1185     | 1160              | 1130              |
|                                                                                        | 1370                                    | 1370<br>1395 | 1380<br>1385     | 1380              | 1390             | 1360             | 1365             | 1368             | 1325            | 1400              |                   |                   |



- FIGURE II-2-



Par contre , les spectres Infra-rouge ne permettent de tirer aucune conclusion quant à la formation d'espèces où le métal serait tétracoordonné.

Dans l'infrarouge lointain (domaine inférieur à  $250 \text{ cm}^{-1}$ ) on doit attendre la fréquence de déformation angulaire du pont  $\text{B}-\text{O}-\text{S}$ . Le spectre de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ , déjà peu stable dans les supports habituels, a été réalisé sur un spectromètre par transformée de Fourier. Ce spectre n'est cependant pas exploitable car les réactions avec les divers supports ne sont plus négligeables en raison des temps d'enregistrements plus longs et de la nécessité de travailler sous vide.

D'autre part, les vibrateurs  $[\text{M}(\text{OR})_4]^-$  étudiés dans la littérature sont trop différents pour une quelconque discussion approfondie.

### 3 - Conclusion

En conclusion l'étude par spectrométrie d'absorption infrarouge nous permet d'exclure les formulations  $\text{M}'\text{MCl}_2(\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl})_2$  et  $\text{M}'\text{MCl}_4 \cdot 4\text{SO}_3$ . Par contre il est certain que des vibrateurs  $\text{SO}_3\text{Cl}$  sont présents dans toutes les molécules, sans cependant qu'il soit possible de trancher entre une formulation de chlorosulfate mixte ou tétrachlorosulfatométallate . Par contre l'analogie des résultats dans tous les cas permet d'affirmer valablement que si l'une des structures peut être établie avec certitude pour l'un quelconque des sels, de fortes présomptions existent pour qu'il en soit de même des autres. C'est la raison pour laquelle nous avons poursuivi notre étude à la fois par diffusion Raman puis par radiocristallographie.

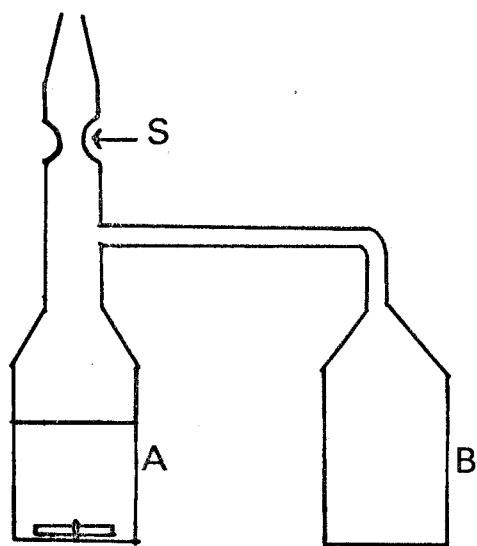
## D - SPECTRES RAMAN DES COMPOSES $M'B(SO_3Cl)_4$

### 1 - Préparation des échantillons et enregistrement des spectres

Tous les composés  $M'M(SO_3Cl)_4$  obtenus à l'état de poudres présentent en spectrométrie Raman une très forte fluorescence interdisant l'enregistrement de tout spectre. Ces sels, se décomposant avant fusion, ne peuvent pas être purifiés par la méthode de fusion de zone. Par contre une technique de purification par recristallisation lente a été mise au point pour les composés  $M'B(SO_3Cl)_4$ . Deux variantes de la méthode ont été employées successivement, la seconde ayant supplanté la première parce que plus facile à mettre en oeuvre.

#### a - cristallisation des échantillons dissous dans un solvant mixte $SO_2-SOCl_2$

On synthétise une quantité de l'ordre de 1 g de  $M'B(SO_3Cl)_4$  dans environ 100 cc de  $SO_2$  contenu dans la partie A de l'appareil de la figure II-3.



On y introduit 50 cc de  $SOCl_2$  et on scelle l'appareil en S, sous pression réduite après avoir refroidi la solution vers  $-60^\circ C$ .

On réalise ensuite un gradient de température entre les parties A et B de l'appareillage, la température de B étant légèrement inférieure à celle de A (par exemple  $20^\circ - 0^\circ$ ).  $SO_2$  du solvant mixte passe lentement en B et le composé  $M'B(SO_3Cl)_4$ , insoluble dans  $SOCl_2$  pur, cristallise en A.

- FIGURE II-3 -

Suivant la valeur du gradient de température, on obtient des cristaux de taille variable. Un essai trop rapide ayant conduit à un échantillon de mauvaise qualité, peut être repris en inversant le gradient de température.

b - Recristallisation en solvant mixte  $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{SOCl}_2$

Les composés  $\text{M}'\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  sont bien solubles dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Une petite quantité de produit en poudre est mise en suspension dans  $\text{SOCl}_2$  que l'on porte ensuite vers  $75^\circ\text{C}$ . On ajoute, goutte à goutte,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  jusqu'à dissolution totale. On a alors une solution saturée de  $\text{M}'\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans le solvant mixte  $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{SOCl}_2$ . Par refroidissement lent jusqu'à la température ambiante on obtient là aussi des cristaux. Lorsque leur taille n'est pas convenable, une redissolution à chaud du produit permet de reprendre l'essai.

Comme on pouvait s'y attendre plus la vitesse d'évaporation du  $\text{SO}_2$  dans le premier cas ou de refroidissement de la solution dans le second cas est grande plus les cristaux sont petits.

En spectrométrie Raman la fluorescence, alors nettement moins importante que pour les échantillons de poudres, est d'autant plus faible que les cristaux sont plus petits.  $\text{LiB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  qui conduit principalement à de gros cristaux (blocs à base hexagonale de  $0,5 \text{ cm}^2 \times 0,5 \text{ cm}$  de longueur environ) est le sel le plus fluorescent. Dans aucun cas ce phénomène n'a pu être totalement éliminé, ce qui peut avoir pour effet de masquer certaines raies faibles. Les échantillons dont la plus grande dimension est inférieure à 1 mm sont généralement monocristallins et sont utilisables en radiocristallographie.

c - Enregistrement des spectres

Les enregistrements des spectres Raman ont été réalisés sur un spectro-

mètre à triple monochromateur équipé d'une source laser spectra physics à argon ionisé dont on a utilisé principalement la longueur d'onde  $\lambda = 514,5$  nm. L'emploi dans certains cas d'autres raies excitatrices notamment celle de longueur d'onde  $\lambda = 488,0$  nm nous a permis de diminuer au maximum les effets de la fluorescence.

Les spectres des différents sels  $M'B(SO_3Cl)_4$  ( $M'=Li,Na,K, Rb$  et  $Cs$ ) sont reportés sur la figure II-4 depuis le voisinage de l'excitatrice jusque  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences sont répertoriées dans le tableau II-10 avec l'indication des intensités :

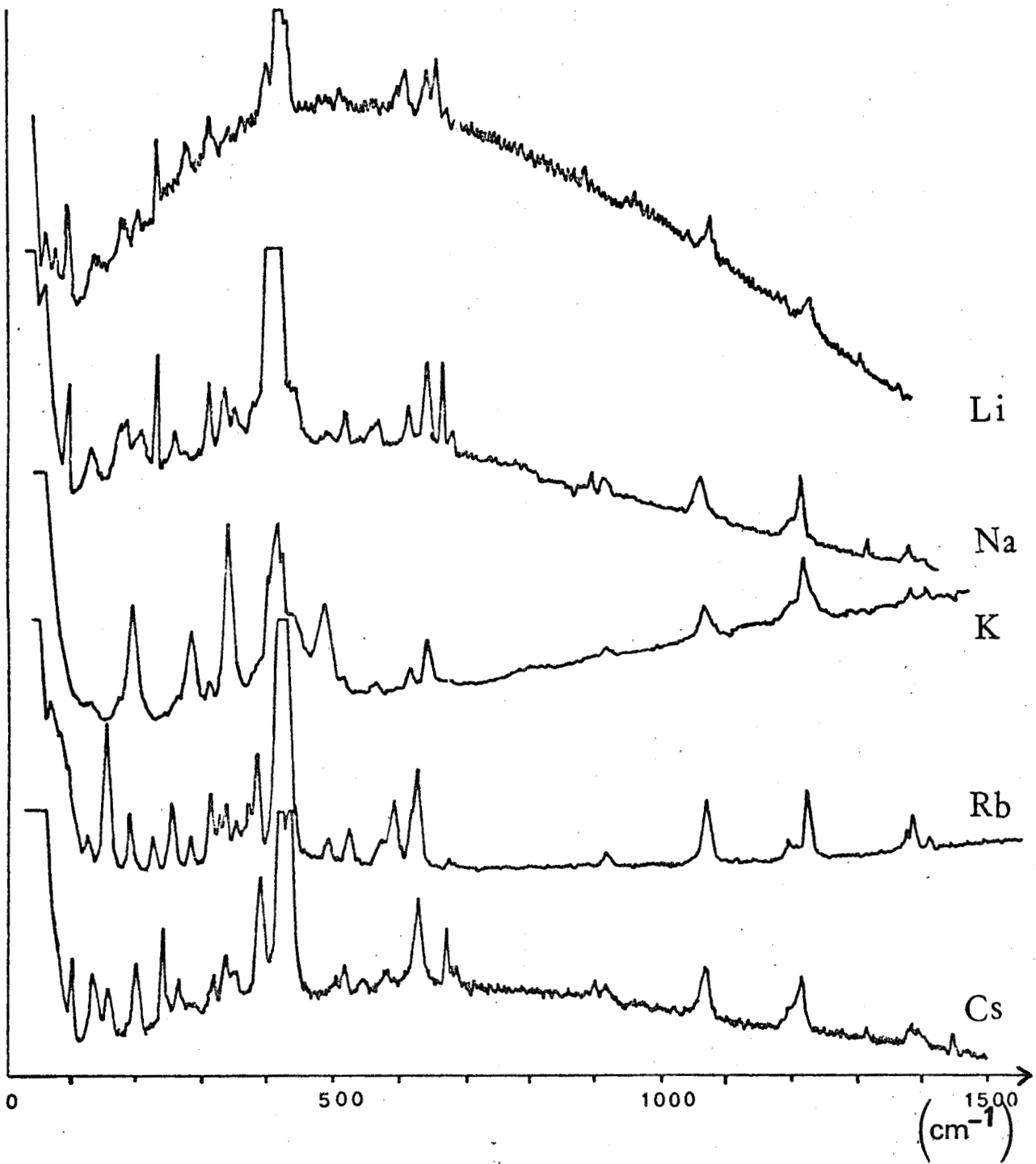
f : faible, m: moyenne, F : forte et ép : épaulement.

La similitude observée pour les spectres Raman de l'ensemble des sels, tout comme celle déjà observée pour les spectres infrarouges, laisse prévoir des structures moléculaires analogues.

L'exploitation complète de ces spectres n'est réalisable que si l'on connaît au préalable les fréquences de vibration correspondant aux molécules isolées. En effet, de nombreuses raies présentes à l'état solide qui peuvent être dues soit à des éclatements des modes d'espèces E ou F, soit à des effets de couplages, viennent en compliquer l'interprétation.

La fusion des tétrachlorosulfatoborates n'intervenant pas avant la décomposition, nous avons dû nous limiter à l'étude en solution. Après divers essais nous avons retenu  $SO_2$  comme solvant pour les composés Rb et  $CsB(SO_3Cl)_4$  et  $CH_3CO_2H$  pour Na et  $KB(SO_3Cl)_4$ .

Les valeurs des fréquences correspondantes sont aussi reportées dans le tableau II-10 avec indication des polarisations des raies lorsqu'elles ont pu être déterminées sans ambiguïté. Nous avons abordé leur interprétation en nous aidant des spectres Raman de  $NO_2SO_3Cl$  fondu (69c) et  $NH_4SO_3Cl$  fondu (71g).



- FIGURE II-4 -



- TABLEAU II-10 - SPECTRES RAMAN DE M'B(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub> et MSO<sub>3</sub>Cl

| MSO <sub>3</sub> Cl fondus (*) |                 | modes attendus pour SO <sub>3</sub> Cl |                      | Solutions dans  |      |                                   |         | Echantillons Polycristallins solides. |                      |                      |                      |                      |
|--------------------------------|-----------------|----------------------------------------|----------------------|-----------------|------|-----------------------------------|---------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| NO                             | NH <sub>4</sub> | C <sub>3v</sub>                        | C <sub>s</sub>       | SO <sub>2</sub> |      | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H |         | L1                                    | Na                   | K                    | Rb                   | Cs                   |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 135 f                                 | 146 f                | 132 f                |                      | 128 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 180 f                                 |                      | 188 f                | 156 m                | 152 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 | 220  | 218 dp                            | 218 dp  | 200 f                                 | 211 f                | 228 f                | 193 f                | 190 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       |                      | 240 f                | 233 m                | 230 m                |
|                                |                 |                                        |                      | 254             | 260  |                                   |         | 264 f                                 | 258 f                | 260 f                | 256 f                | 260 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 274 m                                 |                      |                      | 285 f                |                      |
| 314                            | 317 dp          | v <sub>6</sub> (E)                     | A <sup>o</sup><br>A' | {312<br>{332    | 318  | 314 dp                            | 314 dp  | 315 m                                 | 317 m                | 314 m                | 316 m                | 312 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 342 f                                 | 343 F                |                      | 328 f                | 332 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       | 356 F                |                      | 338 f                | 343 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 364 f                                 | 364 f                | 365 m                | 356 f                |                      |
|                                |                 |                                        |                      | 386             |      |                                   |         |                                       | 386 f                | 388 m                | 386 m                | 384 F                |
| 380                            | 378 p           | v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )       | A'                   | 414             | 415  | 372 p                             | 375 p   | 403 f                                 | 401 F                | 399 m                |                      |                      |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 424 F                                 | 418 F                | 407 m                |                      | 417 F                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       | 429 F                |                      | 426 F                | 430 F                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 435 f                                 |                      |                      |                      |                      |
|                                |                 |                                        |                      |                 | 464  | 458 p                             | 459 p   | 462 f                                 | 446 F                | 458 F                |                      |                      |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 488 f                                 |                      | 469 F                |                      |                      |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       | 499 F                | 501 f                | 493 f                | 486 f                |
| 544                            | 547 dp          | v <sub>5</sub> (E)                     | A <sup>o</sup><br>A' | 515             |      | {512 ép<br>{528                   | 520     | 518 F                                 | 519 m                |                      | 525 f                | 512 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       | 527 f                |                      |                      |                      |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       |                      | 570 f                |                      | 537 f                |
| 630                            | 635 p           | v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )       | A'                   | 620             | 620  | solvent                           |         | 620 m                                 | 620 m                | 630 f                | 630 m                | 576 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 643 m                                 | 647 F                |                      |                      | 625 m                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       |                      |                      | 670 m                |                      |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       |                      | 690 f                | 685 f                | 682 f                |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         |                                       |                      | 715 m                |                      |                      |
| 1050                           | 1054 p          | v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )       | A'                   | 1070            | 1070 | 1046 p                            | 1044 p  | 1080 m                                | 1069 m               | 1062 m               | 1058 m               | 1065 m               |
| 1260                           | 1248 dp         | v <sub>4</sub> (E)                     | A <sup>o</sup><br>A' | 1215            | 1220 |                                   | 1212    | {1199 ép.<br>{1235 m                  | {1203 ép.<br>{1223 m | {1202 ép.<br>{1216 m | {1192 ép.<br>{1223 m | {1192 ép.<br>{1210 m |
|                                |                 |                                        |                      |                 | 1335 |                                   |         | 1372 f                                | 1372 f               | 1378 f               |                      |                      |
|                                |                 |                                        |                      | 1390            |      |                                   | solvent | 1387 f                                | 1384 f               | 1408 f               | 1385 f               |                      |
|                                |                 |                                        |                      |                 |      |                                   |         | 1399 f                                | 1396 f               | 1448 f               | 1447 f               |                      |

\* Auger et Coll.



## 2 - Discussion des résultats

L'analogie avec les chlorosulfates alcalins en ce qui concerne les fréquences des raies observées pour les 4 spectres en solution révèle, là encore, la présence des groupements  $\text{SO}_3\text{Cl}$ . Le nombre de raies, supérieur à 6, permet de leur attribuer la symétrie  $C_s$ . D'autre part, l'inexistence de groupements  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$  est confirmée par l'absence des raies caractéristiques des ponts  $\text{S}-\text{O}-\text{S}$  dans la région  $730-850\text{ cm}^{-1}$ . Il en est de même pour les fréquences de l'ion  $\text{BCl}_4^-$ , ce qui permet d'exclure sans ambiguïté ce motif.

Ceci nous amène à considérer la présence d'ions  $\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4^-$  et  $\text{M}^+$ . C'est à partir de cette hypothèse que nous avons tenté de réaliser l'attribution des fréquences de nos spectres.

Par analogie avec la raie pointée vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  et  $1054\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  fondus, la raie polarisée observée à  $1046\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NaB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et  $1044\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  en solution dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  est attribuée à une vibration de valence symétrique  $A'$  du groupement  $\text{SO}_3$ . Celle-ci se retrouve à  $1070\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{RbB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et  $\text{CsB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  en solution dans  $\text{SO}_2$ .

La raie à  $1215\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{RbB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ ,  $1220\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{CsB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{SO}_2$  et  $1212\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  se trouve dans la région où l'on observe la vibration de valence antisymétrique de  $\text{SO}_3$   $\nu_4(E)$  pour  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  ( $1260\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  ( $1248\text{ cm}^{-1}$ ). Dans l'hypothèse d'une symétrie  $C_s$ , ce mode éclate en deux composantes  $A'$  et  $A''$ . La mauvaise qualité des spectres ne nous permet pas d'observer cet éclatement mais il est vraisemblable que la fréquence vers  $1215\text{ cm}^{-1}$  est relative au mode  $A'$  généralement plus intense. Cette hypothèse semble confirmée par le fait que nous enregistrons bien un dédoublement à l'état solide.

Les raies à  $620$  et  $515\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{RbB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{SO}_2$  correspondent vraisemblablement à des mouvements de déformation de  $\text{SO}_3$  puisqu'elles se retrou-



vent à  $630$  et  $544 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  et  $653$  et  $547 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ . Par référence à l'attribution proposée pour ces chlorosulfates, la raie à  $620 \text{ cm}^{-1}$  serait relative à une vibration de déformation symétrique d'espèce  $A'$ , celle à  $515 \text{ cm}^{-1}$  se rapporterait à une des 2 composantes d'une autre vibration de déformation asymétrique et serait vraisemblablement d'espèce  $A'$ . La seconde composante appelle les mêmes remarques que précédemment puisqu'elle n'est observée qu'à l'état solide sauf pour  $\text{NaB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  où elle apparaît sous la forme d'un épaulement vers  $512 \text{ cm}^{-1}$ .

Les raies intenses repérées à  $312$  et  $414 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{RbB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ ,  $318$  et  $415 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{CsB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{SO}_2$ ,  $314$  et  $372 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NaB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ ,  $314$  et  $375 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  pour lesquels la première est dépolarisée et la seconde polarisée sont caractéristiques de vibrations de liaisons S-Cl. Par analogie avec les chlorosulfates alcalins, la première doit correspondre à une vibration de balancement d'espèce  $A'$  et devrait là encore être couplée à une vibration d'espèce  $A''$ . Les deux composantes sont cette fois observées à l'état isolé pour  $\text{RbB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  ( $312\text{-}332 \text{ cm}^{-1}$ ). Le nombre d'onde vers  $415 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration de valence d'espèce  $A'$ , des liaisons S-Cl mises en évidence respectivement à  $380 \text{ cm}^{-1}$  et  $379 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  à l'état fondu.

Dans les zones de fréquences non imputables semble-t-il aux groupements  $\text{SO}_3\text{Cl}$  notamment vers  $220 \text{ cm}^{-1}$ ,  $260 \text{ cm}^{-1}$ ,  $460 \text{ cm}^{-1}$  et au delà de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , on retrouve selon le sel considéré quelques raies supplémentaires. Nous serions tentés d'attribuer la fréquence de vibration observée à  $464 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{CsB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{SO}_2$ ,  $458 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NaB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et  $459 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (qui est la plus intense et qui est totalement polarisée) à la vibration de valence  $\nu_1(A_1)$  caractéristique d'un squelette  $\text{BO}_4$ . Les raies observées vers  $220\text{-}260 \text{ cm}^{-1}$ , étant donnée la zone de fréquence, pourraient correspondre aux vibrations  $\nu_2(E)$  et  $\nu_4(F_2)$  du même groupement.

Les raies faibles à  $1390 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{RbB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ ,  $1335 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{CsB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  sont trop éloignées des fréquences de vibration de  $\text{SO}_3$  habituel-

les pour correspondre à des levées de dégénérescence de modes d'espèce E observés pour  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  de symétrie  $\text{C}_{3v}$ . Elles sont dues certainement à des effets de couplages entre vibreurs. La largeur de la raie excitatrice ne permet pas d'observer la raie vers  $140 \text{ cm}^{-1}$  où Forel et Coll. (70c) trouvent une vibration de déformation  $\text{B}-\text{O}-\text{S}$ . Par contre pour les spectres à l'état solide, une raie est toujours présente dans la zone  $130-150 \text{ cm}^{-1}$  et peut être attribuée à ce mode.

Il faut signaler aussi, dans les spectres des solides, la présence en deça de  $130 \text{ cm}^{-1}$  de quelques raies difficiles à pointer en raison de la fluorescence. Elles correspondent à des modes de réseau et sont évidemment absentes en solution.

### 3 - Conclusion

De l'étude des spectres en diffusion Raman des sels  $\text{M}'\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  il ressort deux résultats intéressants.

D'une part elle confirme l'absence de motifs  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$  et  $\text{BCl}_4^-$  mais par contre la présence de groupements  $\text{SO}_3\text{Cl}$ .

D'autre part, nous pensons avoir repéré au moins la fréquence  $\nu_1$  du squelette  $\text{BO}_4$ , ce qui permet d'envisager la formulation de tétrachlorosulfatoborates. La faible intensité des raies rendent cependant cette dernière conclusion fragile. Il nous a donc semblé indispensable de compléter l'étude de l'un d'entr'eux, à la fois en solution et à l'état cristallisé, par d'autres méthodes physicochimiques.

LE TETRACHLOROSULFATOBORATE

DE POTASSIUM :  $\text{KB} (\text{SO}_3\text{Cl})_4$

DISSOCIATION IONIQUE ET STRUCTURE CRISTALLINE

## - CHAPITRE III -

### LE TETRACHLOROSULFATOBORATE DE POTASSIUM : $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$

#### DISSOCIATION IONIQUE ET STRUCTURE CRISTALLINE

##### I - DISSOCIATION DE $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ DANS $\text{SO}_2$ LIQUIDE

La facilité de préparation de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et sa solubilité dans  $\text{SO}_2$  en faisait un matériel de choix pour l'étude de sa dissociation.

##### A - RAPPELS THEORIQUES

La conductivité équivalente d'un électrolyte exprimée en  $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  est définie par :

$$\Lambda = \frac{1000k}{c} \cdot \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right] \quad (\text{III-1})$$

$k$  = constante de la cellule de mesure

$c$  = concentration de l'électrolyte en moles/l

$R$  = résistance de la solution pour une concentration donnée en ohms.

$R_0$  = résistance du solvant pur en ohms.

Aux concentrations suffisamment faibles, elle doit vérifier la loi limite découlant de la théorie d'Onsager pour un électrolyte 1-1

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[ \frac{2,801 \cdot 10^6 \Lambda_0}{2(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{1/2})} + \frac{41,25 \times 2}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{c} \quad (\text{III-2})$$

qui correspond à la loi empirique de Kohlrausch

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{c} \quad (\text{III-3})$$

$\Lambda_0$  = conductivité équivalente limite de l'électrolyte

L'équation III-3 décrit la variation de la conductivité équivalente en fonction de la concentration avec

$$\alpha = \frac{8,18 \times 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \Lambda_0 + \frac{82,5}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} = m \Lambda_0 + p \quad (\text{III-4})$$

- $\alpha$  = pente de la droite  $\Lambda = f(\sqrt{c})$
- $\epsilon$  = constante diélectrique du solvant
- $\eta$  = viscosité du solvant
- $T$  = température absolue

Les termes  $m$  et  $p$  rendent compte de l'abaissement de la conductivité équivalente en raison des effets de relaxation et d'électrophorèse respectivement.

L'effet de relaxation est le phénomène de retard à l'arrangement d'équilibre des ions en solution lorsque l'on applique de l'extérieur un champ électrique.

L'effet d'électrophorèse est le phénomène de freinage des ions par les

molécules de solvant mises en mouvement par les ions de signe contraire. Ce freinage est fonction de la viscosité du solvant. Onsager a supposé ces 2 effets indépendants l'un de l'autre et a fait un certain nombre d'approximations pour établir sa loi.

Lorsque l'électrolyte est partiellement dissocié suivant l'équilibre



sa constante vraie de dissociation s'écrit :

$$K = \frac{(A^-)(B^+)}{(AB)} \times f_{\pm}^2$$

$(A^-)$ ,  $(B^+)$  et  $(AB)$  étant les concentrations des espèces correspondantes,  $f_{\pm}$  le coefficient d'activité moyen des 2 espèces d'ions,  $f_{AB}$  est pris égal à 1 tant que la solution n'est pas trop concentrée

Si une mole de départ de concentration  $c$  a conduit à la formation de  $\gamma$  ions  $A^-$  et  $\gamma$  ions  $B^+$ ,  $\gamma$  est appelé coefficient de dissociation. En simplifiant l'écriture de  $f_{\pm}^2$  en  $f^2$  on a alors :

$$K = \frac{\gamma^2 c^2 f^2}{(1-\gamma)c} = \frac{\gamma^2 c f^2}{1-\gamma}$$

Nous avons effectué le calcul de cette constante en utilisant la méthode de Fuoss (35a) à partir des données  $\Lambda = f(\sqrt{c})$ .

L'équation III-3 s'écrit alors dans le cas d'un électrolyte partiellement dissocié :

$$\Lambda = \gamma(\Lambda_0 - \alpha\sqrt{c\gamma})$$

soit

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 - \alpha\sqrt{c\gamma}} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \times \left[ \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{\Lambda_0} \sqrt{c\gamma}} \right]$$

en posant

$$z = \alpha \Lambda_0^{-3/2} \sqrt{c\Lambda} \text{ et } F(z) = 1 - z \left( 1 - z \left[ 1 - z(1 - \dots)^{-1/2} \right]^{-1/2} \right)^{-1/2}$$

à partir des valeurs de  $F(z)$  données dans la table établie par Fuoss (35a), on peut déterminer alors

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(z)}$$

$f^2$  est calculé à partir de la loi limite de Debye-Hückel :

$$-\log_{10} f^2 = 2\beta \sqrt{c\gamma}$$

valable pour une solution très diluée et une association assez forte.

avec  $\beta = 0,4343 \frac{e^2}{2\epsilon k'T} \left( \frac{8\pi N e^2}{1000\epsilon k'T} \right)^{1/2}$

$e = 4,770 \cdot 10^{-10}$  e.s. u.

$N = 6,023 \cdot 10^{23}$

$k' =$  constante de Boltzman =  $1,371 \cdot 10^{-16}$  erg/°/molécule

$\epsilon =$  constante diélectrique du solvant

puis  $\frac{F(z)}{\Lambda}$  et  $\frac{c\Lambda f^2}{F(z)}$

en traçant  $\frac{F(z)}{\Lambda}$  en fonction de  $\frac{c\Lambda f^2}{F(z)}$  pour des concentrations inférieures

à  $3 \times 10^{-7} \epsilon^3$ , la droite obtenue admet  $\frac{1}{\Lambda_0}$  comme ordonnée à l'origine et

$\frac{1}{k\Lambda_0^2}$  pour pente . L'examen de la droite permet donc de déterminer la

conductivité équivalente limite ainsi que la constante de dissociation K de l'électrolyte.

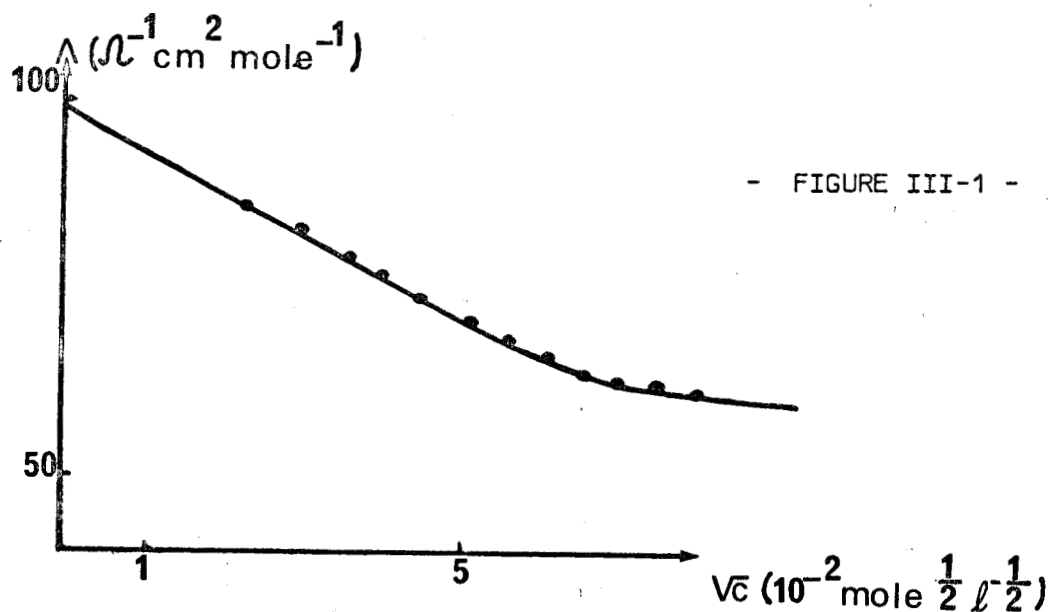
## B - RESULTATS

Dans le solvant  $\text{SO}_2$  liquide, seule l'étude des espèces  $\text{M}'\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  était possible. Parmi les différents sels, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ .

Nous utilisons l'appareillage de la figure I-2. La valeur de la constante de cellule est déterminée préalablement par mesure de la résistance d'une solution de  $\text{KCl}$  N/10 à  $25^\circ\text{C}$  (33a).

L'ensemble du montage est ensuite thermostaté à  $-30^\circ\text{C}$ . Dans le réacteur R, on introduit d'abord le solvant pur. On lui ajoute par petites fractions une solution de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  par l'intermédiaire de la burette B. On réalise ainsi en R une solution de concentration variant de 0 à une concentration déterminée.

Nous calculons les valeurs de  $\Lambda$  définies par (III-1) pour plusieurs manipulations. L'allure des graphes  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  est toujours la même que celle de la figure III-1.





On observe une variation linéaire de  $\Lambda$  en fonction de  $\sqrt{c}$  si  $c < 4,2 \cdot 10^{-3}$  mole/l. En raison de l'hygroscopicité de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  nous n'avons pas travaillé à des concentrations  $< 6,2 \cdot 10^{-4}$  mole/l. Par extrapolation à  $\sqrt{c} = 0$  on trouve la valeur de  $\Lambda_0$  (conductibilité équivalente limite). Dans chaque cas, cette valeur permet le calcul de la pente de la droite théorique si le comportement est celui d'un électrolyte fort.

On utilise pour cela l'équation III-4 dont on détermine les différents paramètres à l'aide des données bibliographiques. Pour le solvant  $\text{SO}_2$  liquide à  $-30^\circ\text{C} = 243^\circ\text{K}$  on trouve la constante diélectrique  $\epsilon = 19,3$  et la viscosité  $\eta = 5,3 \cdot 10^{-3}$  poise. La valeur de la constante pour la cellule utilisée est de 1,06.

Les résultats sont reportés dans le tableau III-1 pour 2 manipulations.

- TABLEAU III - 1 -

| manipulations                                          | 1    | 2     |
|--------------------------------------------------------|------|-------|
| $\Lambda_0$ par extrapolation                          | 97,5 | 101,5 |
| pente théorique                                        | 474  | 480   |
| pente observée                                         | 518  | 560   |
| $\frac{\text{pente théorique}}{\text{pente observée}}$ | 1,09 | 1,16  |

Compte tenu des difficultés expérimentales (produits hygroscopiques en très faibles concentrations et solvant à bas point d'ébullition, donc difficile à conserver anhydre) l'écart pente observée - pente théorique reste faible. Ce résultat implique une relativement forte dissociation de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  dans  $\text{SO}_2$  en un cation et un anion monovalents soit  $\text{K}^+$  et  $\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4^-$ .

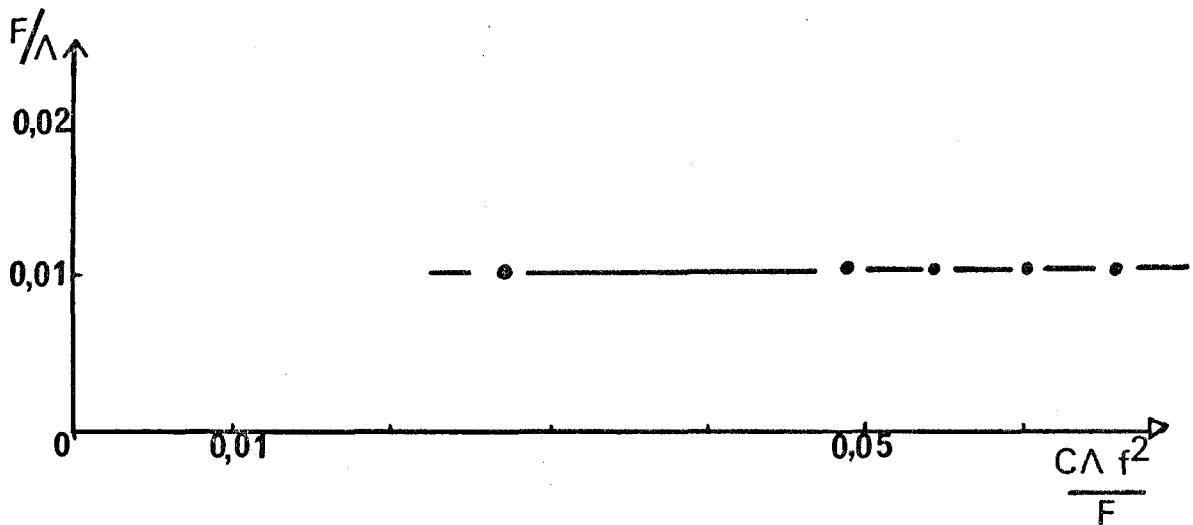
Les calculs nécessaires à la détermination de la constante de dissociation

figurent dans le tableau III-2 pour la première manipulation pour laquelle  $\Lambda_0 = 97,5$ ,  $\alpha = 474$   $\beta = 5,6239$ .

- TABLEAU III-2 -

| $c(\text{mole l}^{-1})$ | $\Lambda$<br>( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$ ) | $\sqrt{c\Lambda}$ | $z$    | $F(z)$ | $f^2$  | $F/\Lambda$ | $\frac{c\Lambda f^2}{F}$ |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|-------------|--------------------------|
| $5,06 \cdot 10^{-4}$    | 85                                                          | 0,2074            | 0,1021 | 0,8918 | 0,5820 | 0,01049     | 0,02711                  |
| $13,10 \cdot 10^{-4}$   | 78,4                                                        | 0,3205            | 0,1578 | 0,8263 | 0,3965 | 0,01054     | 0,04930                  |
| $16 \cdot 10^{-4}$      | 75,9                                                        | 0,3464            | 0,1716 | 0,8092 | 0,3620 | 0,01066     | 0,05433                  |
| $20,25 \cdot 10^{-4}$   | 72,9                                                        | 0,3841            | 0,1891 | 0,7867 | 0,3210 | 0,01079     | 0,06024                  |
| $25,98 \cdot 10^{-4}$   | 70,4                                                        | 0,4276            | 0,2107 | 0,7580 | 0,2755 | 0,01076     | 0,06848                  |

En reportant les valeurs  $F/\Lambda$  en fonction de  $\frac{c\Lambda f^2}{F}$  dans un repère ortho normé on obtient des points pratiquement alignés (figure III-2).



- FIGURE III - 2 -



Nous avons déterminé par la méthode des moindres carrés la droite repré-

sentative de ces points. On lui trouve une pente de 0,007753 et une ordonnée à l'origine de 0,01024. Ceci nous donne  $\Lambda_0 \approx 97,6$  et  $K \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$ .

A partir de la valeur de  $K$  on peut déterminer le coefficient de dissociation de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  pour une certaine concentration à l'aide de l'équation

$$K = \frac{\gamma^2 c^2 f^2}{(1-\gamma)c} = \frac{\gamma^2 c f^2}{1-\gamma}$$

Le calcul de  $\gamma$  doit se faire dans la gamme de concentration utilisée pour déterminer  $K$ .

On trouve pour  $c = 10^{-3}$  mole/l :  $\gamma \approx 0,97$

Les courbes  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  pour les autres sels alcalins (Li, Na, Rb et Cs), analogues, conduisent aux mêmes conclusions. L'écart pente observée - pente théorique paraît plus faible pour les alcalins plus lourds moins électronégatifs. Ceci traduit, semble-t-il une dissociation plus importante de ces sels en solution.

L'hygroscopicité du soluté et la volatilité du solvant incitent à la prudence quant à la valeur quantitative des résultats. Cependant l'étude conductimétrique en solution de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  montre que celui-ci est fortement dissocié en 2 ions qui sont vraisemblablement  $\text{K}^+$  et  $\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4^-$ . Leur existence à l'état solide qu'il paraît logique de supposer pourra être confirmée par l'étude de la structure cristalline du produit.

## II - STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$

### A - INTRODUCTION

La détermination de la structure cristalline de composés  $\text{M}'\text{M}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  était d'un intérêt évident puisqu'elle seule pouvait apporter la confirmation des conclusions entrevues à partir des données de la spectrométrie de vibration mais dont les preuves étaient insuffisantes.

Elle a pu être réalisée pour  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  puisque, en raison de sa solubilité, il a été possible d'en préparer des monocristaux et que, grâce à une aide efficace et à une collaboration étroite avec G. Mairesse, la structure a pu être entièrement élucidée et décrite dans un travail (78a). Nous nous limiterons dans le cadre de ce mémoire à un bref exposé de la partie expérimentale suivi de la description détaillée et commentée de la structure.

### B - PARTIE EXPERIMENTALE

Les monocristaux sont obtenus par la méthode de refroidissement lent d'une solution saturée dans le solvant mixte  $\text{SOCl}_2$ - $\text{HSO}_3\text{Cl}$  pauvre en  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . Pour obtenir des monocristaux utilisables en radiocristallographie, l'abaissement de température de 75 à 25°C doit être effectué avec une vitesse de refroidissement comprise entre 2 et 5°/h. Les cristaux se présentent alors sous forme d'aiguilles qui peuvent atteindre plusieurs millimètres de longueur. Ils sont très hygroscopiques et sont récupérés sous courant d'azote sec. Après lavage par le tétrachlorure de carbone préalablement déshydraté ils sont introduits dans des capillaires de silice que l'on scelle ensuite.

La connaissance de la densité du produit est nécessaire à l'évaluation du nombre de motifs par maille élémentaire. Elle est déterminée par pycnométrie avec comme liquide dispersif du tétrachlorure de carbone séché sur  $\text{CaCl}_2$ . La valeur trouvée est  $d_{\text{mes.}} = 2,07 \text{ g cm}^{-3}$ .

L'étude structurale a été faite à partir d'un monocristal de dimensions approximatives 0,25 x 0,20 x 0,20 mm.

Une étude préliminaire sur les clichés de cristal tournant et de Weissenberg a montré que la symétrie cristalline de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  était proche de celle d'un système quadratique I et que les paramètres de la maille élémentaire étaient voisins de 14 Å pour a et 8 Å pour c. L'axe d'allongement des cristaux en forme d'aiguilles correspond à la direction de cet axe c.

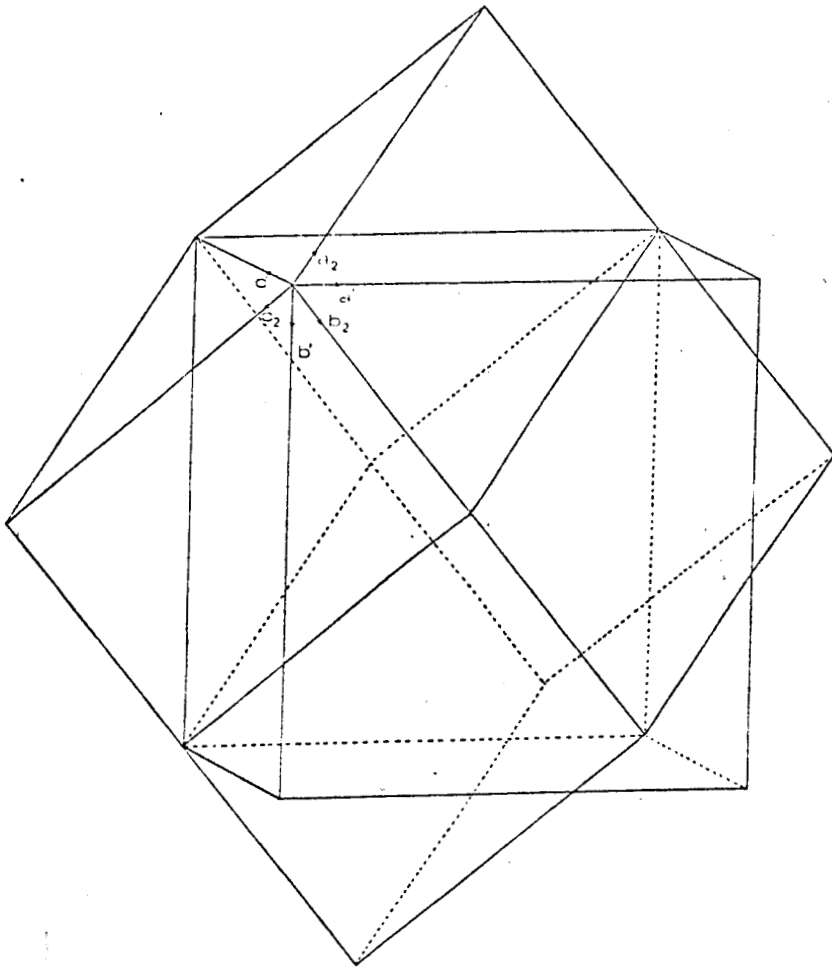
Pour une telle maille élémentaire, la densité expérimentale permet de conclure à la présence de 4 motifs  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  ( $d_{\text{calc.}} = 2,09 \text{ g cm}^{-3}$ ).

La détermination de la symétrie exacte du cristal a ensuite été réalisée sur diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100 utilisant la radiation  $\text{K}\alpha$  d'un tube au Molybdène ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) et équipé d'un monochromateur de graphite.

Les paramètres non affinés de la pseudo maille quadratique sont alors  $a = 14,14$ ,  $b = 14,13$  et  $c = 6,15 \text{ \AA}$   $\alpha = \beta = 92,45^\circ$  et  $\gamma = 90,62^\circ$ . Le produit cristallise donc en fait dans un système triclinique, le volume de cette maille étant égal à la moitié de celui de la pseudomaille quadratique.

Les paramètres de la maille triclinique ont été déterminés à partir de 25 réflexions indépendantes choisies par le diffractomètre. Les valeurs obtenues après affinement des angles d'orientation, sont :  $a = 10,513(3)$ ,  $b = 10,838(7)$ ,  $c = 10,965(11) \text{ \AA}$  ;  $\alpha = 99,21(3)$ ,  $\beta = 135,48(3)$ ,  $\gamma = 97,15(3)^\circ$  ;  $V = 813,4 \text{ \AA}^3$  ( $Z=2$ ). La correspondance entre les 2 mailles est représentée sur la figure III-3. La maille triclinique est construite à partir des demi-diagonales de la pseudoquadratique.

6280 réflexions indépendantes ont été enregistrées dans le domaine spatial limité par l'intervalle angulaire  $2 < \theta < 35^\circ$  et dans l'hémisphère tel que l soit positif. Le balayage du type  $\omega-2\theta$  avait une vitesse de  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$



- FIGURE III-3 -  
Correspondances entre  
les mailles triclinique  
(indices 2) et pseudoquadratique  
(indice') de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$

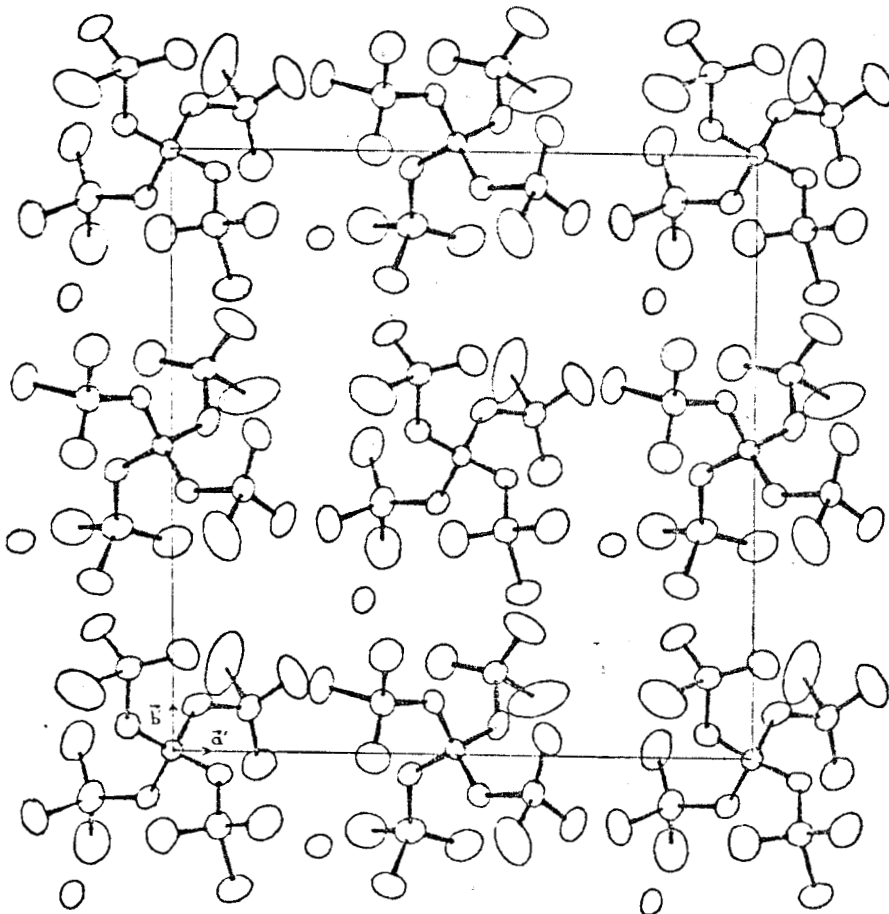


FIGURE III-4 - Projection de la structure suivant l'axe  $\vec{c}'$  de la pseudomaille



et une largeur de balayage de  $1,40^\circ$ . Le fond continu a été mesuré de part et d'autre de chaque réflexion pendant un temps moitié de celui du balayage.

La stabilité des mesures a été vérifiée à l'aide de 3 taches de références ( $2\bar{2}0$ ,  $40\bar{4}$  et  $03\bar{2}$ ) mesurées toutes les 70 réflexions. Aucune variation notable n'a été observée.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  ayant pour valeur  $15 \text{ cm}^{-1}$ , il n'a pas été effectué de correction d'absorption.

L'examen de la distribution statistique des facteurs de structure normalisés  $E$  indique que cette distribution est acentrique. Le groupe d'espace est donc le groupe non centrosymétrique  $P1$  comme le confirme la suite du travail. La connaissance complète de la structure cristalline nécessite donc la détermination de la position des 44 atomes correspondant aux 2 motifs indépendants de la maille triclinique. Cette structure a été résolue par les méthodes directes grâce au programme MULTAN et affinée par les méthodes classiques des moindres carrés. Elle doit être décrite bien sûr dans le système triclinique mais pour se rendre compte plus facilement de la disposition des atomes sur un schéma il est plus intéressant de les repérer par rapport au système pseudoquadratique. La matrice d'orientation qui fait passer des coordonnées dans le système triclinique (T) aux coordonnées dans le système pseudoquadratique (Q) est déduite des matrices d'orientation de chacune des mailles par rapport au système de référence associé au diffractomètre. Elle est telle que :

$$\begin{pmatrix} x_Q \\ y_Q \\ z_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -.5 & -.5 & .5 \\ -.5 & .5 & .5 \\ -.5 & .5 & -.5 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_T \\ y_T \\ z_T \end{pmatrix}$$

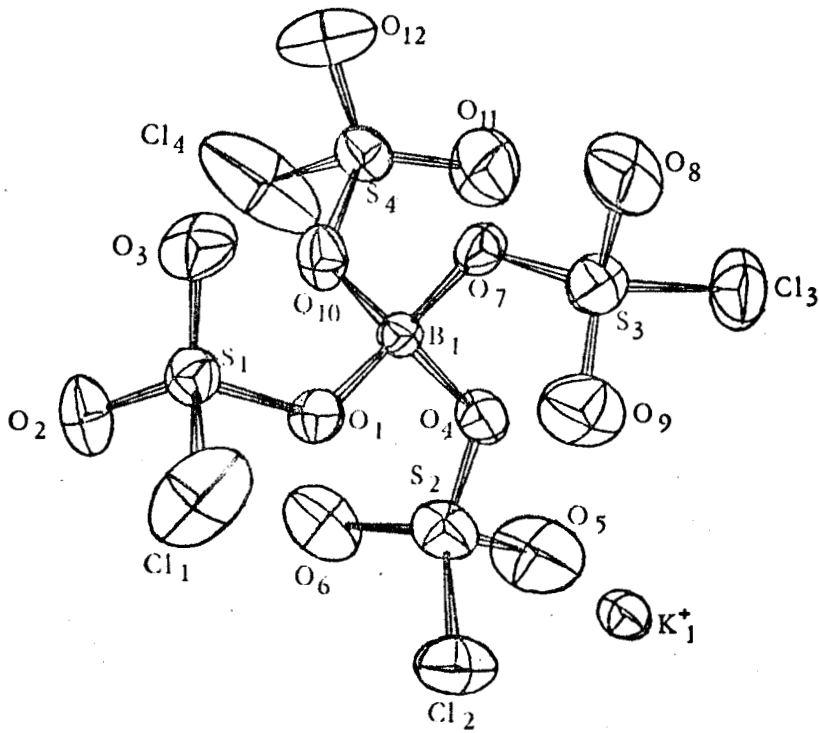


FIGURE III-5A- Géométrie de l'anion B(1) (vu dans la direction de l'axe  $\vec{c}$  de la pseudomaille quadratique).

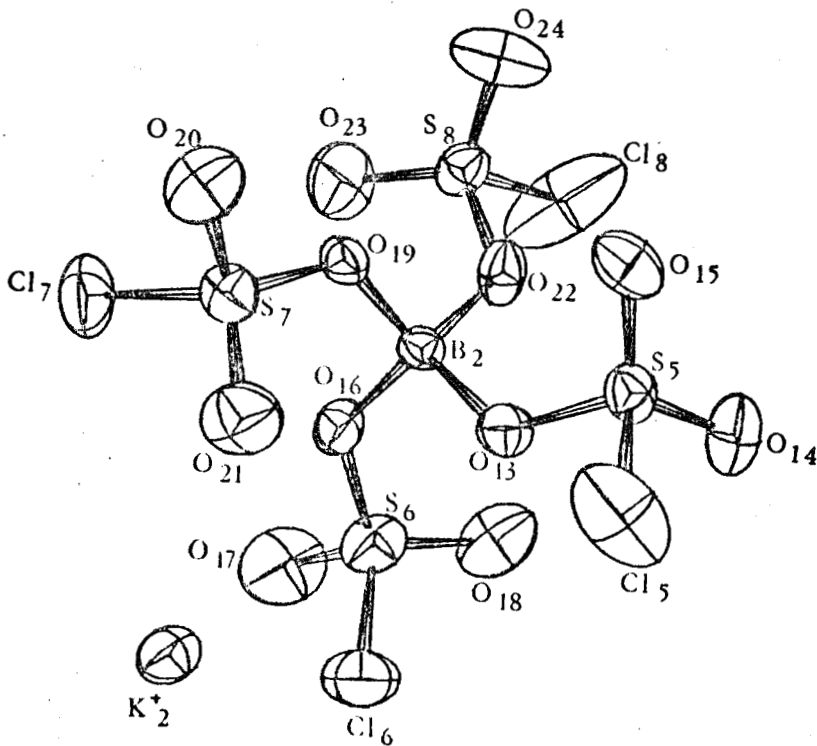


FIGURE III-5B- Géométrie de l'anion B(2) (vu suivant la même direction).





## C - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

1 - Conformation des anions et de la maille

La géométrie moléculaire des 2 motifs, représentée sur la figure III-4 a été dessinée sur table traçante couplée à un ordinateur à l'aide d'un programme écrit par Nowogrocki (77e). Le plan de la figure est parallèle au plan de base du système pseudoquadratique.

La structure est constituée de deux anions  $[B(SO_3Cl)_4]^-$  et deux cations  $K^+$  cristallographiquement indépendants. Chaque anion est constitué de quatre ligands  $SO_3Cl$  tétraédriquement coordonnés au bore par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène appartenant à chacun des ligands .

Ces deux anions cristallographiquement indépendants sont en fait 2 conformations du même anion, images l'une de l'autre par rapport à un miroir (figures III-5 A et III-5 B). Pour les 2 anions on retrouve ainsi sensiblement les mêmes écarts de distances et d'angles entre éléments correspondants. Les ligands caractérisés par leurs atomes centraux se correspondent ainsi de B(1) à B(2), S(1) à S(5), S(2) à S(6) , S(3) à S(7) et S(4) à S(8) (tableau III-3). Ces 2 antipodes optiques en quantités égales dans le solide constituent un cristal racémique.

La disposition relative des ligands  $SO_3Cl$  de chaque anion est telle que certains atomes seulement de chacun d' eux se correspondent par un axe  $\bar{4}$  . Il en est ainsi dans l'anion B(1) pour les atomes S(1), S(2), S(3), S(4) ; O(1), O(4), O(7), O(10), O(3), O(6), O(9), O(11), et dans l'anion B(2) pour S(5), S(6), S(7), S(8), O(13), O(16), O(19), O(22), O(15), O(18), O(21), O(23). Cette symétrie  $\bar{4}$  n'existe plus pour le dernier oxygène et le chlore de chacun des groupements. Pour ces atomes il y a une inversion de positions en passant par exemple du ligand S(1) au ligand S(2) et de S(3) à S(4) dans le motif B(1). Il en est de même dans B(2) lorsque l'on passe de S(5) à S(6) et de S(7) à S(8).

TABLEAU III-3 - Distances intra anioniques (Å) et angles (°) dans les 2 anions  $[\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]^-$  avec écart-types entre parenthèses.

|                     | mesuré    | corrigé |                      | mesuré    | corrigé |
|---------------------|-----------|---------|----------------------|-----------|---------|
| B(1) - O(1)         | 1.469(11) |         | B(2) - O(13)         | 1.463(10) |         |
| B(1) - O(4)         | 1.464(17) |         | B(2) - O(16)         | 1.463(17) |         |
| B(1) - O(7)         | 1.469(11) |         | B(2) - O(19)         | 1.467(12) |         |
| B(1) - O(10)        | 1.458(13) |         | B(2) - O(22)         | 1.468(13) |         |
| S(1) - Cl(1)        | 1.972(6)  | 2.021   | S(5) - Cl(5)         | 1.968(4)  | 2.016   |
| S(1) - O(1)         | 1.527(9)  | 1.565   | S(5) - O(13)         | 1.525(8)  | 1.562   |
| S(1) - O(2)         | 1.413(9)  | 1.448   | S(5) - O(14)         | 1.407(8)  | 1.441   |
| S(1) - O(3)         | 1.401(11) | 1.436   | S(5) - O(15)         | 1.395(11) | 1.429   |
| S(2) - Cl(2)        | 2.004(5)  | 2.037   | S(6) - Cl(6)         | 2.008(5)  | 2.040   |
| S(2) - O(4)         | 1.533(9)  | 1.558   | S(6) - O(16)         | 1.534(9)  | 1.558   |
| S(2) - O(5)         | 1.405(14) | 1.428   | S(6) - O(17)         | 1.403(12) | 1.425   |
| S(2) - O(6)         | 1.422(8)  | 1.445   | S(6) - O(18)         | 1.424(9)  | 1.447   |
| S(3) - Cl(3)        | 1.985(5)  | 2.021   | S(7) - Cl(7)         | 1.984(5)  | 2.019   |
| S(3) - O(7)         | 1.528(6)  | 1.555   | S(7) - O(19)         | 1.531(7)  | 1.558   |
| S(3) - O(8)         | 1.413(11) | 1.438   | S(7) - O(20)         | 1.411(13) | 1.436   |
| S(3) - O(9)         | 1.409(11) | 1.434   | S(7) - O(21)         | 1.396(11) | 1.422   |
| S(4) - Cl(4)        | 1.946(4)  | 2.027   | S(8) - Cl(8)         | 1.951(5)  | 2.031   |
| S(4) - O(10)        | 1.521(7)  | 1.564   | S(8) - O(22)         | 1.518(7)  | 1.560   |
| S(4) - O(11)        | 1.410(15) | 1.469   | S(8) - O(23)         | 1.413(12) | 1.471   |
| S(4) - O(12)        | 1.396(16) | 1.454   | S(8) - O(24)         | 1.388(17) | 1.445   |
|                     |           |         |                      |           |         |
| O(1) - B(1) - O(4)  | 107.1(8)  |         | O(13) - B(2) - O(16) | 107.4(8)  |         |
| O(1) - B(1) - O(7)  | 113.3(8)  |         | O(13) - B(2) - O(19) | 113.8(8)  |         |
| O(1) - B(1) - O(10) | 107.3(8)  |         | O(13) - B(2) - O(22) | 106.9(8)  |         |
| O(4) - B(1) - O(7)  | 108.2(8)  |         | O(16) - B(2) - O(19) | 106.6(8)  |         |
| O(4) - B(1) - O(10) | 114.2(8)  |         | O(16) - B(2) - O(22) | 113.7(8)  |         |
| O(7) - B(1) - O(10) | 106.9(8)  |         | O(19) - B(2) - O(22) | 106.5(8)  |         |
| B(1) - O(1) - S(1)  | 127.0(7)  |         | B(2) - O(13) - S(5)  | 127.3(6)  |         |
| Cl(1) - S(1) - O(1) | 98.5(4)   |         | Cl(5) - S(5) - O(13) | 98.6(3)   |         |
| Cl(1) - S(1) - O(2) | 106.7(5)  |         | Cl(5) - S(5) - O(14) | 106.6(5)  |         |
| Cl(1) - S(1) - O(3) | 109.7(4)  |         | Cl(5) - S(5) - O(15) | 110.0(4)  |         |
| O(1) - S(1) - O(2)  | 109.0(6)  |         | O(13) - S(5) - O(14) | 109.0(6)  |         |
| O(1) - S(1) - O(3)  | 111.8(5)  |         | O(13) - S(5) - O(15) | 111.8(5)  |         |
| O(2) - S(1) - O(3)  | 119.0(6)  |         | O(14) - S(5) - O(15) | 118.9(6)  |         |
| B(1) - O(4) - S(2)  | 126.8(7)  |         | B(2) - O(16) - S(6)  | 126.9(6)  |         |
| Cl(2) - S(2) - O(4) | 102.6(3)  |         | Cl(6) - S(6) - O(16) | 102.4(3)  |         |
| Cl(2) - S(2) - O(5) | 106.3(6)  |         | Cl(6) - S(6) - O(17) | 105.5(5)  |         |
| Cl(2) - S(2) - O(6) | 107.3(4)  |         | Cl(6) - S(6) - O(18) | 107.0(4)  |         |



TABLEAU III-3 (suite)

|                      |          |                      |          |
|----------------------|----------|----------------------|----------|
| O(4) - S(2) - O(5)   | 107.4(6) | O(16) - S(6) - O(17) | 107.8(6) |
| O(4) - S(2) - O(6)   | 110.9(5) | O(16) - S(6) - O(18) | 111.2(5) |
| O(5) - S(2) - O(6)   | 120.8(7) | O(17) - S(6) - O(18) | 120.5(6) |
| B(1) - O(7) - S(3)   | 127.9(6) | B(2) - O(19) - S(7)  | 127.2(6) |
| C1(3) - S(3) - O(7)  | 102.5(3) | C1(7) - S(7) - O(19) | 102.4(3) |
| C1(3) - S(3) - O(8)  | 106.3(4) | C1(7) - S(7) - O(20) | 105.9(5) |
| C1(3) - S(3) - O(9)  | 107.7(5) | C1(7) - S(7) - O(21) | 107.6(5) |
| O(7) - S(3) - O(8)   | 107.9(5) | O(19) - S(7) - O(20) | 107.8(6) |
| O(7) - S(3) - O(9)   | 110.3(5) | O(19) - S(7) - O(21) | 110.9(5) |
| O(8) - S(3) - O(9)   | 120.6(6) | O(20) - S(7) - O(21) | 120.6(6) |
| B(1) - O(10) - S(4)  | 126.9(7) | B(2) - O(22) - S(8)  | 127.0(7) |
| C1(4) - S(4) - O(10) | 100.0(4) | C1(8) - S(8) - O(22) | 99.9(4)  |
| C1(4) - S(4) - O(11) | 109.9(6) | C1(8) - S(8) - O(23) | 109.5(5) |
| C1(4) - S(4) - O(12) | 105.9(6) | C1(8) - S(8) - O(24) | 106.1(6) |
| O(10) - S(4) - O(11) | 111.0(7) | O(22) - S(8) - O(23) | 111.2(6) |
| O(10) - S(4) - O(12) | 110.5(6) | O(22) - S(8) - O(24) | 110.9(6) |
| O(11) - S(4) - O(12) | 117.9(8) | O(23) - S(8) - O(24) | 117.6(8) |



Les positions particulières de ces atomes pourraient être dues à des raisons stériques. On constate en effet que dans chaque anion deux atomes de chlore Cl(1) et Cl(4) pour B(1) , Cl(5) et Cl(8) pour B(2) se trouvent à environ 4,02 (2) Å de l'atome central de bore. Les deux autres atomes de chlore : Cl(2) et Cl(3), Cl(6) et Cl(7) respectivement se trouvent à 3,60(0) Å. De Plus, il est remarquable qu'aux atomes de chlore les plus éloignés correspondent des coefficients d'agitation thermique nettement plus importants que les autres.

Si l'on construit à partir des ligands S(4) et S(5) des anions hypothétiques B'(1) et B'(2) dans lesquels tous les atomes de chaque ion se correspondent par un axe  $\bar{4}$  , tous les atomes de chlore sont situés alors à 4,02 Å du bore dans chaque anion, . Comme dans la structure réelle (tableau III-4) la maille hypothétique obtenue avec ces anions B'1 et B'2 dans les mêmes sites que B1 et B2, ne présente pas de contacts interioniques Cl-Cl ou Cl-O inférieurs à la somme des rayons de Van Der Waals (1,40 Å pour l'oxygène et 1,80 Å pour le chlore).

Si l'on envisage par contre une autre maille hypothétique constituée cette fois d'anions construits à partir des ligands S(2) et S(8) avec les chlores à 3,60 Å des bores, il existe alors une distance Cl-Cl de 2,80 Å bien inférieure à la somme des rayons de Van der Waals. Il semble donc que la géométrie particulière de chaque anion résulte d'un compromis entre la compacité maximale de chacun d'eux d'une part et les interactions entre ions d'autre part. Les interactions anion-anion sont plutôt du type moléculaire étant donnée la faible charge partielle répartie sur l'ensemble des atomes de chacun d'eux. Les interactions anion-cation, qui interviennent aussi, sont du type électrostatique.

Chaque cation potassium est entouré de 6 atomes d'oxygène appartenant chacun à un anion différent. Les figures de coordination sont des octaèdres déformés (tableau III-5) dans lesquels les distances O - K<sup>+</sup> sont comprises entre 2,63 et 2,80 Å . Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans d'autres sels de potassium tels que K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>16</sub> (69d) .

TABLEAU III-4 - Distances minimales inter anioniques (Å) avec écarts types entre parenthèses.

|                                         |           |                                   |           |
|-----------------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| C1(1)....O(6) / $\bar{1}0\bar{1}$       | 3.297(8)  | C1(5)....O(18)/ $\bar{1}0\bar{1}$ | 3.300(8)  |
| C1(1)....C1(6)/ $\bar{1}0\bar{1}$       | 3.723(9)  | C1(5)....C1(2)/ $\bar{1}00$       | 3.723(9)  |
| C1(1)....O(15)/ $00\bar{1}$             | 3.229(11) | C1(5)....O(3) / $000$             | 3.232(10) |
| O(3) ....C1(5)/ $000$                   | 3.232(10) | O(15)....C1(1)/ $001$             | 3.229(11) |
| O(3) ....C1(4)/ $\bar{1}0\bar{1}$       | 3.105(9)  | O(15)....C1(8)/ $\bar{1}0\bar{1}$ | 3.109(10) |
| C1(2)....C1(8)/ $00\bar{1}$             | 3.668(5)  | C1(6)....C1(4)/ $000$             | 3.666(6)  |
| C1(2)....C1(5)/ $100$                   | 3.723(7)  | C1(6)....C1(1)/ $101$             | 3.723(9)  |
| O(6) ....C1(8)/ $00\bar{1}$             | 3.324(9)  | O(18)....C1(4)/ $000$             | 3.321(9)  |
| C1(3)....O(24)/ $0\bar{1}\bar{1}$       | 3.341(12) | C1(7)....O(12)/ $111$             | 3.338(12) |
| C1(4)....C1(6)/ $000$                   | 3.666(6)  | C1(7)....C1(4)/ $010$             | 3.721(5)  |
| C1(4)....O(18)/ $000$                   | 3.321(9)  | C1(8)....O(6) / $001$             | 3.324(9)  |
| C1(4)....C1(7)/ $0\bar{1}0$             | 3.721(5)  | C1(8)....C1(2)/ $001$             | 3.668(6)  |
| O(12)....C1(7)/ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ | 3.338(12) | O(24)....C1(3)/ $011$             | 3.341(12) |

O(6)/ $\bar{1}0\bar{1}$  signifie que l'atome O(6) appartient à l'anion translaté de  $-\vec{1a}$ ,  $0\vec{b}$ ,  $-\vec{1c}$



TABLEAU III-5 - Distances inter ioniques (Å) et angles (°) autour des cations potassium

|                         |                          |           |                         |                          |           |
|-------------------------|--------------------------|-----------|-------------------------|--------------------------|-----------|
| K <sup>+</sup> (1)..... | O(23)/0 $\bar{1}\bar{1}$ | 2.635(10) | K <sup>+</sup> (2)..... | O(11)/010                | 2.641(10) |
|                         | O(9) /101                | 2.674(11) |                         | O(21)/000                | 2.680(11) |
|                         | O(12)/100                | 2.697(16) |                         | O(2) /000                | 2.695(8)  |
|                         | O(14)/100                | 2.699(8)  |                         | O(24)/00 $\bar{1}$       | 2.705(16) |
|                         | O(5) /000                | 2.760(14) |                         | O(17)/ $\bar{1}0\bar{1}$ | 2.754(12) |
|                         | O(20)/ $\bar{1}\bar{1}0$ | 2.799(11) |                         | O(8) /111                | 2.796(8)  |

O(23)/0 $\bar{1}\bar{1}$  signifie que l'atome d'oxygène est translaté de  $0\vec{a}$ ,  $-1\vec{b}$ ,  $-1\vec{c}$

|                                   |          |                                    |          |
|-----------------------------------|----------|------------------------------------|----------|
| O(23) — K <sup>+</sup> (1) — O(9) | 83.0(3)  | O(11) — K <sup>+</sup> (2) — O(21) | 82.9(4)  |
| O(23)                    O(12)    | 91.5(4)  | O(11)                    O(2)      | 156.6(4) |
| O(23)                    O(14)    | 156.6(4) | O(11)                    O(24)     | 91.4(4)  |
| O(23)                    O(5)     | 76.5(4)  | O(11)                    O(17)     | 76.5(4)  |
| O(23)                    O(20)    | 87.0(4)  | O(11)                    O(8)      | 87.0(4)  |
| O(9)                    O(12)     | 159.4(4) | O(21)                    O(2)      | 105.1(4) |
| O(9)                    O(14)     | 105.0(3) | O(21)                    O(24)     | 159.1(4) |
| O(9)                    O(5)      | 90.2(4)  | O(21)                    O(17)     | 90.1(3)  |
| O(9)                    O(20)     | 77.4(3)  | O(21)                    O(8)      | 77.3(3)  |
| O(12)                    O(14)    | 87.8(4)  | O(2)                    O(24)      | 88.1(4)  |
| O(12)                    O(5)     | 107.9(4) | O(2)                    O(17)      | 81.4(3)  |
| O(12)                    O(20)    | 82.5(4)  | O(2)                    O(8)       | 116.1(3) |
| O(14)                    O(5)     | 81.5(4)  | O(24)                    O(17)     | 108.1(4) |
| O(14)                    O(20)    | 116.1(3) | O(24)                    O(8)      | 82.3(4)  |
| O(5)                    O(20)     | 160.5(4) | O(17)                    O(8)      | 160.4(3) |



$\text{KB}(\text{OCOCH}_3)_4$  (75d) et  $\text{KHSO}_4$  (76e) par exemple. La plus courte distance Cl-K<sup>+</sup> est de 3,89 Å (Cl(2) - K<sup>+</sup>(1) et Cl(6) - K<sup>+</sup>(2)) tandis que les autres distances sont supérieures à 4,2 Å.

Les interactions anion-cation se font donc essentiellement entre oxygène et potassium. Ceci montre que la charge négative de l'anion complexe est répartie de façon prédominante sur les atomes d'oxygène non pontés des ligands. La méthode de Sanderson qui permet de calculer approximativement les charges partielles portées par les éléments constitutifs de molécules ou ions permet d'arriver à la même conclusion.

Dans le cristal racémique de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ , de symétrie pseudoquadratique, représenté en projection sur la figure III-4, si l'on ne tient pas compte du fait que la symétrie tétraédrique n'est pas conservée pour tous les atomes de l'anion, on peut décrire grossièrement la structure dans le groupe d'espace  $I_4^-$ . Un énantiomère B(1) de multiplicité 2 est situé à l'origine. L'autre de multiplicité 2 également est en position 0, 1/2, 1/4.

La géométrie du cristal semble être déterminée principalement par la taille du cation. Ainsi les essais de cristallisation du tétrachlorosulfatoborate de sodium par exemple ont conduit jusqu'à présent à des cristaux maclés. Ceux-ci sont toujours constitués de quatre individus ayant des mailles de base commune pratiquement carrée. Ce phénomène pourrait être attribué à l'existence de plusieurs conformations possibles de l'anion. Afin d'élucider ce problème très intéressant, des essais seront repris ultérieurement. Nous envisageons de réaliser une étude systématique des structures cristallines des tétrachlorosulfatoborates de cations plus petits et plus gros que K<sup>+</sup> ainsi qu'un calcul d'énergie conformationnelle.

## 2- distances et angles intra anioniques

Les distances et angles entre atomes constitutifs des anions sont reportés dans le tableau III-3.

Les longueurs bore-oxygène de chaque tétraèdre B(1), O(1), O(4), O(7), O(10) et B(2), O(13), O(16), O(19), O(22) sont identiques, les différences étant inférieures aux écarts type. La distance moyenne B-O 1,485(13) Å est sensiblement la même que celle observée pour d'autres composés du bore tétra coordonné : 1,48 Å dans  $\text{Ca}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$  (76d), 1,485 Å pour les tétraèdres contenus dans  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$  (76f), 1,465 et 1,450 Å dans une molécule complexe contenant un tétraèdre  $\text{BO}_2\text{CN}$  (76g) pour ne citer que des travaux récents.

Les angles des liaisons  $\text{O}-\text{B}-\text{O}$  varient de  $106,5^\circ$  pour  $\text{O}(19)-\text{B}(2)-\text{O}(22)$  à  $114,2^\circ$  pour  $\text{O}(4)-\text{B}(1)-\text{O}(10)$ . Ces écarts notables par rapport à la symétrie tétraédrique sont dus vraisemblablement à des effets stériques.

L'angle du pont  $\text{B}-\text{O}-\text{S}$  qui relie chaque groupement  $\text{SO}_3\text{Cl}$  au bore a une valeur moyenne de  $127,1^\circ$ , l'écart maximum par rapport à celle-ci étant de  $0,8^\circ$  pour  $\text{B}(1)-\text{O}(7)-\text{S}(3)$  :  $127,9^\circ$ . Cette valeur moyenne est un peu supérieure à celles observées dans d'autres composés pour des ponts  $\text{S}-\text{O}-\text{S}$  et  $\text{B}-\text{O}-\text{C}$  :  $124,2^\circ$  dans  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (60c) ;  $122,8^\circ$  et  $123,8^\circ$  dans  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$  (69d) ,  $121$  et  $124^\circ$  dans  $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  (64a) ,  $121,4^\circ$  dans  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  (76h) et  $125,13^\circ$  dans  $\text{KB}(\text{OCOCH}_3)_4$  (75d). Dans le cas du pont  $\text{S}-\text{O}-\text{C}$  :  $115,3^\circ$  dans  $\text{KSO}_4\text{C}_2\text{H}_5$  (58b) , la différence est plus marquée.

Dans chaque anion, 2 plans moyens contenant chacun 2 soufre, 1 oxygène et 1 chlore peuvent être définis. Ils sont pratiquement perpendiculaires entr'eux et se coupent suivant le pseudo axe  $\bar{4}$  (tableau III-6).

La valeur moyenne S-Cl corrigée de l'effet de libration est de 2,077 Å contre 1,877 Å pour la même valeur non corrigée. Pour l'ion chlorosulfate  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  elle est de 2,05 Å dans  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  (67b) et de 1,98 Å pour l'ion chlorodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$  dans  $\text{S}_5\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$  (74b).

La distance moyenne S-O pontée, dans chaque ligand est légèrement supérieure à la distance S-O non pontée (1,565 Å) contre 1,442 Å en moyenne (respectivement). C'est là un phénomène classique observé pour les struc-



TABLEAU III-6 - Plans définis par la méthode des moindres carrés .

Les équations des plans sont de la forme  $AX+BY+CZ+D=0$  où X,Y et Z sont des axes en repère cartésien dans les directions  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  respectivement.

|        | A      | B      | C      | D      |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| Plan 1 | -.2583 | -.1178 | .3476  | .3731  |
| Plan 2 | -.3435 | -.8914 | -.2956 | .2273  |
| Plan 3 | -.4147 | -.8714 | .2622  | 3.5382 |
| Plan 4 | .2104  | -.3748 | -.9029 | 6.2592 |

Ecarts par rapport aux plans (A) et angles des dièdres définis (°)

|       | Plan 1 | Plan 2       | Plan 3      | Plan 4      | Angles          |
|-------|--------|--------------|-------------|-------------|-----------------|
| C1(3) | -.0046 | C1(2) .0051  | C1(6) .0874 | C1(7) .1338 | (1)---(2) 80.63 |
| S(3)  | .0105  | S(2) -.0084  | S(6) -.0412 | S(7) -.0751 | (3)---(4) 89.85 |
| B(1)  | .3731  | B(1) .2273   | B(2) -.0868 | B(2) -.1562 | (1)---(3) 58.72 |
| S(1)  | -.0167 | S(4) .0124   | S(8) -.0275 | S(5) .0045  | (1)---(4) 32.90 |
| O(2)  | .0124  | O(12) -.0077 | O(24) .0894 | O(14) .1024 |                 |



tures des composés oxygénés du soufre comportant un pont oxygène et que l'on peut expliquer par exemple par la théorie des liaisons  $\sigma$  -  $\pi$  de Cruikshank (61b). Les distances S-O non ponté sont comparables à celles des liaisons correspondantes dans tous ces composés. Les distances S-O ponté, semblables à celles existant dans  $\text{HSO}_4^-$  1,574 et 1,566 Å dans  $\text{KHSO}_4$  (76e) sont par contre très légèrement inférieures à celles présentes dans  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$  1,597 et 1,627 Å dans  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$  (75e) ainsi que dans l'ion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$  1,603 Å dans  $\text{KSO}_4\text{C}_2\text{H}_5$  (58b).

Du point de vue angulaire le tétraèdre  $\text{SO}_3\text{Cl}$  apparaît comme un tétraèdre fortement déformé caractérisé par des angles  $\text{O n p} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O n p}$  de valeur moyenne de  $119,48^\circ$  et  $\text{Cl} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O p}$  en moyenne légèrement inférieurs à  $100,87^\circ$ . Ces déformations sont importantes vis à vis de la symétrie  $\text{C}_{3v}$  du groupement  $\text{SO}_3\text{Cl}$  non lié dans le cristal ionique  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  (67b). Elles lui confèrent pratiquement la symétrie  $\text{C}_s$  que les études spectroscopiques nous avaient déjà fait entrevoir.

#### D - CONCLUSION

Les points importants résultant de l'étude de la structure cristalline de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  sont les suivants :

La formation d'un ion complexe  $[\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]^-$  est mise en évidence pour la première fois. Cet ion est constitué de 4 ligands  $\text{SO}_3\text{Cl}$  tétracoordinés au bore chacun par un oxygène.

$\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  cristallise sous forme d'un cristal racémique constitué de 2 énantiomères cristallographiquement indépendants. Pour chaque ion complexe, la symétrie  $\bar{4}$ , qui est observée pour presque tous les atomes constitutifs, est rompue pour un oxygène et un chlore et chacun des ligands.

### III- CONCLUSIONS SUR L'ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES $M'M(SO_3Cl)_4$

En résumé les résultats obtenus par les études structurales sont les suivants :

La diffractométrie X sur poudre nous a permis de caractériser tous les composés  $M'M(SO_3Cl)_4$  cristallisés comme des espèces définies parfaitement reproductibles et originales.

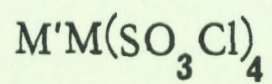
La structure cristalline de  $KB(SO_3Cl)_4$ , déterminée par radiocristallographie, montre que ce sel est constitué d'anions complexes  $[B(SO_3Cl)_4]^-$  et de cations  $K^+$  comme le laissait déjà présager l'étude du comportement en solution.

Dans la famille du bore, la similitude des spectres infra-rouge et Raman, lorsque le cation change, permet de transposer cette conclusion à l'ensemble des sels  $M'B(SO_3Cl)_4$ .

L'analogie étroite entre les spectres infra-rouge des sels de bore et de gallium et dans une certaine mesure d'aluminium constitue une présomption en faveur d'une structure analogue dans tous les cas, d'autant plus que l'encombrement stérique n'empêchant pas la formation de  $[B(SO_3Cl)_4]^-$ , à plus forte raison ce facteur ne constitue pas une contre-indication pour des atomes centraux Al ou Ga nettement plus gros.

Cette généralisation est logique mais doit être considérée cependant avec la plus grande prudence. En effet, par exemple pour les composés de l'aluminium, il existe à la fois des sels où l'aluminium est tétracoordonné à 4 éléments tels que Cl dans  $AlCl_4^-$  (77a) et d'autres où il se trouve sous forme d'ions  $Al^{3+}$  entouré par 6 éléments tels que O par exemple dans le sulfate double  $KAl(SO_4)_2$  (70d). D'autre part, il est possible que l'insolubilité de  $M'Al(SO_3Cl)_4$  dans les différents solvants testés traduise la présence d'ions petits tels que  $M'^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $SO_3Cl^-$  alors que la solubilité de  $M'B(SO_3Cl)_4$  accompagne celle de l'ion plus volumineux  $[B(SO_3Cl)_4]^-$ .

CARACTERES CHIMIQUES  
DES TETRACHLOROSULFATOMETALLATES



## - CHAPITRE IV -

### CARACTERES CHIMIQUES DES TETRACHLOROSULFATOMETALLATES $M'M(SO_3Cl)_4$

#### INTRODUCTION

Les tétrachlorosulfatométallates  $M'M(SO_3Cl)_4$  étant originaux, il n'existait bien entendu aucune donnée bibliographique sur leur comportement chimique, au début de ce travail. Il nous est paru utile de combler partiellement cette lacune en complément de l'étude structurale d'autant plus que l'expérience des chlorosulfates, acquise au laboratoire, pouvait constituer une bonne base de départ et aussi de comparaison.

Le sujet étant vaste, nous avons choisi d'examiner, dans le cadre de ce travail l'action de réactifs nucléophiles conduisant à :

- la substitution de l'halogène des groupements  $SO_3Cl$  par ces réactifs
- l'échange des groupements  $SO_3Cl$  entiers.

La plupart de ces réactions se faisant en phase solide par élévation de température, il nous paraissait indispensable de connaître le comportement thermique de  $M'M(SO_3Cl)_4$  et aussi de  $M(SO_3Cl)_3$ . Il ne pouvait être question d'examiner tous les cas. Nous nous sommes alors limités à certain nombre d'entre'eux que nous pouvions espérer être représentatifs des autres.

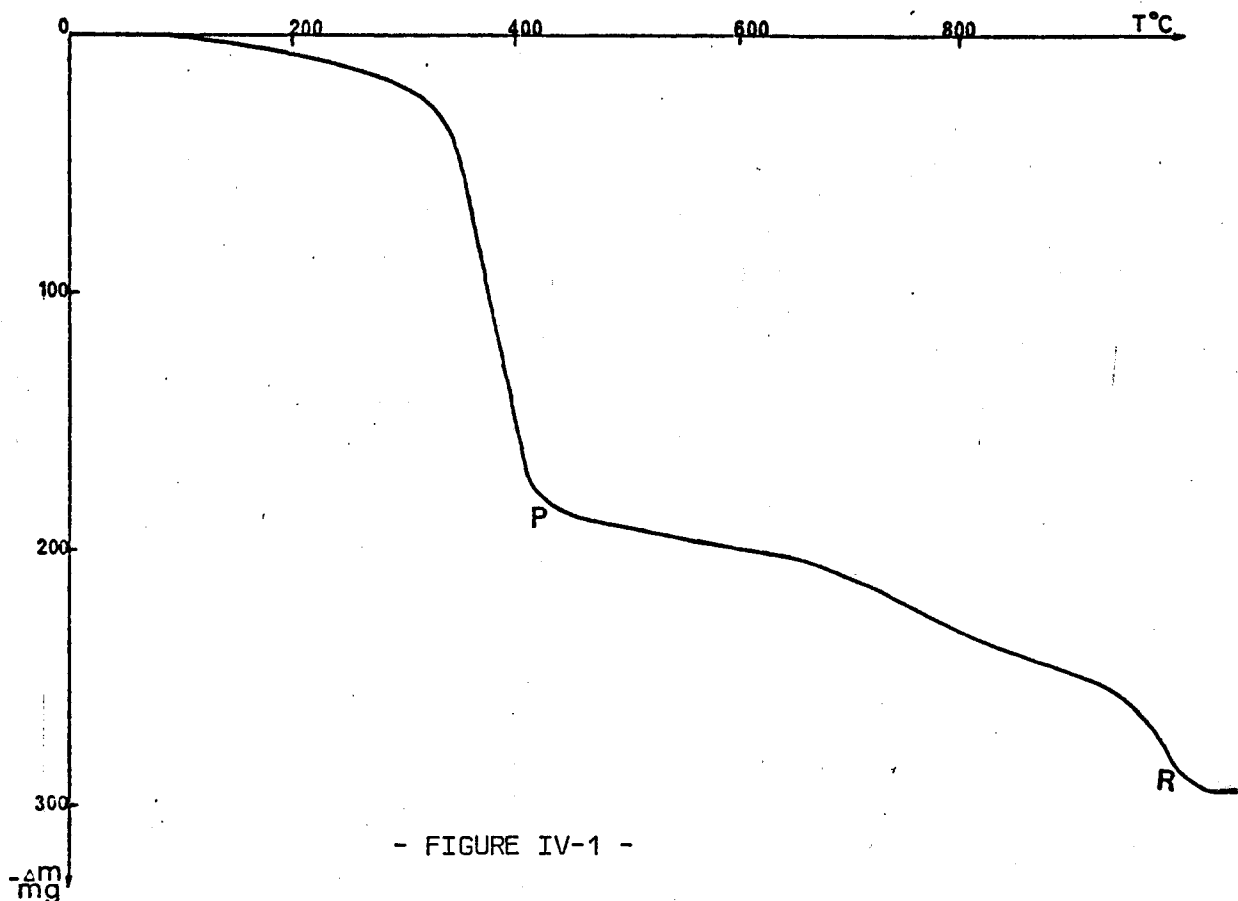
Pour ne pas alourdir le texte de ce chapitre, les résultats analytiques ont généralement été reportés en annexe en fin de mémoire.

I - THERMOLYSES DE  $M(SO_3Cl)_3$  et  $M'M(SO_3Cl)_4$

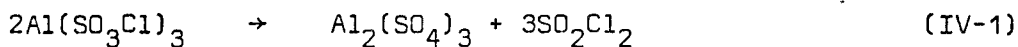
A - CHLOROSULFATES  $M(SO_3Cl)_3$

1 -  $Al(SO_3Cl)_3$

La thermolyse de  $Al(SO_3Cl)_3$  a été réalisée en régime dynamique de chauffe ( $150^\circ/h$ ) de la température ambiante à  $1000^\circ C$ . Le thermogramme correspondant est reporté sur la figure IV-1.

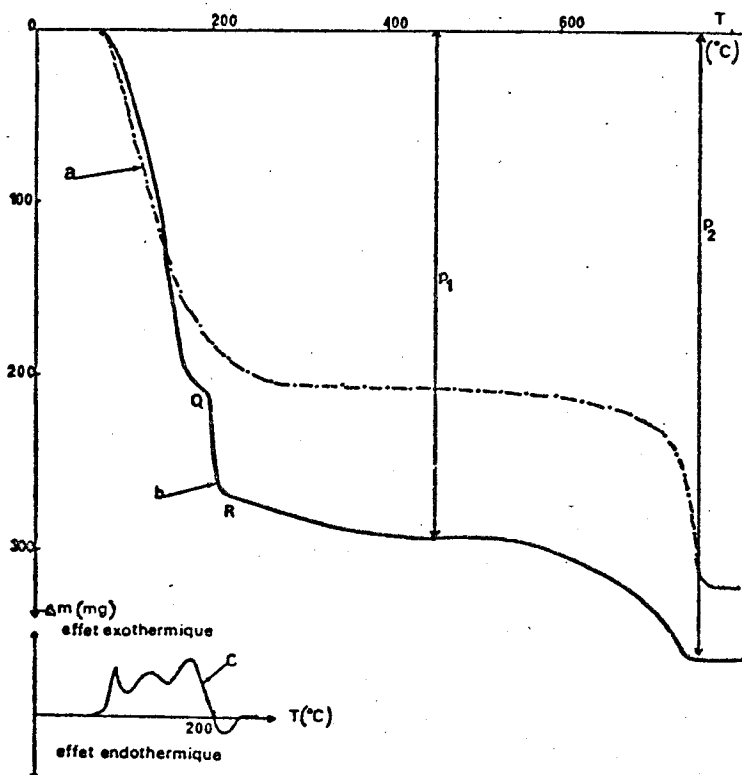
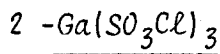


La décomposition devient notable à partir de  $280^\circ C$  et en P, après traitement isotherme à  $400^\circ C$ , on obtient le sulfate d'aluminium comme l'indiquent les dosages et le cliché de diffraction X du résidu.  $SO_2Cl_2$ , caractérisé par spectrométrie infra-rouge, semble être le seul constituant de la phase gaz. La perte de masse (de l'ordre de 200 mg par m. mole de départ) confirme le schéma global suivant :



La deuxième perte correspond à l'élimination de  $3\text{SO}_3$  par mole de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  et le résidu (51 mg par millimole de  $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ , mal cristallisé, correspond à de l'alumine éta.

Ce dernier résultat est en accord avec le travail le plus récent dont nous avons connaissance (77f) bien qu'une inflexion observée vers  $800^\circ\text{C}$  pourrait faire penser à la formation d'un sulfate basique intermédiaire comme l'a admis Lóránt (65c). Cette deuxième partie de la thermolyse offrant peu d'intérêt pour le présent travail, nous n'avons pas cherché à en approfondir le mécanisme. Nous le représentons sans tenir compte de la décomposition de  $\text{SO}_3$ , fonction de la température, par:

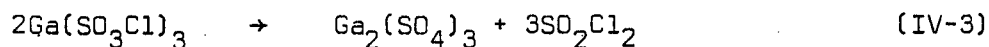


- FIGURE IV-2 -

Le chlorosulfate de gallium se décompose apparemment de deux manières différentes suivant le programme thermique.

Les pertes de masse observées à la thermobalance (figure IV-2, courbe a), la caractérisation de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  dans la phase gaz par spectrométrie IR et le dosage du résidu solide entre  $300$  et  $600^\circ\text{C}$ , lorsque l'élévation de température est lente ( $12,50^\circ/\text{h}$ ), s'accordent apparemment avec l'équation globale (IV-3) re-

présentant la première phase de la décomposition thermique :



analogue à celle de  $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  (IV-1) et à rapprocher du résultat obtenu avec  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  (70e).

Les phénomènes paraissent sensiblement plus compliqués si l'élévation de température est rapide ( $150^\circ/\text{h}$ ). Le début de décomposition se situe alors au voisinage de  $70^\circ\text{C}$ . La perte de masse initiale se fait en deux étapes séparées sur la courbe par une brisure Q. La perte totale P1 est nettement supérieure à celle qu'exigerait la réaction (IV-3) et le résidu qui est encore du sulfate pur ne contient plus la totalité de gallium initial (fig. IV-2 courbe b). Le gallium restant, présent sous forme de sulfate pur peut être déterminé à partir de la masse résiduelle au palier. Le résidu de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (forme  $\beta$ ) au dernier palier, après la perte P2, confirme cette détermination.

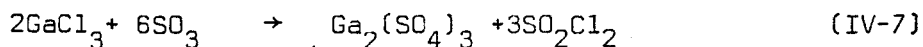
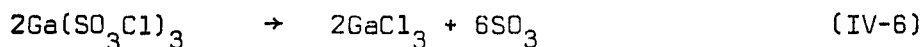
La perte en gallium ne peut s'expliquer que par la distillation de  $\text{GaCl}_3$  dont le point d'ébullition correspond sensiblement à l'abscisse de Q. Le départ de  $\text{GaCl}_3$  pourrait s'interpréter par un schéma analogue à celui valable globalement pour  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  ou  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  soit :



Mais dans ce cas cette perte ne pourrait dépasser 0,33 mole par mole initiale. Or dans certains essais, cette conclusion est contredite (par exemple essai 1 du tableau annexe I). D'autre part, on devrait observer la décomposition de  $\text{Ga}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$  restant, dans la mesure où il est susceptible d'exister.

Afin d'éliminer cette contradiction, nous proposons le schéma suivant analogue à ceux observés pour  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  (73e) et  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  (70e):

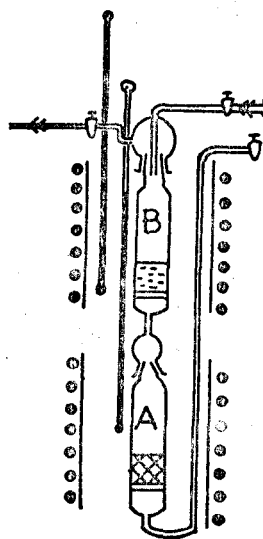




Pour confirmer les réactions IV-6 et IV-7, nous avons effectué les vérifications suivantes :

1) en piégeant la phase gaz au cours de la décomposition thermique sous pression réduite (2 mm Hg) à 55°C, on constate que celle-ci est constituée presque exclusivement de  $\text{SO}_3$  avec des traces de  $\text{Cl}^-$  estimées en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , alors que le dosage du résidu peut s'interpréter comme un mélange de  $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3 + \text{GaCl}_3$  avec une très faible proportion de  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ . La fraction molaire de chacun des constituants est de l'ordre de 0,68, 0,30 et 0,02 respectivement pour un essai portant sur  $4 \cdot 10^{-3}$  mole de  $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  pendant 36 heures.

2) deux réacteurs verticaux à pastille frittée (fig. IV-3) superposables au moyen de rodages normalisés sont remplis en boîte sèche, l'un de chlorosulfate (A), l'autre de chlorure de gallium (B). La masse de chaque réactif est déterminée par double pesée. Les deux tubes sont alors superposés, le chlorure étant au-dessus. Un courant ascendant d'azote sec traverse successivement les deux réacteurs. Celui du dessus est chauffé à 150°C puis on élève la température du tube inférieur à 150°C. Le chlorure de gallium contenu en B est alors fondu. Une fraction de  $\text{GaCl}_3$  est entraînée jusqu'à la partie supérieure du réacteur non chauffée où elle se recondense bien avant la vanne et le rodage qui séparent le réacteur du reste du montage. L'ensemble est maintenu à cette température pendant 6 heures. Puis on laisse refroidir lentement, toujours sous courant d'azote. La pesée de chacune des parties permet de faire un bilan en perte et gain.



- FIGURE IV-3 -

On a ainsi au départ :

|      |                                             |                                 |
|------|---------------------------------------------|---------------------------------|
| en A | 1,2282g $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ | soit $2,95 \cdot 10^{-3}$ mole  |
| en B | 2,351 g $\text{GaCl}_3$                     | soit $13,25 \cdot 10^{-3}$ mole |

La perte en A est de 0,5398 g et le gain en B de 0,0375 g.

En admettant IV-7, le gain en B correspond à la réaction de  $3 \cdot 10^{-3}$  mole  $\text{SO}_3$  formée suivant IV-6 en A et passée en B. Le reste de la perte en A :  $0,5398 - 0,24 = 0,2998$  g est à évaluer en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  soit  $2,22 \cdot 10^{-3}$  mole formée suivant IV-7. Le calcul montre alors que le résidu en A doit contenir  $1 \cdot 10^{-3}$  mole  $\text{GaCl}_3$ ,  $0,74 \cdot 10^{-3}$  mole  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $0,47 \cdot 10^{-3}$  mole  $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  non décomposée.

La comparaison avec les résultats de dosages met en évidence une concordance remarquable:

|                 | Calc. x $10^3$ | obs. x $10^3$ |
|-----------------|----------------|---------------|
| Ga              | 2,95           | 2,89          |
| S <sup>VI</sup> | 3,63           | 3,67          |
| Cl              | 4,41           | 4,40          |

Reste à vérifier que le réacteur B contient bien du soufre VI. Qualitativement, le fait est indiscutable. Quantitativement S<sup>VI</sup> est en excès par rapport à la quantité prévue. La distillation de  $\text{GaCl}_3$  vers les parties froides du réacteur constitue la principale raison justifiant cet excès. En effet, le dosage est rapporté à la totalité du résidu pour un prélèvement dans la masse restée dans la partie inférieure du réacteur. Celle-ci est forcément plus riche en  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  non volatil à  $150^\circ\text{C}$ . Si l'on admet que le distillat représente 25% de  $\text{GaCl}_3$  initial, ce qui est fort plausible, le résultat est exact. Une seconde raison de l'excès de S<sup>VI</sup> peut être trouvée dans l'imprécision relative du dosage, le piège contenant un gros excès de chlorure.

Le reste du contenu du réacteur supérieur est lavé avec  $\text{SO}_2$  pour éliminer  $\text{GaCl}_3$ . La partie insoluble récupérée, de l'ordre de 200 mg, est utilisée pour caractériser  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  par diffraction X. Le cliché très flou ne permet pas de se prononcer. On vérifie cependant que le terme de décomposition est bien  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

3) Nous avons repris l'étude avec élévation lente de température ( $12,5^\circ/\text{h}$ )

mais dans un réacteur étanche sous courant de gaz sec. Comme pour les essais en analyse thermogravimétrique pour des programmes de  $150^{\circ}/h$ , on constate là aussi une sublimation de  $GaCl_3$ . Celui-ci fixe au moins partiellement  $SO_3$  dans les parties froides du réacteur où l'on caractérise  $Ga_2(SO_4)_3$  par son cliché X de poudre. Les résultats de dosages des résidus fixes confirment la vaporisation de  $GaCl_3$  d'autant plus importante que la surface libre de l'échantillon, pour une même masse initiale, est plus grande (essais 3 et 4 du tableau Annexe I) et le débit de gaz vecteur plus fort. La réaction IV-6 est alors favorisée au détriment de IV-7 ce qui est logique.

Ces observations ont été complétées par l'analyse thermique différentielle. La courbe correspondante (fig. IV-2 - courbe c) présente en général trois pics exothermiques dont l'un aigu vers  $85^{\circ}C$ , les deux autres évasés vers  $130$  et  $170^{\circ}C$  respectivement, ainsi qu'un pic endothermique faible à  $205-210^{\circ}C$ . Le premier ( $85^{\circ}C$ ) de hauteur variable suivant l'état cristallin de l'échantillon initial, peut être attribué à l'amélioration de cet état cristallin, ce que confirment les clichés X en deçà et au delà de cette température.

Le pic endothermique à  $205^{\circ}C$  correspond à la sublimation de  $GaCl_3$ . Nous avons considéré les deux autres pics exothermiques restants comme étant la superposition d'un effet exothermique dû à la réaction IV-7 et d'un effet endothermique dû à la réaction IV-6.

En admettant que la vitesse de IV-6 croît plus vite avec la température que celle de IV-7, une partie de plus en plus importante de  $SO_3$  se dégage, ce qui conduit à une exaltation de la composante endothermique et une accumulation de  $GaCl_3$ . Mais cet effet endothermique est fonction aussi de la masse du résidu. Lorsqu'il diminue, la masse de  $SO_3$  libéré par unité de temps décroît suffisamment pour être retenue quantitativement grâce à IV-7.

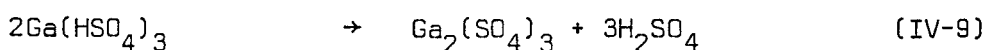
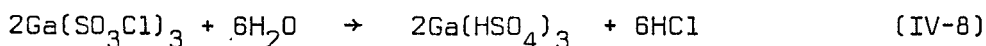
Si cette hypothèse est exacte, une addition de trichlorure de gallium à  $Ga(SO_3Cl)_3$  doit annuler l'effet endothermique. En fait, en travaillant avec les proportions  $1Ga(SO_3Cl)_3 + 3GaCl_3$ , on rétablit un effet exothermique uni-

que, abstraction faite de l'effet de recristallisation et de l'effet endothermique de sublimation qui est évidemment exalté. Mais malgré les précautions prises - (manipulation rapide - (300°/h)), l'expérience reste sujet à caution en raison de l'hygroscopicité de GaCl<sub>3</sub>.

L'ensemble des essais réalisés fournit un faisceau de preuves suffisant pour donner une assise solide à l'hypothèse du mécanisme IV-6 + IV-7 de décomposition.

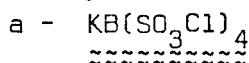
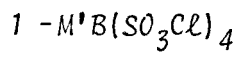
*Remarque*

Que la réaction IV-6 échappe à l'observation lorsqu'on travaille en régime de chauffe lent avec une thermobalance peut s'expliquer en partie par la faible vitesse d'évaporation de GaCl<sub>3</sub> vis à vis de la cinétique de IV-7, mais la raison majeure en est que, sur un essai qui dure 24 heures, la rétrodiffusion de la vapeur d'eau devient sensible avec des espèces aussi hygroscopiques que Ga(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>3</sub>. Dans ce cas il faut tenir compte aussi de :



dont le bilan des pertes est le même que pour IV-3.

B - TETRACHLOROSULFATOMETALLATES M'B(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub>



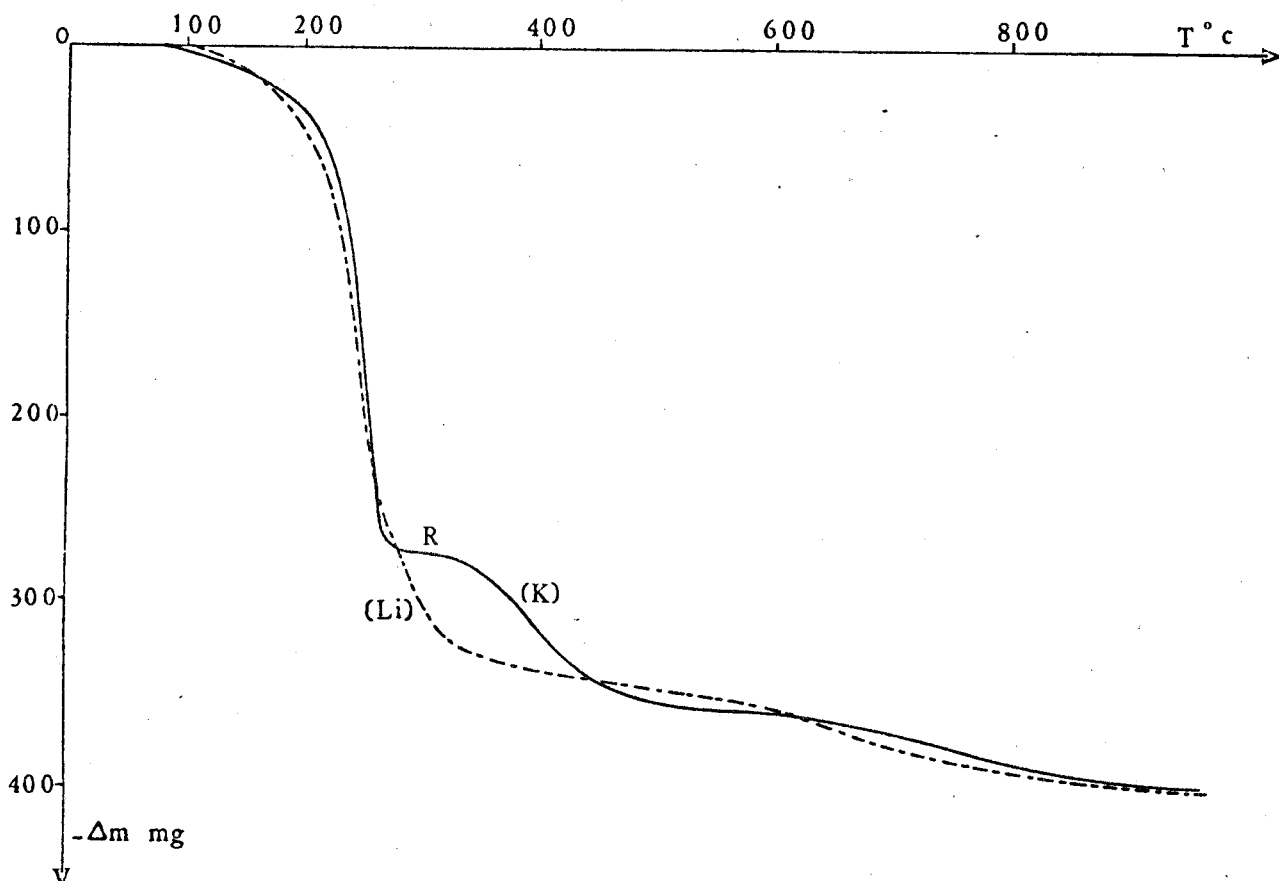
En l'absence totale d'humidité, les tétrachlorosulfatoborates M'B(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub> sont stables jusqu'aux alentours de 150°C. Cette stabilité est abaissée par des traces d'humidité (thermobalance), mais la décomposition n'intervient jamais en dessous de 80°C. Ceci permet, lorsque la préparation a été faite avec

un léger excès de  $\text{SO}_3$ , d'éliminer ce dernier par chauffage isotherme à  $50^\circ\text{C}$ .

Les thermogrammes obtenus en régime dynamique de chauffe de  $150^\circ/\text{h}$ , entre la température ambiante et  $1000^\circ\text{C}$ , sont analogues d'une part pour les sels de Li et Na, d'autre part pour ceux de K, Rb et Cs.

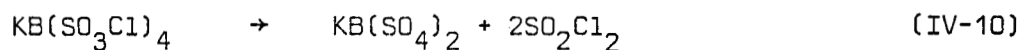
A  $1000^\circ\text{C}$ , quel que soit le sel, l'alcalin de départ se retrouve en totalité. Il en est de même du bore à quelques pour cent près. Le cliché X est alors celui de  $\text{M}'_2\text{SO}_4$ . Le bilan masse du résidu permet de le considérer comme un mélange  $\text{M}'_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$  pour  $2\text{M}'\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  de départ.

L'étude des étapes intermédiaires a été entreprise principalement pour le sel de potassium. On enregistre d'abord une perte rapide entre  $80^\circ$  et  $250^\circ\text{C}$ . (fig. IV-4 (K)). Elle est d'environ  $270 \text{ mg} / 1.10^{-3}$  mole de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ , en R. Le spectre IR de la phase gaz ne révèle que  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et le

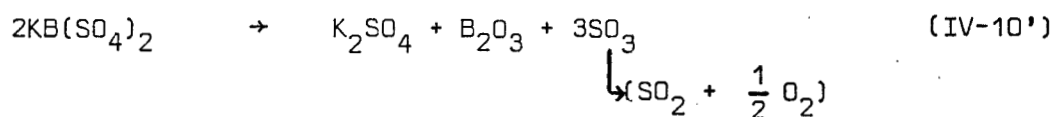


- FIGURE IV-4 -

cliché X du résidu présente toutes les raies de  $\text{KB}(\text{SO}_4)_2$  (d'après Schott (62b) et un produit de référence préparé au laboratoire ). Ces observations permettent d'écrire en première approximation :

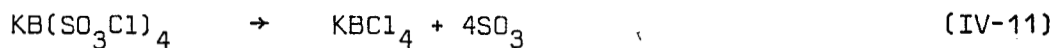


Nous n'avons pas cherché à approfondir la 2ème étape qui conduit vers  $1000^\circ\text{C}$  à un mélange de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  soit globalement :

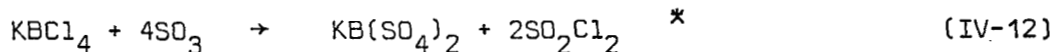


Par contre en examinant de plus près la première étape on s'aperçoit que le solide formé contient des quantités non négligeables de  $\text{Cl}^-$  et que le déficit en  $\text{S}^{\text{VI}}$  peut atteindre 10% par rapport à IV-10.

Forts de l'expérience acquise avec  $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ , nous avons imaginé une dissociation initiale en  $\text{SO}_3$  et  $\text{KBCl}_4$  :



puis une réaction de  $\text{KBCl}_4$  avec  $\text{SO}_3$  :



Pour le prouver, nous avons effectué deux types de vérifications reportées ci-dessous :

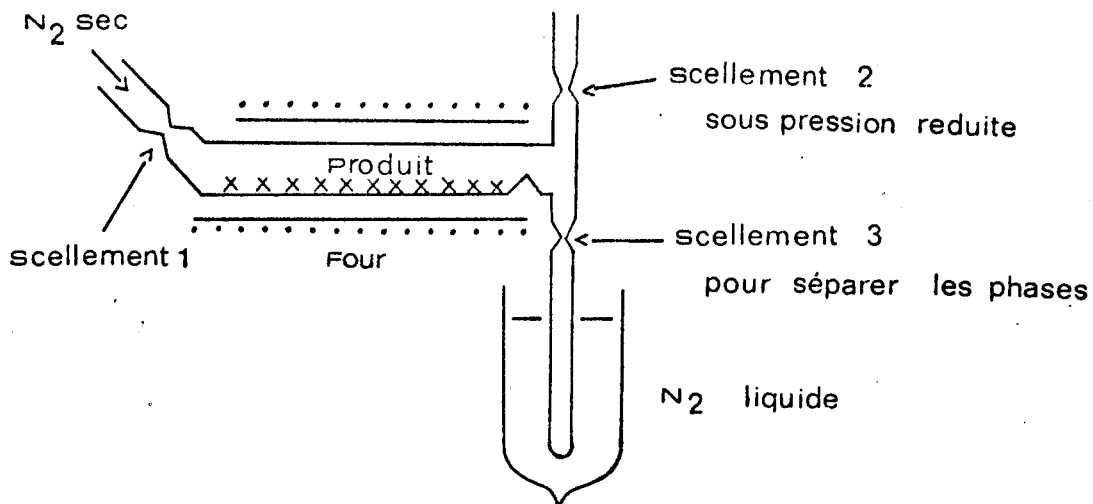
### 1ère vérification

Dans un appareil scellé comportant un réacteur et un piège sous une pres-

---

\* Cette formulation ne préjuge pas de la présence de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{SO}_2$  provenant de la décomposition de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

sion de 2 mm Hg ( fig. IV-5) nous avons chauffé  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  progressivement (150°/h) jusqu'à 220°C et l'avons maintenu à cette température pendant 3 ou 4 heures.



- FIGURE IV-5 -

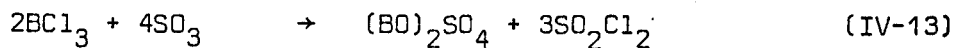
La phase volatile est piégée à - 196°C. Le solide se transforme progressivement en une masse liquide visqueuse brunâtre . En dessous de 150°C, on n'observe aucun condensat ce qui confirme que la perte de masse enregistrée à la thermobalance avant cette température est due à l'hydrolyse partielle. Au dessus de 150°C, une phase volatile se condense dans le piège. En réchauffant, on obtient un liquide jaune verdâtre contenant du solide en suspension. A la fin de l'essai le résidu dans le four est un solide blanc. Son cliché X permet d'y identifier  $\text{KB}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ .

Le dosage des deux parties permet de faire un bilan matière. Le tableau IV-1 donne les résultats rapportés à  $1 \cdot 10^{-3}$  mole de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  de départ.

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

|                      | Pesée mg | $10^{-3} \text{ K}^+$ | $10^{-3} \text{ B}^{III}$                  | $10^{-3} \text{ Cl}^-$                  | $10^{-3} \text{ S}^{VI}$ | $10^{-3} \text{ H}^+$ |
|----------------------|----------|-----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Produit initial 1 .. | 511,8    | 1,02                  | 0,99                                       | 3,92                                    | 4,08                     | 10,77                 |
| Résidu final 2 ..... | 294,8    | 0,99                  | 0,92                                       | 1,14                                    | 2,31                     | 4,52                  |
| Phase piégée 3 ..... | 218,6    | 0                     | 0,06                                       | 2,75                                    | 1,74                     | 6,17                  |
| Soit .....           |          |                       | 0,030<br>(BO) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,37<br>SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,33<br>SO <sub>3</sub>  |                       |
| Σ 2 + 3 .....        | 513,4    | 0,99                  | 0,98                                       | 3,89                                    | 4,05                     | 10,69                 |

Qualitativement, on peut remarquer que du bore est passé partiellement dans la phase volatile et que celle-ci contient un excès de soufre par rapport à  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , excès qui est sous forme de  $\text{SO}_3$  comme le montre le spectre Raman. La volatilisation du bore est due à un départ de  $\text{BCl}_3$ . Mais en présence de  $\text{SO}_3$ , celui-ci se transforme d'après Lucinskii (41a) en  $(\text{BO})_2\text{SO}_4$  suivant :



ce qui explique la présence d'un solide dans la phase piégée.

A partir du dosage de la phase volatile, en utilisant les équations IV-11,12,13 puis :



nous avons calculé la composition de la phase solide et comparé les résultats à ceux de l'analyse soit :

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

| M O L E S x 10 <sup>3</sup>               |                      |                    |             |       |                       |                     |                       |                     |
|-------------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
|                                           | K <sup>+</sup> Calc. | K <sup>+</sup> tr. | B calc.     | B tr. | S <sup>VI</sup> calc. | S <sup>VI</sup> tr. | Cl <sup>-</sup> calc. | Cl <sup>-</sup> tr. |
| $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ 0,229 | 0,22(9)              |                    | 0,22(9)     |       | 0,91(6)               |                     | 0,91(6)               |                     |
| $\text{KBCl}_4$ 0,068                     | 0,06(8)              |                    | 0,06(8)     |       | -                     |                     | 0,27(2)               |                     |
| $\text{KB}(\text{SO}_4)_2$ 0,643          | 0,64(3)              |                    | 0,64(3)     |       | 1,28(7)               |                     | -                     |                     |
| $\text{KSO}_3\text{Cl}$ 0,06              | 0,06                 |                    | -           |       | 0,06                  |                     | 0,06                  |                     |
|                                           | <u>1,0</u>           | 1,0                | <u>0,94</u> | 0,92  | <u>2,26(3)</u>        | 2,3                 | <u>1,24(8)</u>        | 1,14                |

\* sa formation est confirmée dans un essai réalisé en présence d'un excès de KCl.



Le détail des calculs est donné dans l'Annexe II; compte tenu du nombre d'équations, et des erreurs expérimentales, le résultat est très acceptable.

2ème vérification

Si IV-11 a lieu effectivement, elle devra apparaître d'autant mieux que SO<sub>3</sub> sera éliminé rapidement (pour éviter le plus possible IV-12) ce qui entraînera la dissociation d'une partie de KBCl<sub>4</sub> échappant à IV-12.

Nous avons donc mélangé KB(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub> à un excès de KCl dans le but de fixer SO<sub>3</sub>, KSO<sub>3</sub>Cl ne commençant à se décomposer qu'au dessus de 275°C.

En fait dans ces essais, presque la moitié du bore initial est entraînée avec la phase volatile du fait de :



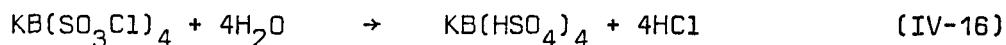
Le tableau IV-3 donne un exemple analytique, se rapportant à l'un de ces essais réalisé à la température maximum de 215°C.

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

|                          | M A S S E (mg)                                                                               | M O L E S x 10 <sup>3</sup> |         |         |                 |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|---------|-----------------|
|                          |                                                                                              | K                           | B       | Cl      | S <sup>VI</sup> |
| mélange initial<br>soit: | 1052,4<br>1KB(SO <sub>3</sub> Cl) <sub>4</sub><br>+<br>7,25 KCl<br>} .10 <sup>-3</sup> moles | 8,25                        | 0,99    | 11,16   | 4,08            |
| résidu fixe              | 907                                                                                          | 8,24                        | 0,56(8) | 8,23(8) | 3,60(9)         |
| phase volatile           | 145,3                                                                                        | 0                           | 0,42(1) | 2,92(2) | 0,47(1)         |

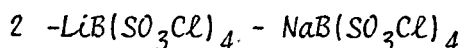
Contrairement à l'essai précédent cette vérification a été faite à la thermobalance et la composition de la phase volatile obtenue par différence.

En raison de l'hygroscopicité de  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  des réactions parasites d'hydrolyse ne peuvent ici être éliminées. Il faut donc tenir compte dans le bilan total de :



d'autant plus que le mélange commence à perdre du poids dès la température ambiante. En évaluant cette perte initiale (13,8 mg), qui se distingue assez bien de celle due aux autres réactions, en  $(\text{HCl}-\text{H}_2\text{O})$  on peut déterminer la quantité de  $\text{KB}(\text{HSO}_4)_4$  formé. Un système de 4 équations à 4 inconnues permet alors d'évaluer la composition du résidu soit :  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  n'ayant pas réagi,  $\text{KB}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KB}(\text{HSO}_4)_4$ ,  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{KCl}$ , ce qui permet en utilisant toutes les équations d'évaluer la perte. On obtient alors (détails des calculs dans Annexe III): perte en  $\text{S}^{\text{VI}}$  : 0,48(4) ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), en  $\text{Cl}^-$  : 3,06 ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BCl}_3$ ) et en B : 0,45 ( $\text{BCl}_3$ ). L'accord avec l'expérience est là encore excellent.

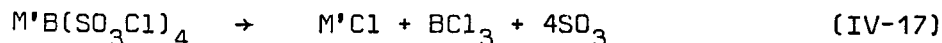
Le fait que  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  se forme effectivement est attesté par ses pertes de masse caractéristiques au delà de 275°C.

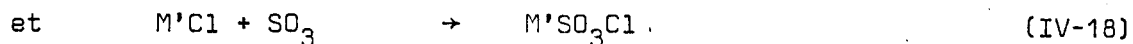
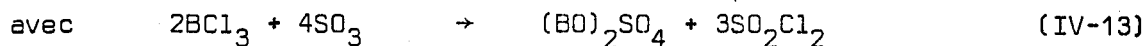


Pour ces deux sels la première perte rapportée à  $1.10^{-3}$  mole est nettement supérieure à celle observée pour les sels de K, Rb et Cs. Elle est voisine de 330 mg (figure IV-4 (Li)).

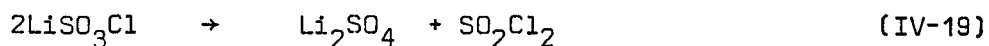
Si l'interprétation quantitative est difficile et nécessiterait la connaissance précise des domaines de stabilité des espèces intermédiaires, l'examen qualitatif permet d'apporter une preuve supplémentaire d'une dissociation primaire libérant  $\text{SO}_3$ . En effet, dans le cas présent  $\text{LiBCl}_4$  et  $\text{NaBCl}_4$  sont instables et n'existent qu'en solution.

De ce fait la réaction primaire devient :





Mais la température atteinte à la fin de la première étape est de l'ordre de 320°C et la décomposition commençante de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  se situe vers 260°C, celle de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  vers 280°C. Ceux-ci se trouvent au moins partiellement décomposés. Ainsi pour  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  on a :



On observe bien alors sur le cliché X la présence des raies les plus intenses de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

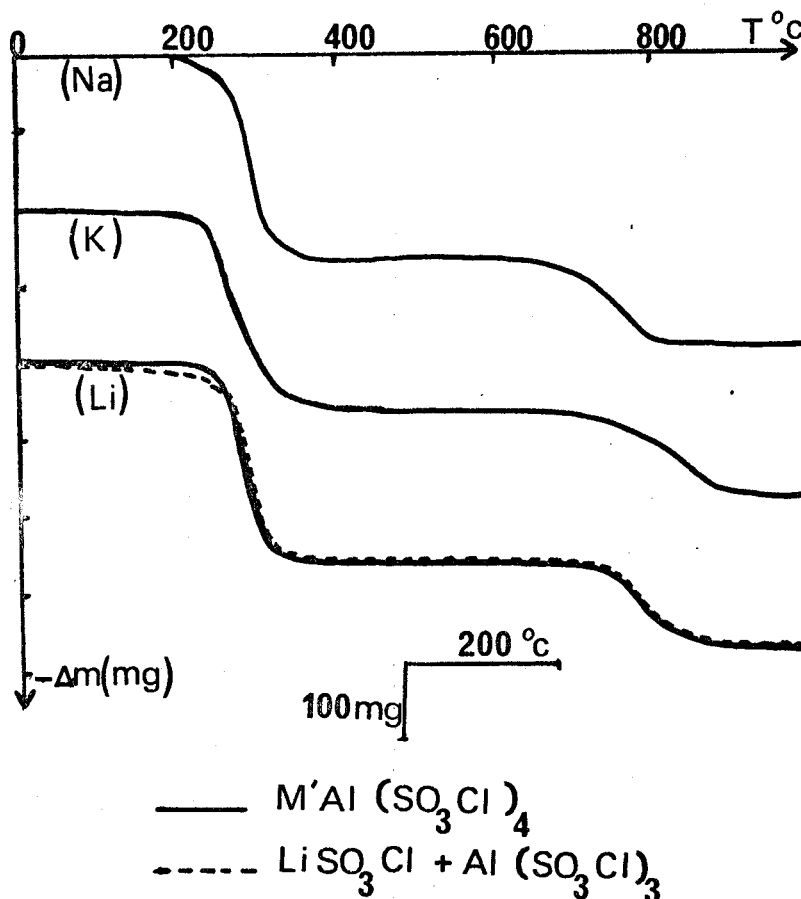
En admettant que IV-13, IV-18 et IV-19 se déroulent quantitativement, la perte pour 1 mole de  $\text{LiB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  serait de  $1\text{SO}_3 + 3/2 \text{SO}_2\text{Cl}_2 + 1/2\text{SO}_2\text{Cl}_2$  soit  $350\text{mg}/1.10^{-3}$  mole ou un peu supérieure si l'on tient compte d'une perte de 10 à 20% du bore initial.  $\text{BCl}_3$  étant gazeux à cette température, cette faible perte en bore montre que IV-13 est une réaction rapide. En faisant la thermolyse avec un excès de  $\text{LiCl}$ , la perte en Bore peut atteindre 90% ce qui indique que IV-18 est plus rapide que IV-13.

Les essais avec  $\text{NaB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  ont été très peu nombreux. L'analogie des thermogrammes nous permet d'admettre que les mécanismes sont analogues.

### 3- $\text{M}'\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$

Les thermogrammes des espèces  $\text{M}'\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  ( $\text{M}' = \text{Na}, \text{K}$  et  $\text{Li}$ ), obtenus en régime dynamique de chauffe de 150°/h, sont reportés entre la température ambiante et 1000°C sur la figure IV-6.

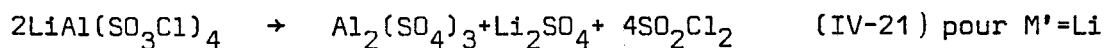
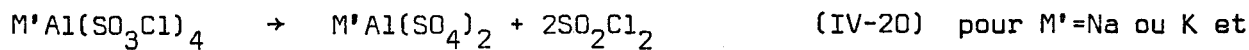
Dans tous les cas on observe deux pertes séparées par un palier intermédiaire. La première perte entre 230 et 360°C a lieu sans fusion apparente.



- FIGURE IV-6 -

Elle est de 270 mg/1.10<sup>-3</sup> mole M'Al(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub>. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est la seule espèce caractérisée dans la phase gaz par spectrométrie IR. Le résidu solide ne contient que des traces de chlore et tout l'aluminium de départ s'y retrouve. Les rapports molaires M'/Al/S<sup>VI</sup> sont très voisins de 1/1/2. Pour M' = Na ou K, le cliché X est celui de M'Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> connu. Avec M' = Li, on a affaire au contraire au mélange stoechiométrique Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La décomposition de chaque sel s'accompagne en ATD d'un pic endothermique centré vers 310°C environ.

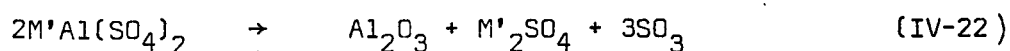
Dans ces conditions la première phase de la thermolyse peut donc s'écrire :



La deuxième perte entre 650 et 900°C de 120 mg/1.10<sup>-3</sup> mole correspond à une

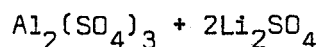
perte de  $3/2 \cdot 10^{-3}$  mole de  $\text{SO}_3$  et le résidu est constitué d'alumine et de sulfate alcalin.

Pour  $M' = \text{Na}$  et  $\text{K}$ , un pic endothermique observé en ATD respectivement à  $760$  et  $810^\circ\text{C}$  montre que la décomposition des sulfates doubles  $M'\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  se fait directement suivant le schéma global :



sans préjuger de l'état de dissociation de  $\text{SO}_3$  à cette température.

Pour  $M' = \text{Li}$ , on observe en ATD la présence de 2 pics endothermiques à  $675$  et  $760^\circ\text{C}$ . Le premier pic est reproductible après refroidissement et réchauffement tant que le second n'est pas dépassé. Il correspond à la fusion du mélange eutectique  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ . Le second pic est relatif à la dégradation de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Celle-ci se fait dans un intervalle de température plus restreint que dans le cas du sulfate d'aluminium pur. Le cliché X du résidu isolé entre les 2 pics thermiques présente principalement les raies du sulfate d'aluminium. Le sulfate de lithium quant à lui est très difficile à identifier d'ailleurs même si l'on fond un mélange :



#### Remarque

Pour  $\text{Na}$  ou  $\text{KAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ , amorphes, la thermolyse est totalement différente de celle des mélanges analytiquement équivalents  $\text{Na}$  ou  $\text{KSO}_3\text{Cl} + \text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$  et montre donc bien que les tétrachlorosulfatoaluminates correspondants sont des composés définis. La courbe de décomposition de  $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  est par contre pratiquement superposable à celle du mélange équivalent, mais  $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  est cristallisé et son cliché X se distingue facilement du mélange.

Par analogie avec la décomposition des tétrachlorosulfatoborates, les réactions IV-1, IV-20 et IV-21 pourraient être la superposition de réactions

de dissociation en  $\text{SO}_3$  et chlorures et de réactions de formation de sulfates avec départ de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Pour le vérifier nous avons étudié la dégradation de  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ , sous pression réduite de l'ordre de 0,1 mm Hg en appareil scellé ( fig. IV-5), en piégeant la phase volatile à  $-196^\circ\text{C}$ .

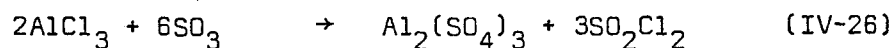
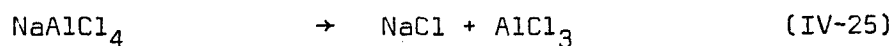
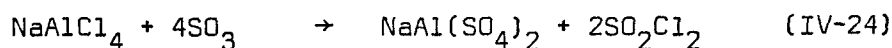
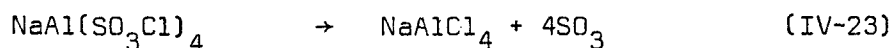
$\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  est chauffé progressivement ( $150^\circ/\text{h}$ ) jusque 250 à  $300^\circ\text{C}$  suivant les essais. La phase volatile formée ne devient appréciable qu'au delà de  $150^\circ\text{C}$ . Après un traitement isotherme de 48 heures, le résidu et la phase piégée sont séparées par scellement. Après réchauffement, cette phase est un liquide jaunâtre dans lequel la spectrométrie Raman montre la présence de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et ses produits de décomposition  $\text{SO}_2$  et  $\text{Cl}_2$  ainsi que  $\text{SO}_3$ . Le cliché X du résidu montre la présence de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ .

L'analyse des phases reportée dans le tableau IV-4 est interprétée dans l'annexe IV.

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

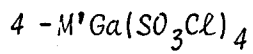
|                | Masse (mg) | $\text{Na} \times 10^3$ | $\text{Al} \times 10^3$ | $\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$ | $\text{Cl}^- \times 10^-$ |
|----------------|------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| départ         | 512        | 1                       | 1                       | 4                                  | 4                         |
| phase volatile | 261,8      | -                       | -                       | 1,947                              | 3,56                      |
| résidu         | 249,6      | 1                       | 0,99                    | 2,00 (4)                           | 0,43(1)                   |

Ces résultats sont compatibles avec



L'expérience ne permet pas de conclure à la formation partielle de

NaSO<sub>3</sub>Cl qui de toutes façons , compte tenu de la température et de la pression, ne peut exister qu'en faible quantité. Le calcul de la composition de la phase solide à partir de la phase volatile, avec les seules réactions ci-dessus, donne pour S<sup>VI</sup> et Cl<sup>-</sup> des résultats en excès de 2,5% par rapport à l'expérience.



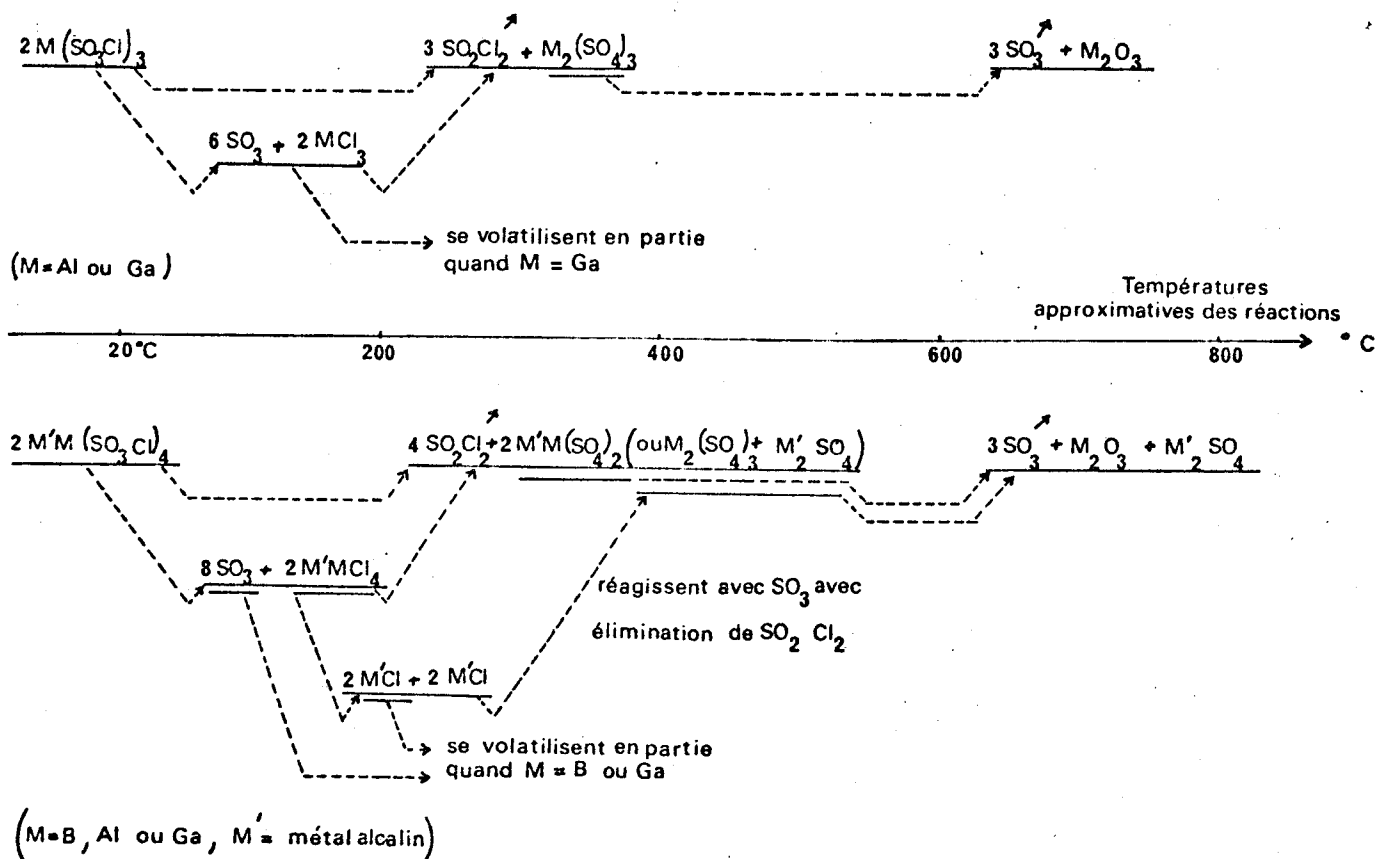
Quelques essais ont été réalisés concernant les décompositions thermiques de Li et NaGa(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub>. Le début de la décomposition se situe au voisinage de 100-120°C. Au delà de cette température ils se dégradent en plusieurs étapes pour conduire vers 700°C à un mélange d'oxyde de gallium et de sulfate alcalin

Dans le cas de LiGa(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>4</sub> on ne retrouve alors que la moitié du gallium initial. Les dosages des résidus isolés après traitements à température inférieure à 200°C, aussi bien en ATG sous gaz vecteur qu'en réacteur scellé, montrent que la phase volatile est alors constituée presque exclusivement de SO<sub>3</sub> avec des traces de Cl<sup>-</sup> vraisemblablement sous forme de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le départ de gallium aux températures supérieures est dû à la décomposition de LiGaCl<sub>4</sub> en GaCl<sub>3</sub> + LiCl qui débute dès 300°C pour ce produit pur.

Ces observations sont tout à fait compatibles avec un mécanisme de décomposition des tétrachlorosulfatogallates avec dissociation initiale en SO<sub>3</sub> et tétrachlorogallates alcalins.

C - CONCLUSION

Les quelques comportements thermiques examinés sont récapitulés dans le tableau IV-5.



- TABLEAU IV-5 -

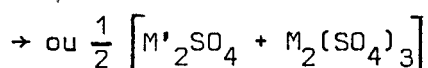
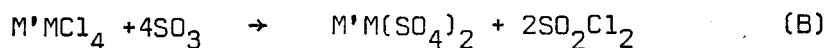
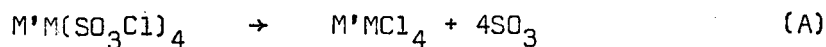
Ils montrent que la première étape de la thermolyse des chlorosulfates de l'aluminium et du gallium, mais aussi des tétrachlorosulfatométallates est une dissociation en  $SO_3$  et en chlorure ou tétrachlorométallate. Ce résultat qui est vraisemblablement valable pour tous les tétrachlorosulfatométallates est à rapprocher de la première étape de dissociation des chlorosulfates parmi lesquels on peut même citer ceux de nitrosylé (73e), d'ammonium (70e) et de sodium (76b). Cette réaction, inverse de la formation, semble tout à fait générale.

La dissociation s'observe d'autant plus facilement que le chlorure formé est plus volatil ( $NOCl$ ,  $GaCl_3$ ) ou que le tétrachlorométallate formé est moins

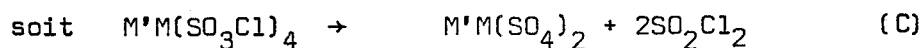


stable ( $\text{NaBCl}_4$  et  $\text{LiBCl}_4$ ) et se dissocie en donnant un chlorure volatil ou encore que  $\text{SO}_3$  est éliminé plus rapidement de la zone de réaction par piégeage ou fixation.

Transcrites pour un tétrachlorosulfatométallate ces réactions peuvent s'écrire :

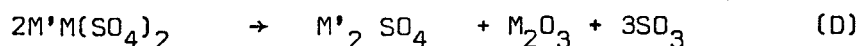


la somme de A + B



représente d'autant mieux l'apparence des phénomènes que le tétrachlorométallate conduit à des chlorures moins volatils.

La 2ème étape, que nous avons moins détaillée parce que souvent connue conduit à un mélange de sulfate alcalin et d'oxyde  $\text{M}_2\text{O}_3$  :



Il est possible que l'on passe dans certains cas par des étapes intermédiaires. Nous n'avons pas cherché à approfondir la question, l'essentiel étant pour nous de montrer qu'il n'y avait pas de différence fondamentale entre la décomposition des chlorosulfates et celle des tétrachlorosulfatométallates.

Puskaric, De Jaeger et Heubel (75f) ont trouvé une relation linéaire entre la température de décomposition commençante des chlorosulfates monovalents et la charge partielle de  $\text{Cl}^-$  dans les chlorures correspondants, qui

peut être considérée comme représentative de la force de la base chlorure. Il est difficile d'établir une relation analogue pour les tétrachlorosulfatometallates ou les chlorosulfates de métaux IIIB car la température de début de décomposition est difficile à préciser en raison de leur extrême hygroscopicité. Dans les quelques cas où les thermolyses ont été effectuées à la fois en réacteur sous courant de gaz sec et à la thermobalance, on constate un écart d'environ +60°C pour l'expérience faite en réacteur par rapport à celle faite à la thermobalance. Nous avons corrigé de cet incrément l'ensemble de ces derniers résultats sauf pour les sels d'aluminium moins hygroscopiques. On obtient des valeurs de températures que l'on peut comparer à celles trouvées par interpolation à partir de la droite expérimentale : Température de début de décomposition = f( $\delta$ Cl) obtenue pour 5 chlorosulfates simples (tableau IV-6).

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

| Sels                                                         | T exp.(°C) | T interpol.(°C) |
|--------------------------------------------------------------|------------|-----------------|
| $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$                          | 130        | 120             |
| $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$                          | 160        | 145             |
| $\text{M}'\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$<br>(M'=Li,Na,K)  | 160        | 180-198         |
| $\text{M}'\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$<br>(M'=Li,Na,K) | 200        | 190-205         |
| $\text{M}'\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$<br>(M'=Li,Na)   | 180        | 180-185         |

## II - REACTIVITE DE $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$

### INTRODUCTION

L'étude de la thermolyse fait apparaître une grande analogie de propriétés entre les tétrachlorosulfatométallates. Comme il ne pouvait être question d'étudier individuellement leur comportement nous avons choisi pour la suite de nous intéresser aux tétrachlorosulfatoaluminates, l'aluminium se plaçant entre le bore et le gallium.

### A - HYDROLYSE MENAGEE

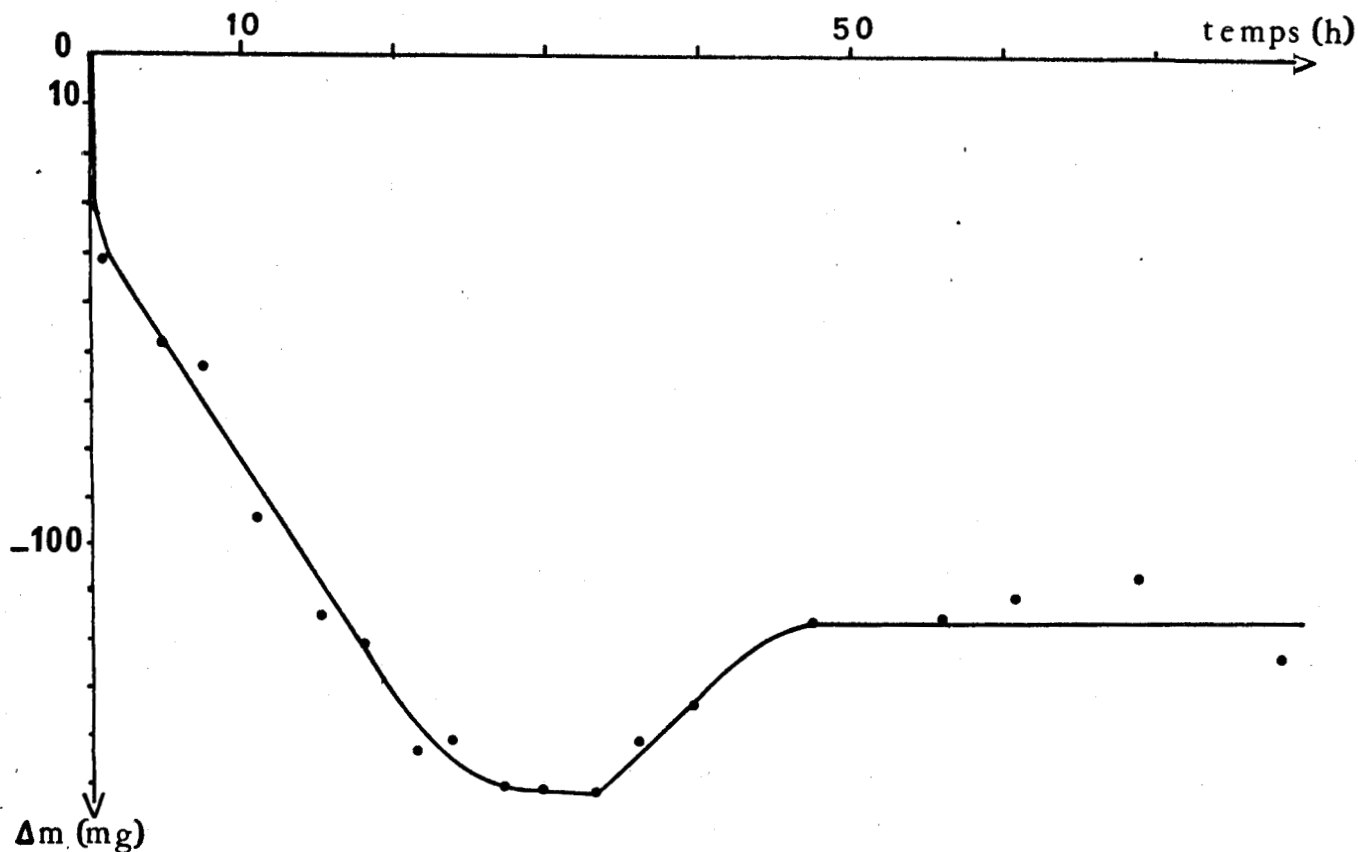
$\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  est très hygroscopique et réagit vigoureusement avec l'eau en donnant une solution acide où l'on retrouve l'intégralité de  $\text{S}^{\text{VI}}$  et  $\text{Cl}^-$  si l'hydrolyse est faite dans un récipient bouché. Pour mettre en évidence les étapes de l'hydrolyse, il est nécessaire de diluer l'eau dans un autre milieu, soit en phase liquide, soit en phase gazeuse, c'est cette dernière méthode que nous avons choisie.



Pour cela un courant d'azote sec passe à 20°C dans une solution d'acide sulfurique dont la tension de vapeur d'eau à l'équilibre est 7 mm Hg. L'eau entraînée par le gaz vecteur passe ensuite à travers un lit de  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  placé sur un verre fritté soudé dans un réacteur vertical qui peut être isolé de la ligne de gaz. Il est pesé à intervalles réguliers après une purge par de l'azote sec jusqu'à poids constant. Après chaque passage de vapeur d'eau, le solide est homogénéisé par un agitateur de verre. Afin de nous soustraire aux variations de température nous avons travaillé à température constante légèrement supérieure à l'ambiante. Le réacteur est maintenu pendant toute la durée de l'hydrolyse à 55°C. Les gaz effluents sont piégés par de la soude en pastilles et  $\text{Cl}^-$  est dosé en fin d'essai pour vérification.

La courbe de variation de masse du réacteur rapportée à  $2 \cdot 10^{-3}$  mole de

$\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  soit 1024 mg est représentée sur la figure IV-7.

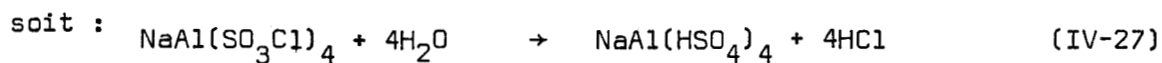


- FIGURE IV- 7 -

On observe d'abord une diminution de masse qui atteint 152 mg après une vingtaine d'heures puis une augmentation pour atteindre un palier après une cinquantaine d'heures.

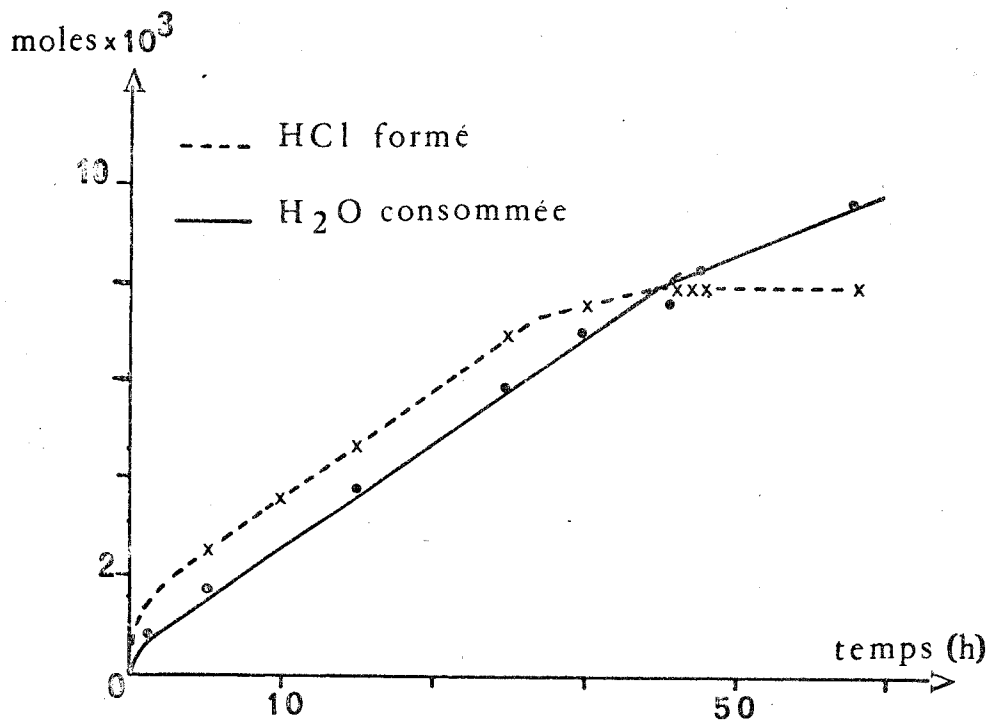
La pesée simultanée du réacteur et du piège à soude permet à chaque instant de connaître  $\text{H}_2\text{O}$  ajouté et  $\text{HCl}$  libéré. Les résultats figurent dans le tableau IV-7 dont la représentation graphique donne la figure IV-8.

Le parallélisme des courbes dans la partie centrale montre qu'en régime on élimine 1  $\text{HCl}$  pour 1  $\text{H}_2\text{O}$  ajouté ce qui s'interprète par la réaction commune à tous les chlorosulfates étudiés (76b, 72a, 67c):  $\text{SO}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{HCl}$



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

| Temps<br>d'hydrolyse | HCl formé<br>( $10^{-3}$ moles) | H <sub>2</sub> O consommée<br>( $10^{-3}$ moles) | H <sub>2</sub> O totale fixée<br>( $10^{-3}$ moles) |
|----------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1h15'                | 1,627                           | 0,910                                            | 1,786                                               |
| 5h                   | 2,484                           | 1,754                                            | 2,63                                                |
| 10h                  | 3,633                           | 2,841                                            | 3,717                                               |
| 15h                  | 4,751                           | 3,85                                             | 4,726                                               |
| 20h                  | 5,869                           | 4,859                                            | 5,735                                               |
| 25h                  | 7,018                           | 5,992                                            | 6,868                                               |
| 27h30'               | 7,56                            | 6,92                                             | 7,796                                               |
| 30h                  | 7,685                           | 7,125                                            | 8,001                                               |
| 32h30'               | 7,795                           | 7,33                                             | 8,206                                               |
| 36h                  | 7,958                           | 7,637                                            | 8,513                                               |
| 38h                  | 7,973                           | 8,351                                            | 9,227                                               |
| 48h                  | 7,973                           | 9,702                                            | 10,578                                              |



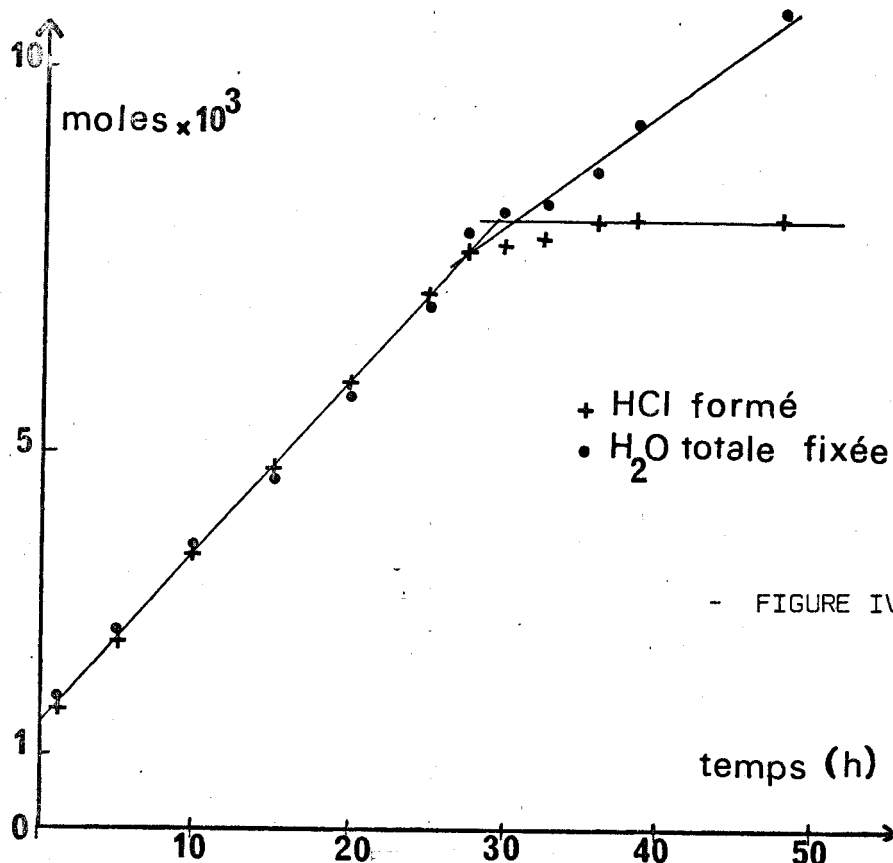
- FIGURE IV- 8 -



Si le rapport perte HCl/ fixation H<sub>2</sub>O apparaît nettement supérieur à 1 au départ, c'est que l'extrême hygroscopicité du tétrachlorosulfatoaluminate entraîne une fixation inévitable d'eau lors des manipulations préliminaires. Cette fixation d'eau peut se faire sans libération du HCl correspondant dans la mesure où une solution saturée peut se former localement à la surface des grains. Seul un passage prolongé d'azote sec l'élimine. Cette hypothèse se trouve justifiée par le fait que l'on retrouve pratiquement la totalité du chlore, correspondant à l'échantillon initial, absorbé sur la soude.

En extrapolant sur la figure IV-7 la perte à un temps zéro on obtient la quantité de HCl correspondant à cette fixation soit environ 32 mg. On en déduit qu'avant le début de l'opération il y a fixation de  $0,876 \cdot 10^{-3}$  mole d'eau.

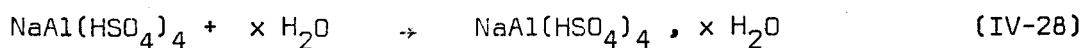
En rajoutant cette quantité à l'eau fixée après le premier passage (1h15') on obtient le chiffre 1,786 (tableau IV-7). En procédant de même après les passages suivants, la courbe perte HCl en moles se superpose à celle du gain en H<sub>2</sub>O (fig. IV-9) jusqu'à l'élimination du chlore soit après environ 28 heures.



- FIGURE IV-9 -

L'eau continue à se fixer mais à partir de ce moment on observe un changement de pente sur la courbe. Le palier est atteint pour une fixation de 5,5 à 6 moles d'eau par mole  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  initiale.

Dans la première partie de la courbe, l'équation IV-27 se trouve donc quantitativement vérifiée. Dans la 2ème partie, on forme un hydrate de  $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$  suivant :



La valeur de x est comprise entre 1,5 et 2. Pour des raisons de simplicité nous admettons que l'hydrate qui se forme est un dihydrate.

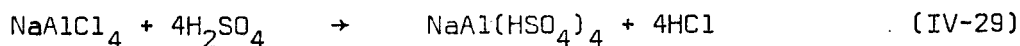
Le produit final d'hydrolyse est amorphe. L'analyse confirme que les rapports  $\text{Na}/\text{Al}/\text{S}^{\text{VI}}/\text{Cl}$  sont très voisins de 1/1/4/0 (tableau IV-8).

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

| masse hydrolysée | $\text{Na} \times 10^3$ |        | $\text{Al} \times 10^3$ |        | $\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$ |        | $\text{Cl} \times 10^3$ |        | Bilan Pondéral |
|------------------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|------------------------------------|--------|-------------------------|--------|----------------|
|                  | trouv.                  | théor. | trouv.                  | théor. | trouv.                             | théor. | trouv.                  | théor. |                |
| 438 mg           | 0,98                    | 1      | 1,01                    | 1      | 4,01                               | 4      | 0                       | 0      | 438,8 mg       |

Le bilan pondéral est évalué en comptant  $\text{S}^{\text{VI}}$  en  $\text{SO}_4\text{H}$

Il en est de même du produit de la réaction



évoqué ci-dessous et dont la courbe de thermolyse se superpose à celle du résidu d'hydrolyse après perte de l'eau d'hydratation. Notons que des hydrogénosulfates de formule  $\text{M}'\text{B}(\text{HSO}_4)_4$  avec  $\text{M}' = \text{H}$  et  $\text{K}$  sont déjà signalés dans la littérature (59b, 61c, 71h, 75g).

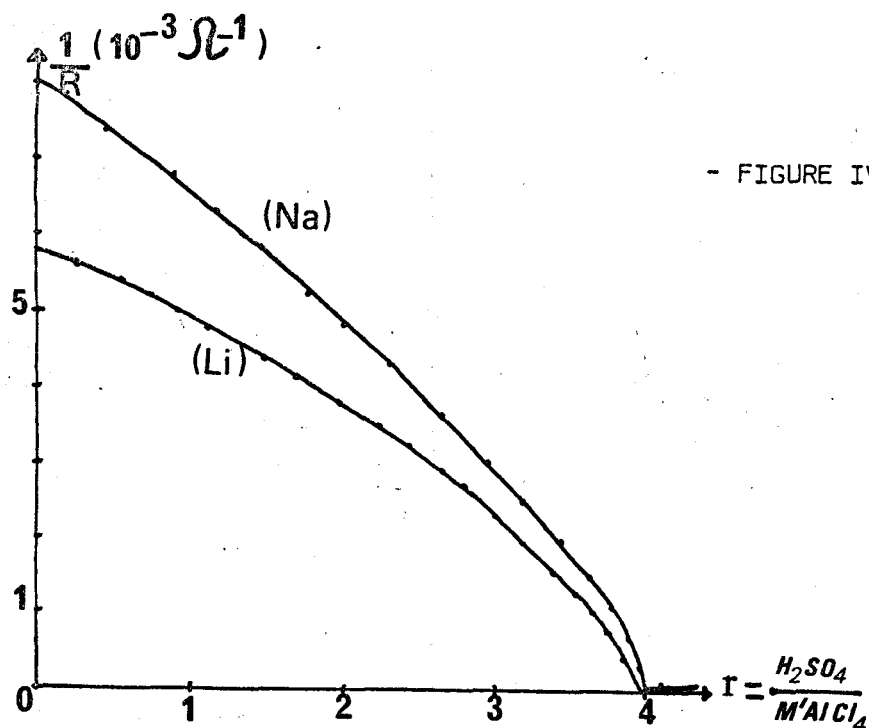
### B - ACTION DE $H_2SO_4$ SUR LES TETRACHLOROALUMINATES $M'AlCl_4$

Par analogie avec les réactions de synthèse des tétrachlorosulfatométallates il nous semblait que par réaction entre  $H_2SO_4$  et  $NaAlCl_4$  on devait pouvoir aussi préparer  $NaAl(HSO_4)_4$ , la première acidité de  $H_2SO_4$  étant forte.

Les essais ont été réalisés avec  $NaAlCl_4$  et  $LiAlCl_4$  comme pour leur réaction avec  $SO_3$  et avec le même appareillage. L'acide sulfurique est, au préalable, rectifié à 100% par addition de  $SO_3$ .

Chaque goutte d'acide sulfurique, au contact de la solution à  $-20^\circ C$  se fige en un solide. Après 10 minutes d'agitation, au moins au début, le granule d'acide se dissout en même temps qu'apparaît un trouble de plus en plus intense puis un précipité franc dans la solution.

En vue de contrôler le déroulement de la réaction on mesure la conductance après stabilisation (10 minutes). Les valeurs lues, reportées sur un graphe en fonction du rapport  $r = H_2SO_4 / M'AlCl_4$  (fig. IV-10), font apparaître une brisure nette pour  $r \neq 4$ .



- FIGURE IV-10 -



Après avoir dépassé un peu ce point singulier, on filtre non sans avoir agité le mixte pendant au moins une demi-heure.

Les dosages après élimination du  $\text{SO}_2$  restant, donnent les valeurs suivantes : le rapport  $M'/M$  est très proche de 1. Mais le rapport  $S^{\text{VI}}/\text{Al}$  est légèrement inférieur à 4 alors que le précipité contient des quantités faibles mais non négligeables de  $\text{Cl}^-$ . Nous reportons dans le tableau IV-9 un exemple d'analyse pour chaque sel .

- T A B L E A U IV- 9 -

| M' | r à la filtration | masse dosée (mg) | $M' \times 10^3$ |      | $\text{Al} \times 10^3$ |      | $S^{\text{VI}} \times 10^3$ |      | $\text{Cl} \times 10^3$ |      | bilan pondéral (mg) |
|----|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------|------|-----------------------------|------|-------------------------|------|---------------------|
|    |                   |                  | Th.              | Exp. | Th.                     | Exp. | Th.                         | Exp. | Th.                     | Exp. |                     |
| Li | 4,25              | 421,8            | 1                | 1,01 | 1                       | 0,99 | 4                           | 3,86 | 0                       | 0,20 | 415,9               |
| Na | 4,15              | 436              | 1                | 0,95 | 1                       | 1,01 | 4                           | 3,96 | 0                       | 0,10 | 437,4               |

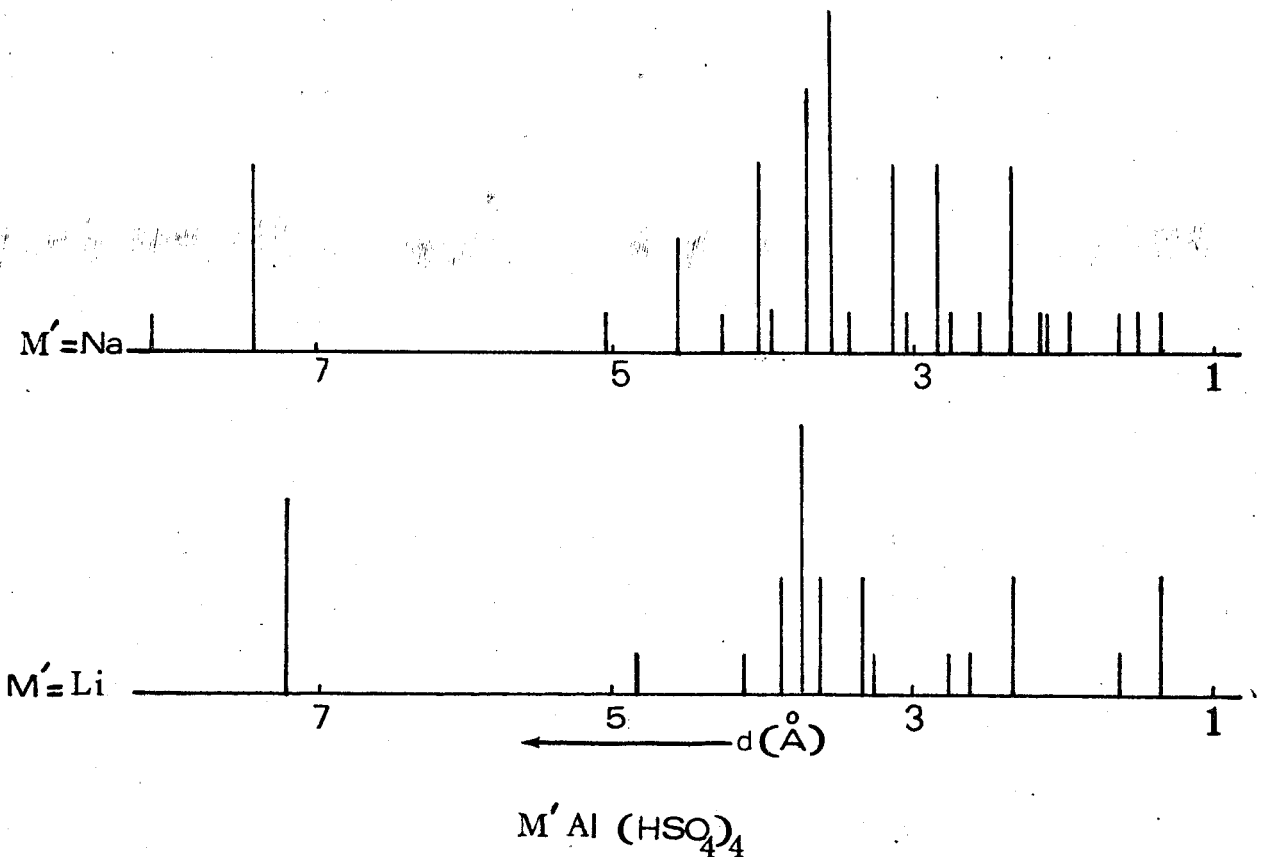
Ces traces de  $\text{Cl}^-$  sont dues vraisemblablement à l'hétérogénéité du milieu surtout en fin de réaction. Ces résultats, compte tenu de la dernière restriction, peuvent s'accorder avec la formation de  $M'\text{Al}(\text{HSO}_4)_4$  ou d'un mélange  $M'\text{HSO}_4 + \text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ .

Les produits obtenus dans ce cas sont amorphes. L'absence des raies de  $M'\text{HSO}_4$  constitue cependant une preuve permettant d'écarter l'hypothèse d'un mélange.

Pour confirmer ces résultats nous avons étudié l'action directe de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100% sur  $\text{NaAlCl}_4$  par broyage en boîte à gants. L'élimination de  $\text{HCl}$  est très nettement caractérisée mais en raison de l'hétérogénéité du mélange la réaction est très incomplète à température ambiante et  $\text{HCl}$  ne s'élimine totalement que vers  $100^\circ\text{C}$ .

Le même essai a été réalisé, toujours avec des mélanges stoechiométriques

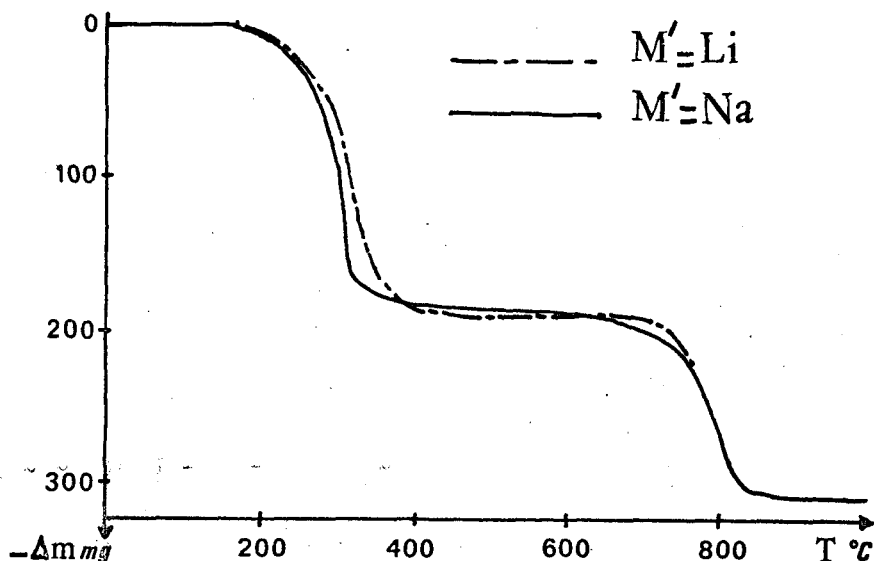
ques mais en chauffant plusieurs jours à 80°C et en rebroyant périodiquement le mélange. Dans ce cas HCl a été caractérisé par spectrométrie IR. Lorsque la constance de poids est atteinte, le dosage du résidu correspond à  $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$  qui cette fois-ci a un cliché X net, différent de ceux de  $\text{NaHSO}_4$  et  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ . La même remarque peut être faite quant à  $\text{LiAl}(\text{HSO}_4)_4$ . Nous reportons les diagrammes des clichés sur la figure IV-11.



- FIGURE IV-11 -

La pyrolyse de l'un ou de l'autre sel est identique, qu'ils soient obtenus à 80°C ou dans  $\text{SO}_2$  liquide.

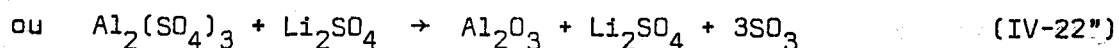
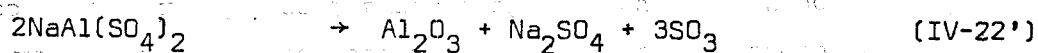
Deux pertes de poids sont enregistrées. La première correspond à un départ de  $2\text{H}_2\text{SO}_4$  par mole  $M'\text{Al}(\text{HSO}_4)_4$  (figure IV-12). Au palier on caractérise  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  dans le premier cas, le mélange  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Li}_2\text{SO}_4$  dans le deuxième. En fait le sulfate double de Li et Al anhydre n'a pas été isolé jusqu'à présent à notre connaissance. L'absence d'inflexion correspondant au passage  $2\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_7^{--} + \text{H}_2\text{O}$  est une preuve de plus que  $M'\text{Al}(\text{HSO}_4)_4$  n'est pas un mélange d'hydrogénosulfates.



- FIGURE IV-12 -

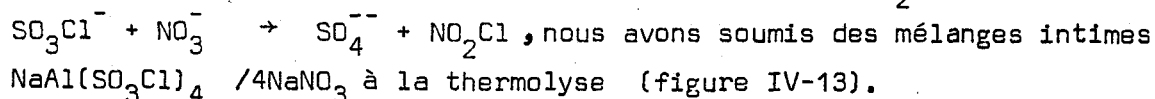
Le schéma IV-29 est donc bien représentatif de la réaction de synthèse pour  $M' = Na$ .

La deuxième perte correspond à la transformation globale :

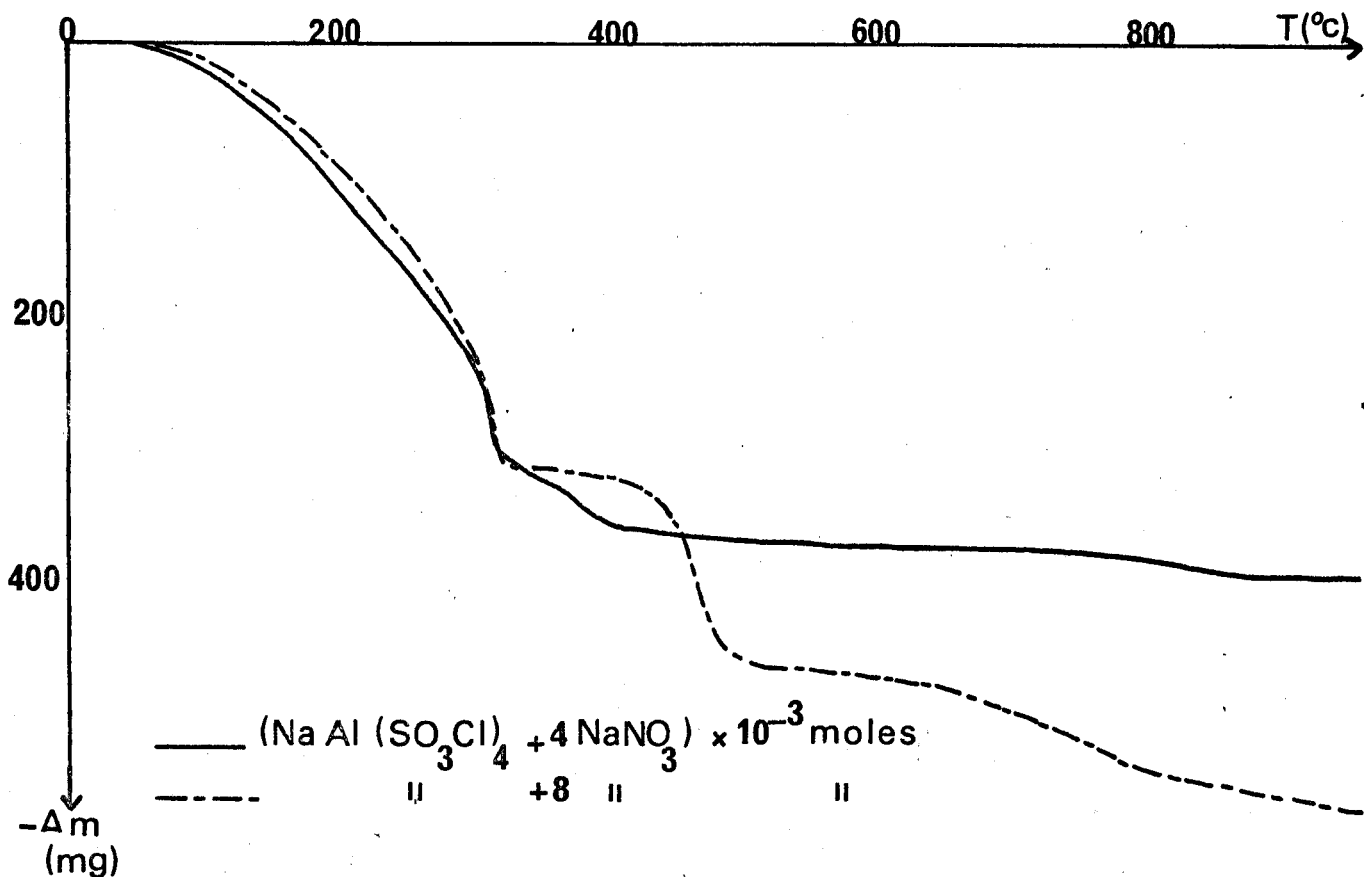


### C - ACTION DU NITRATE DE SODIUM

Par analogie avec la réaction des chlorosulfates avec les nitrates qui se caractérise par une première étape libérant  $NO_2Cl$  (76b) :



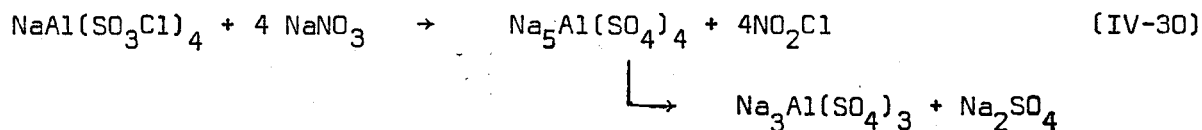
La courbe obtenue pour une vitesse de chauffe de  $150^\circ/h$  indique une perte de masse avoisinant  $310 \text{ mg}/1.10^{-3}$  mole  $NaAl(SO_3Cl)_4$ . Elle débute vers  $70^\circ C$ , devient importante aux alentours de  $300^\circ C$  puis faible à partir de  $350^\circ C$ . Cette perte faible se poursuit à peu près régulièrement jusque vers  $900^\circ C$  où, au total, l'échantillon a perdu de l'ordre de  $390 \text{ mg}$ . Il est indiscutable que la phase volatile contient  $NO_2Cl$  caractérisé par son spec-



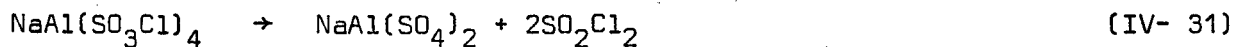
- FIGURE IV-13 -

tre IR. Par ailleurs on peut observer par spectrométrie Raman NOCl et Cl<sub>2</sub>, ses produits de décomposition, qui apparaissent au dessus de 200°C. Au premier "palier", vers 350°C, on constate d'une part que la phase solide ne contient plus la totalité du soufre initial, d'autre part qu'il reste du nitrate. Le cliché X révèle les raies de Na<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et des raies faibles attribuables à Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaNO<sub>3</sub>.

Cet ensemble d'observations permet de conclure, dans une première approche, qu'à côté de la réaction :



on a



qui a lieu dans le même domaine de température et dont l'importance relative est gouvernée par la cinétique de chacune mais aussi influencée par le degré d'homogénéisation des deux réactifs.

D'après ce schéma théorique on calcule x nombre de moles ayant réagi suivant (IV-30) et y nombre de moles ayant réagi suivant (IV-31) soit

$$x = \frac{p - 270}{56} \quad \text{et} \quad y = \frac{326-p}{56}, \quad \text{où } p \text{ est la perte totale après}$$

le premier stade. x est généralement voisin de 0,7, y de 0,3 ce qui est confirmé par le dosage du résidu.

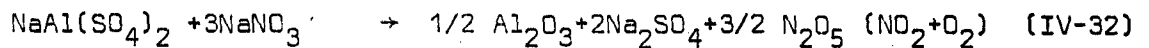
En vue de diminuer la part de (IV-31) attribuable à un défaut d'homogénéisation nous avons doublé la quantité de nitrate en utilisant donc un rapport  $\text{Al}/\text{NO}_3^- = 1/8$ . Dans ce cas l'allure de la première partie de la courbe reste sensiblement la même. Cependant la première perte, légèrement plus importante, est suivie de deux autres pertes nettement différenciées, l'une entre 320 et 530°C de l'ordre de 160 mg (le solide résiduel à ce stade contient de l'ordre de 1,4 moles de nitrate et  $3,7 \text{ S}^{\text{VI}}/\text{NaAl}(\text{SO}_3 \text{ Cl})_4$  initial).

La 2ème perte intervient entre 530 et 800-900°C et correspond au domaine de décomposition du nitrate en régime dynamique, en présence de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (58c). Le résidu final peut être interprété comme un mélange de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (caractérisé par RX),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  et la perte correspond à la valeur théorique.

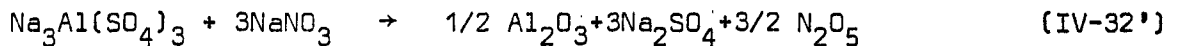
Dans l'essai avec le mélange 1/4, le résidu après première perte est constitué de  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; pour un mélange 1/8 on ne caractérise plus que  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ .

Pouvant préparer plus facilement à l'état pur  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  que  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  nous avons examiné la réaction  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{nitrate}$ . On observe une perte de masse de l'ordre de 160 mg  $/(\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{NaNO}_3) \times 10^{-3}$  mole.

Le résidu est constitué de sulfate de sodium et d'alumine alors que les "vapeurs nitreuses" sont caractérisées dans la phase volatile . La réaction :

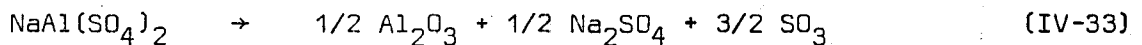


d'où nous déduisons :



rend bien compte des observations. Elle peut être interprétée comme une réaction oxo-acide—oxo-base entre  $\text{SO}_3$  et le nitrate. Elle est suivie de la réaction de décomposition du nitrate en excès.

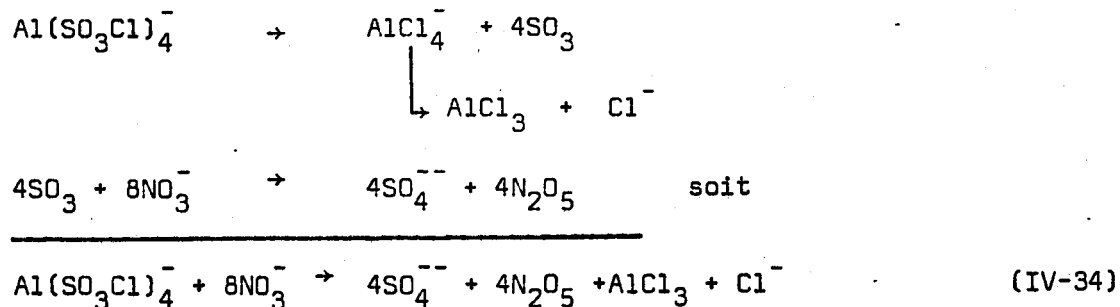
Lorsque l'on utilise le rapport 1/4, il paraît évident que le nitrate n'ayant pas réagi suivant (IV-30) va réagir suivant (IV-32) et interférer avec :



On peut se faire une idée approximative de la part que prend la cinétique dans le déroulement simultané des réactions (IV-30) et (IV-31) en faisant varier les proportions des réactifs donc en agissant sur le contact des phases solides. Ainsi par traitement thermique dynamique (150°/h), on libère dans la première perte 0,12  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  pour un mélange de  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4/\text{NaNO}_3 = 1/8$ . Un traitement isotherme à 250°C donne dans les mêmes conditions 0,39 mole  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Avec un mélange 1/4 ce même traitement fait apparaître une perte de 0,60  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Le résultat, indique que la vitesse de la réaction (IV-30) augmente plus vite avec la température que celle de la réaction (IV-31) mais qu'une meilleure homogénéisation favorise la réaction (IV-30). Pour des proportions 1/8 le cliché X ne révèle pas de  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  qui apparaît par contre pour un rapport 1/4, ce qui tend à prouver que  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  ne se fait que par la réaction (IV-31).

*Remarque* : La teneur en chlorure du résidu à 1000° est généralement nulle. Parfois cependant on peut l'y retrouver à l'état de traces (0,05 mole pour

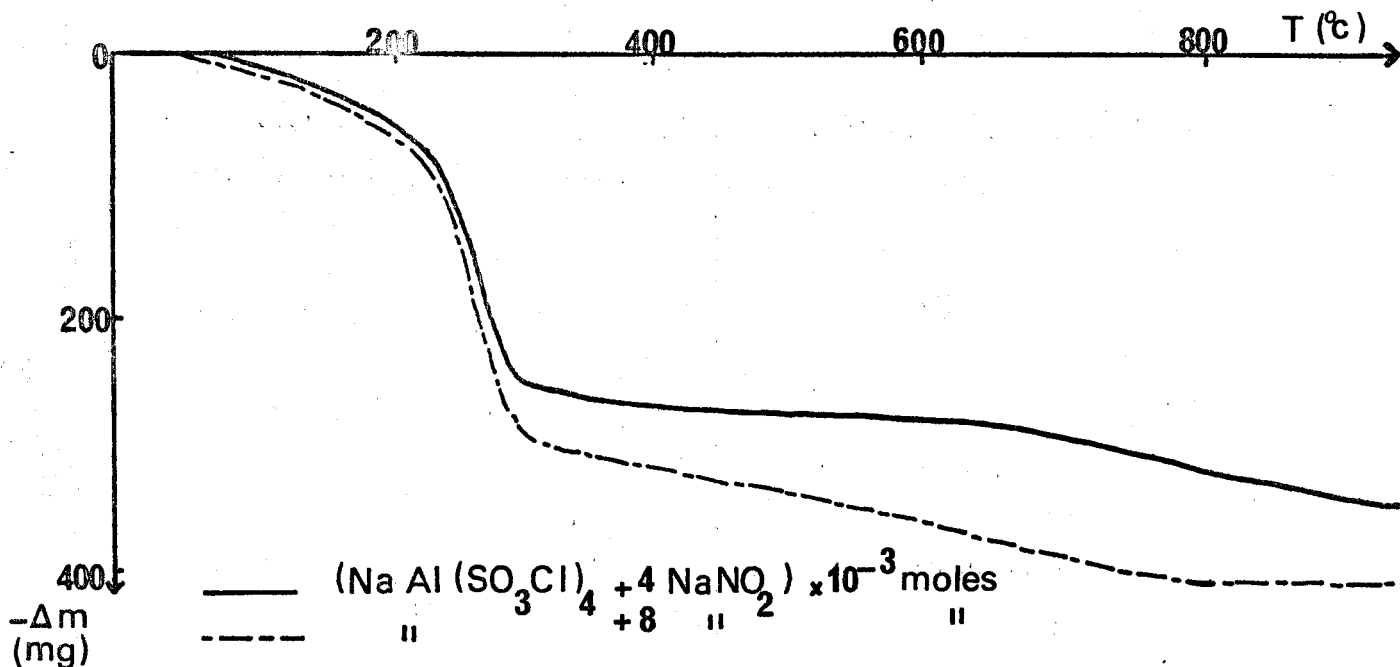
1 mole  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  initiale). Dans ce cas nous attribuons sa présence à une réaction du type :



Quelques résultats analytiques sont reportés dans l'annexe V.

#### D - ACTION DU NITRITE DE SODIUM

Les essais ont été faits principalement en utilisant des rapports  $\text{NO}_2\text{Na}/\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 = 4$  ou  $8$ . ( figure I-14). On observe un début de réaction au voisinage de la température ambiante. Elle reste faible jusqu'aux alen-



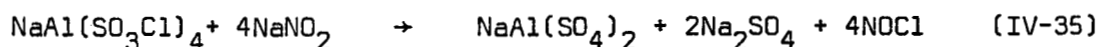
- FIGURE I - 14 -

tours de 150-180°C. Il est possible qu'intervienne aussi partiellement une légère hydrolyse très difficile à éviter totalement avec les tétrachlorosulfatométallates. Par spectrométrie IR on caractérise en effet HCl parmi les gaz de la réaction.

Au dessus de 180°C la perte s'accélère fortement puis la courbe enregistrée tend à partir de 320-340°C vers un pseudo palier. Entre l'ambiante et 320-340°C la variation de masse est de l'ordre de 240 mg pour un mélange initial de  $1.10^{-3}$  mole de  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 + 4.10^{-3}$  mole de nitrite. Au delà de 340°C, on enregistre une variation faible mais continue pour aboutir à un palier aux alentours de 950°C.

En doublant la masse de nitrite pour  $1.10^{-3}$  mole de tétrachlorosulfatoaluminate la première perte est de l'ordre de 300 mg et l'on observe sur la partie de l'enregistrement fait au delà de 340°C que le palier de masse est atteint aux alentours de 700°C.

Incontestablement le nitrite joue le rôle de donneur par rapport aux tétrachlorosulfatoaluminate. On peut donc imaginer la transposition de la réaction avec le nitrate suivant :



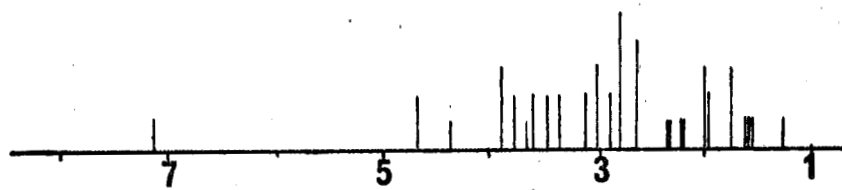
ce qui correspondrait à une perte de 262 mg/ $1.10^{-3}$  mole  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  initiale.

En fait en prélevant les gaz entre 20 et 190°C on y caractérise sans ambiguïté NOCl, phase prépondérante, mais aussi  $\text{NO}_2$  et NO ainsi que  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (en plus de HCl). La coloration jaune rouge du condensat est en accord avec cette observation.

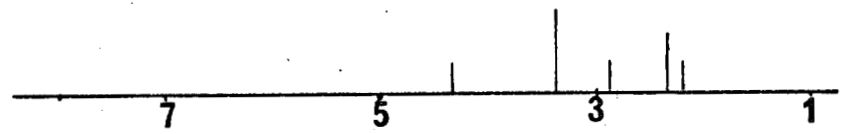
En condensant à part la phase vapeur recueillie entre 200 et 300°C le solide obtenu dans l'azote liquide a une couleur verte puis de plus en plus bleue. La spectrométrie IR permet d'y caractériser  $\text{NO}_2$  et NO, mélangé à NOCl, les 2 premières espèces devenant largement prépondérantes aux températures les plus élevées.



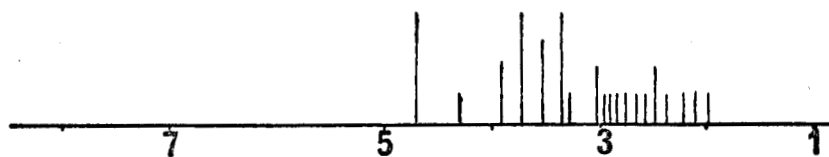
Le cliché X du solide recueilli à 1000°C révèle d'une façon certaine les raies de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{NaCl}$ . Si le solide est prélevé à 340°C (pour des proportions 1/4) son cliché X, dont nous donnons un diagramme sur la figure IV-15A, confirme la présence de  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mais il contient en plus  $\text{NaCl}$ . Enfin dans celui recueilli après une élévation programmée de température suivie d'un traitement isotherme à 290°C, des raies faibles supplémentaires qui ne sont attribuables à aucune des trois espèces apparaissent.



A:  $\text{Na Al} (\text{SO}_3\text{Cl})_4 + 4 \text{ NaNO}_2$  traité à 340 °C



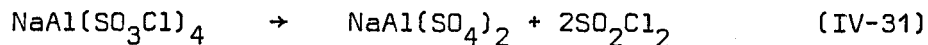
B: Raies caractéristiques de  $\text{Na Al} (\text{S}_2\text{O}_7)_2$



C:  $\text{Na Al} (\text{HSO}_4)_4 + \text{NOCl}$  à 20 °C  
 ← d Å

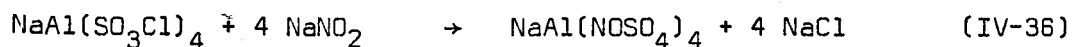
DISCUSSION

La réaction (IV-35), qui se fait sans aucun doute, ne permet pas d'expliquer ni la formation de NaCl (en quantité non négligeable puisque observable par diffraction X) ni celle des oxydes d'azote, ni celle enfin de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Cette dernière est due à la décomposition de  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  suivant :

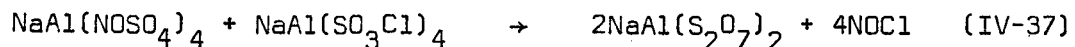


La teneur en soufre du résidu permet d'évaluer la perte selon ce schéma. On peut rappeler qu'elle a lieu vers  $200^\circ\text{C}$ , température située dans la plage où a lieu la première réaction rapide de décomposition. La perte en soufre est d'autant plus faible que l'excès de nitrite est plus important.

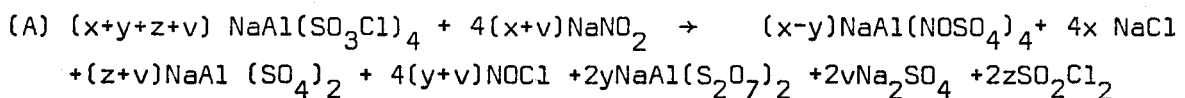
Reste à expliquer la formation de NaCl et le dégagement d'oxydes d'azote que nous formulerons par raison de simplification  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Il nous a semblé raisonnable de faire intervenir la réaction :



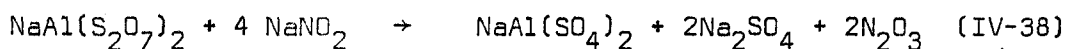
en postulant l'existence au moins transitoire d'un tétranitrosulfatoaluminate puis la réaction de ce dernier sur  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  suivant :



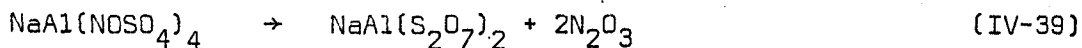
en appelant v, z, x, et y la fraction de mole réagissant respectivement selon (IV-35), (IV-31), (IV-36), (IV-37), on a :



qui représente la majeure partie de la réaction en dessous de  $200^\circ\text{C}$  où l'on ne caractérise que NOCl et  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Cela signifie qu'à ce stade on n'a pas consommé 4  $\text{NaNO}_2$  pour 1  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ . Le nitrite restant réagit comme donneur vis à vis de  $\text{NaAl}(\text{S}_2\text{O}_7)_2$  suivant :



$\text{N}_2\text{O}_3$  peut aussi se former selon :

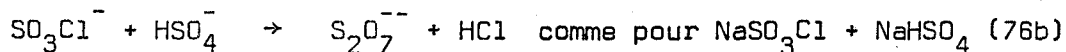


Les réactions (IV-36) (IV-37) et (IV-39) postulent la formation de deux espèces inconnues à savoir  $\text{NaAl}(\text{NOSO}_4)_4$  et  $\text{NaAl}(\text{S}_2\text{O}_7)_2$ . Nous avons donc essayé de les synthétiser.

La méthode la plus simple pour accéder à la 2ème consistait à faire réagir  $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$  et  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  en faisant l'hypothèse :



par analogie avec

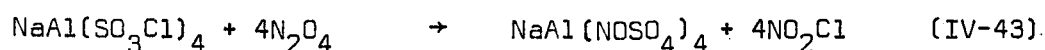
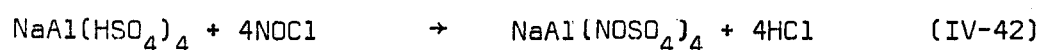
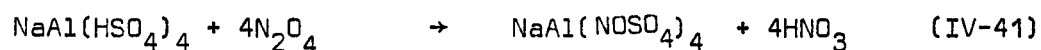


En fait le mélange stoechiométrique (IV-40) réagit pratiquement dès la température ambiante mais la réaction n'est pas totale même à 150°C alors qu'à cette température on observe une perte assez importante de soufre par la réaction (IV-31). Elle a été reprise donc entre 20 et 100°C suivie d'une isotherme de plusieurs heures à 100°C. Malgré la basse température, 10% environ de  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  se décomposent par perte de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , d'autre part 10% ne réagissent pas en raison de l'hétérogénéité du milieu. Mais les résultats analytiques indiquent que 80% se transforment en disulfate  $\text{NaAl}(\text{S}_2\text{O}_7)_2$ . Son spectre X représente d'importantes analogies avec  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  mais comporte par rapport à ce dernier des raies supplémentaires figure IV-15B qui correspondent aux raies non attribuées dans le produit de réaction de 4  $\text{NaNO}_2$  sur  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ .

Pour justifier cette formation, donc en même temps les réactions (IV-36) (IV-37) qui en raison de leur simultanéité ne peuvent faire apparaître que

de faibles quantités de  $\text{NaAl}(\text{NOSO}_4)_4$  indécélables sur un cliché X, nous avons tenté d'isoler cette espèce.

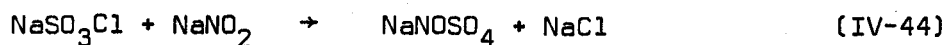
Pour cela nous avons traité  $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$  par  $\text{N}_2\text{O}_4$  et  $\text{NOCl}$  et  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  par  $\text{N}_2\text{O}_4$  aux températures les plus basses possibles en supposant :



Dans tous les cas on observe une fixation d'azote dès la température ordinaire, mais celle-ci n'est que très partielle. On peut l'accentuer en élevant la température, mais dans ce cas on n'évite pas la formation de disulfate par des réactions de type (IV-37). Les meilleurs résultats ont été obtenus en faisant passer à température ambiante pendant plusieurs heures  $\text{NOCl}$  sur un lit de  $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$ . On transforme ainsi 27% de  $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$  en  $\text{NaAl}(\text{NOSO}_4)_4$ . Là encore le cliché X, assez complexe (figure IV-15C) présente des analogies avec celui de  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  mais plusieurs raies dont celles correspondant à  $d = 2.66, 3.02, 3.27, \text{ et } 3.71 \text{ \AA}$  sont caractéristiques et reproductibles.

L'impossibilité d'obtenir  $\text{NaAl}(\text{NOSO}_4)_4$  à l'état pur nous a empêchés de tester quantitativement la réaction (IV-37), mais même avec des produits impurs l'élimination de  $\text{NOCl}$  est certaine. La forte hygroscopicité de toutes les préparations n'a évidemment pas facilité l'expérimentation ce qui a conduit à de nombreuses répétitions.

Comme dans le cas du nitrate, on observe une analogie étroite entre la réaction du nitrite sur les tétrachlorosulfatoaluminates et celle sur les chlorosulfates qui rend plausible l'hypothèse de Puskaric (76b) soit

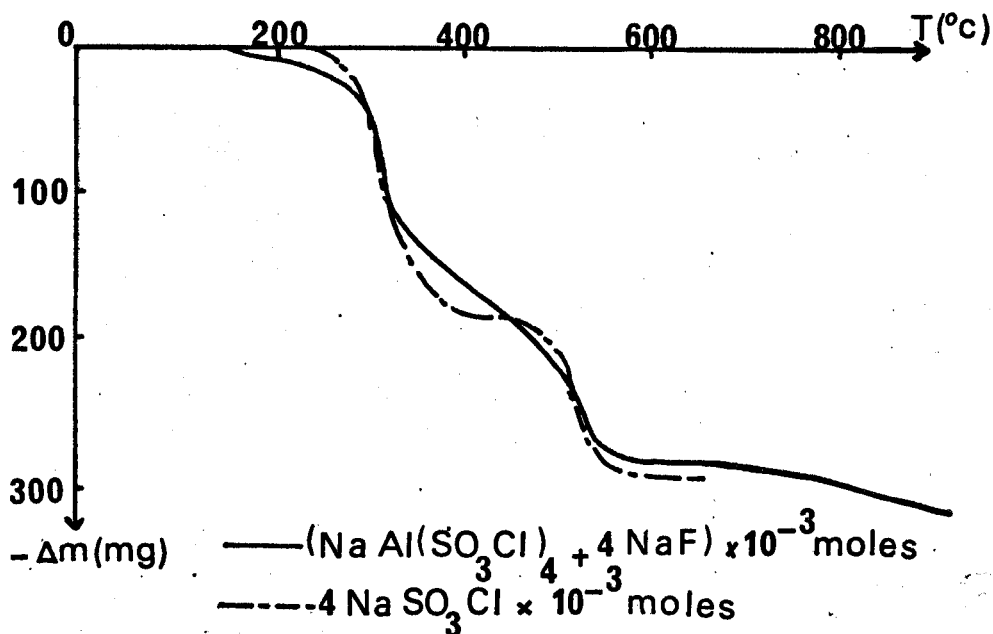


mais alors que l'existence de  $\text{NaNOSO}_4$  n'a pu être que postulée, celle de  $\text{NaAl}(\text{NOSO}_4)_4$  paraît beaucoup plus certaine.

Des exemples de résultats analytiques sont reportés dans les Annexes VI et VII.

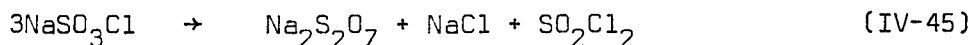
#### E - ACTION DU FLUORURE DE SODIUM

Nous avons suivi le comportement thermogravimétrique de mélanges intimes  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 + 4 \text{NaF}$  de la température ambiante à  $1000^\circ\text{C}$  (figure IV-16).



- FIGURE IV-16 -

Le thermogramme est presque quantitativement superposable à celui de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  rapporté à  $4 \times 10^{-3}$  mole, les faibles divergences pouvant être attribuées à une hydrolyse partielle de  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ . D'ailleurs dès  $280-315^\circ\text{C}$   $\text{NaF}$  est absent des clichés X des résidus qui révèlent par contre la présence de  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Ce résultat est conforme à la première partie de la décomposition de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  (76b) suivant :

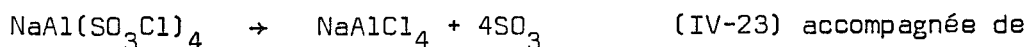


Un essai réalisé en réacteur scellé sous pression réduite, en portant le mélange à  $300^\circ\text{C}$  pendant 6 heures, a permis de récupérer la phase volatile et de la doser. Celle-ci peut être évaluée en  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{SO}_3$  (0,012  $\text{AlCl}_3$ , 0,88  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et 0,355  $\text{SO}_3$ ). Le bilan pondéral correct confirme cette composition.

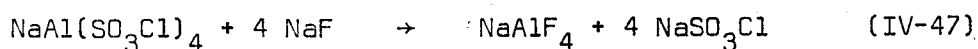
Or, si l'on thermolyse  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  sous pression réduite (76b), on met en évidence en même temps que  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$  provenant de



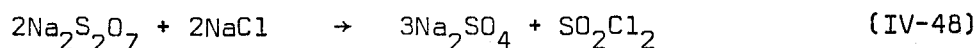
De plus aucun départ de  $\text{SO}_2\text{F}_2$  n'est observé. Les faibles traces de  $\text{AlCl}_3$  peuvent être attribuées à :



Ceci nous amène à faire l'hypothèse de la substitution de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  par  $\text{F}^-$  :



suivie de la décomposition de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  suivant IV-45 puis



$\text{NaAlF}_4$  espèce stable au delà de  $1000^\circ\text{C}$  et mal cristallisée n'est donc caractérisable ni par le comportement thermique entre  $300$  et  $1000^\circ\text{C}$ , ni par cliché de diffraction X. Elle a pu être mise en évidence par réaction chimique. Lorsque l'on travaille en excès de NaF ( $1 \text{ NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4 / 10 \text{ NaF}$ ), la présence dans le cliché X final des raies de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , en plus de celles de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ , montre la formation intermédiaire de  $\text{NaAlF}_4$ .

Un calcul dont le détail est reporté dans l'Annexe VIII permet, à partir de la phase volatile, de déterminer la composition du résidu et d'observer une bonne concordance entre éléments dosés et calculés.

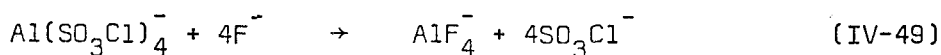
#### F - INTERPRETATION DES REACTIONS AVEC L'AIDE DE LA THEORIE DE SANDERSON

Afin de proposer des mécanismes pour les réactions examinées dans ce travail, nous avons évalué les électronégativités  $S$  des éléments dans les différentes espèces en appliquant pour chacune le principe d'égalisation de Sanderson (B). La charge partielle de chaque élément est ensuite donnée par  $\delta_{\text{EC}} = (S_{\text{EC}} - S_{\text{E}}) / 2,08 \sqrt{S_{\text{E}}}$ ,  $E$  représentant l'élément et  $\text{EC}$  l'élément combiné.

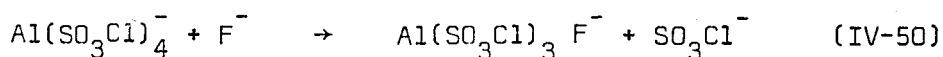
Lorsque 2 espèces réagissent, celle dont l'électronégativité est la plus élevée joue le rôle d'accepteur, celle dont l'électronégativité est la plus faible, celui de donneur par son atome le plus négatif. La charge positive de l'atome accepteur diminue et la charge négative de l'atome donneur devient plus faible en valeur absolue. L'électronégativité de l'espèce finale se situe intermédiairement.

Les réactions examinées sont des réactions acide-base de Lewis dont l'interprétation est relativement facile tant qu'il s'agit de l'addition pure et simple de 2 combinaisons par coordinence. L'interprétation des réactions faisant intervenir dans l'accepteur deux atomes pouvant jouer le rôle d'accepteur et des donneurs n'appartenant pas à la même famille est sensiblement

plus complexe, surtout lorsqu'en plus interviennent des réactions parasites. Pour simplifier le problème nous nous sommes attachés à l'interprétation des réactions primaires dégagées dans ce mémoire. D'autre part, nous avons admis que les substitutions se faisaient ligand par ligand, le résultat final résultant de la répétition du mécanisme. Ainsi par exemple pour la réaction:



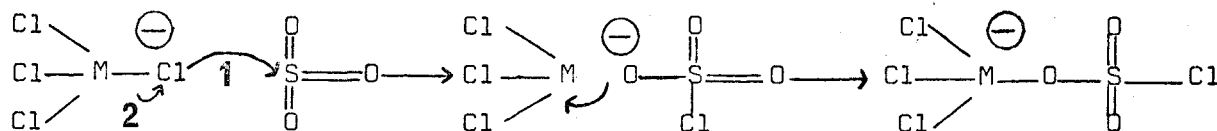
nous avons raisonné sur l'étape :



même si elle n'est qu'hypothétique.

### 1 - Réactions simples - Synthèses $\text{M}^+\text{MCl}_4 + 4\text{SO}_3$

$\text{SO}_3$  étant beaucoup plus électronégatif que  $\text{MCl}_4^-$ , ce dernier agit comme donneur en formant avec  $\text{SO}_3$  une combinaison dont l'électronégativité se situe entre les 2 valeurs initiales :

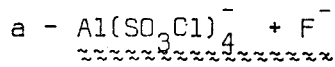
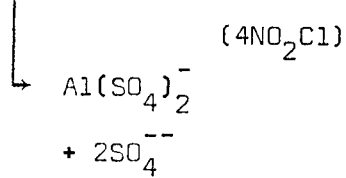
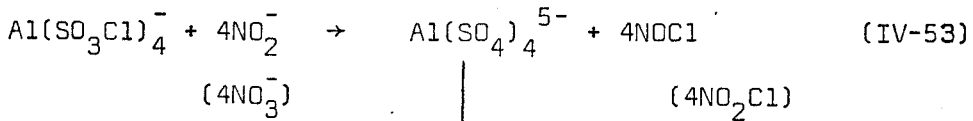
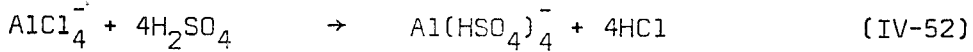
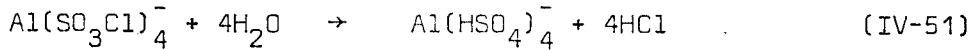
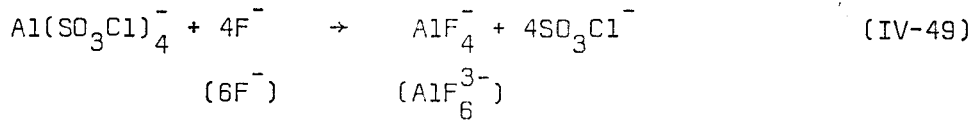


La charge positive sur S décroît, celle sur Al augmente. Rien ne s'oppose à la substitution progressive des Cl restants par  $\text{SO}_3\text{Cl}$ , chaque combinaison réelle ou hypothétique étant d'électronégativité inférieure à celle de  $\text{SO}_3$  mais aussi à celle de l'espèce la plus substituée. La combinaison formée est d'autant plus stable que  $\text{MCl}_4^-$ , envisagé comme chlorobase, a une charge plus négative sur le chlore.

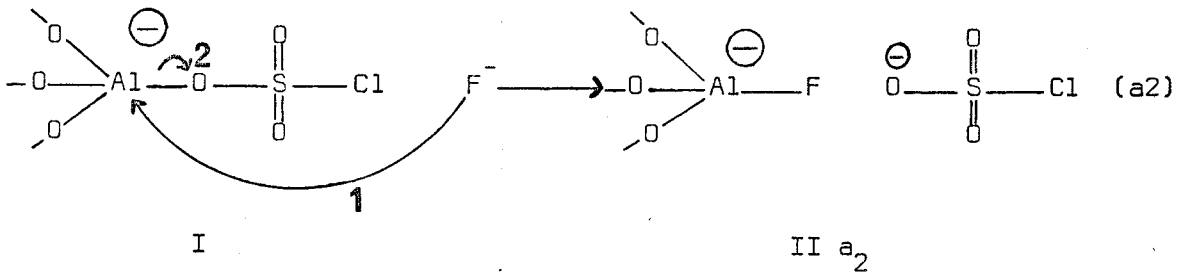
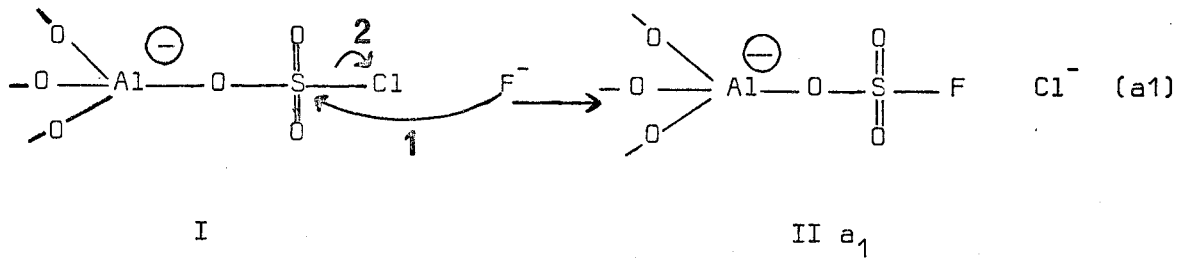
### 2 - Réactions complexes

Les réactions suivantes sont discutées dans ce qui suit :





. Deux possibilités pouvaient être envisagées.

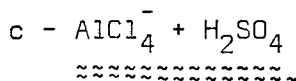
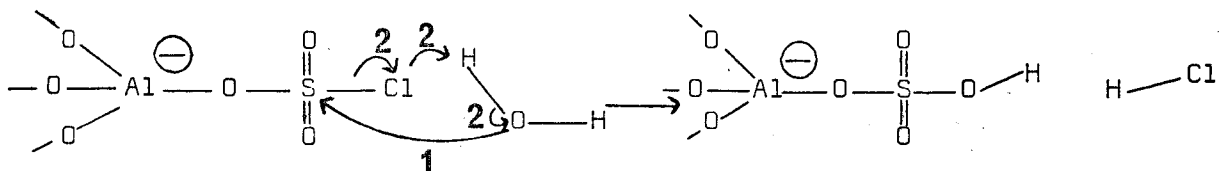


Compte tenu du résultat expérimental il ne fait pas de doute que l'accepteur est l'atome central et c'est le schéma (a<sub>2</sub>) qui est valable. D'ailleurs dans l'hypothèse (a<sub>1</sub>) on formerait un ion d'électronégativité

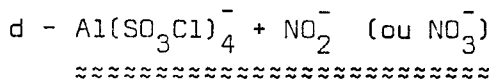
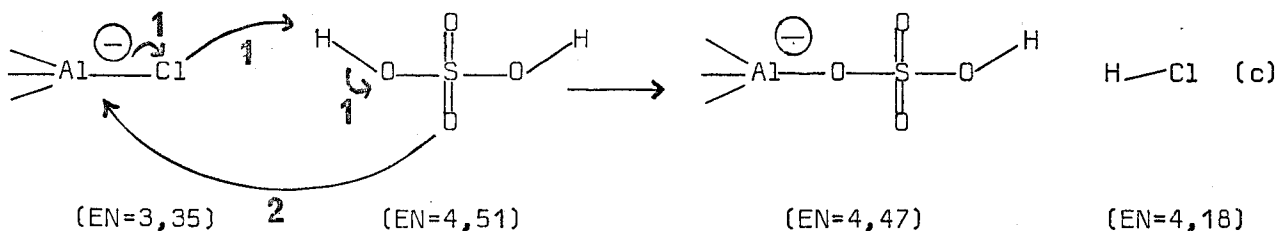
$EN_{IIa_1} = 4,55 (\delta\text{Al} = +0,751)$  supérieure à celle de I ( $EN_I = 4,51$  et  $\delta\text{Al} = +0,745$ )



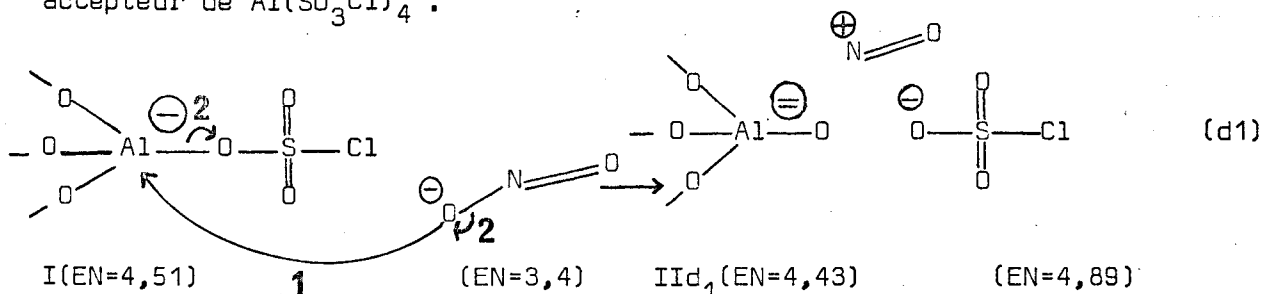
L'ensemble  $b_1+b_2+b_3$  amène un abaissement de  $\delta Al$  de +0,754 à +0,725 . Bien que par analogie avec la réaction du fluorure, nous pensions que l'attaque nucléophile se produise sur Al, on peut simplifier le mécanisme par sa résultante



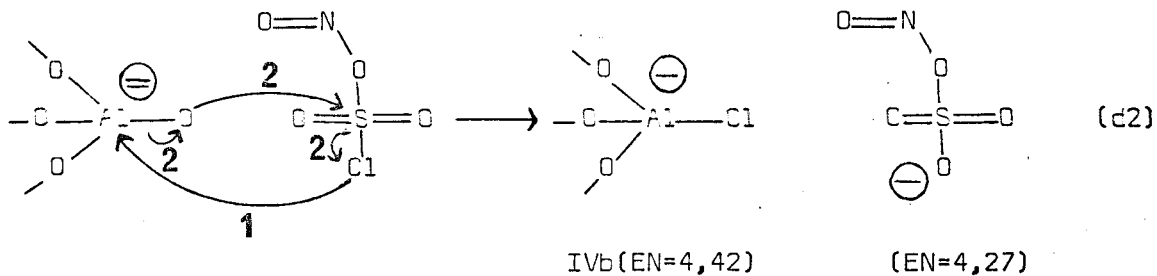
Cette réaction peut être interprétée simplement par un mécanisme où  $AlCl_4^-$  est donneur par un chlore



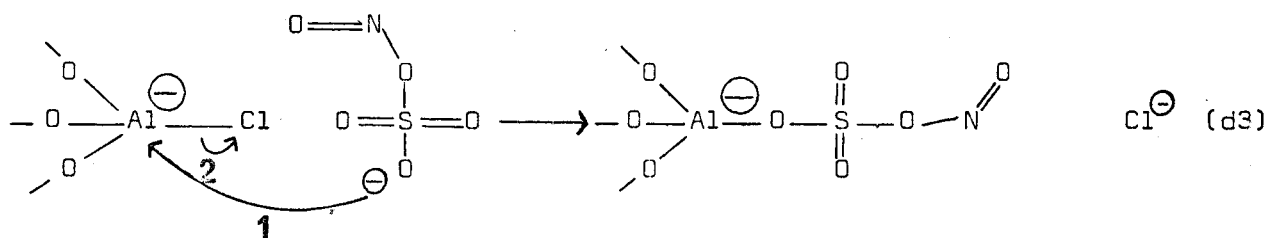
Le nitrite est donneur par un oxygène . Nous considérons Al comme atome accepteur de  $Al(SO_3Cl)_4^-$  .



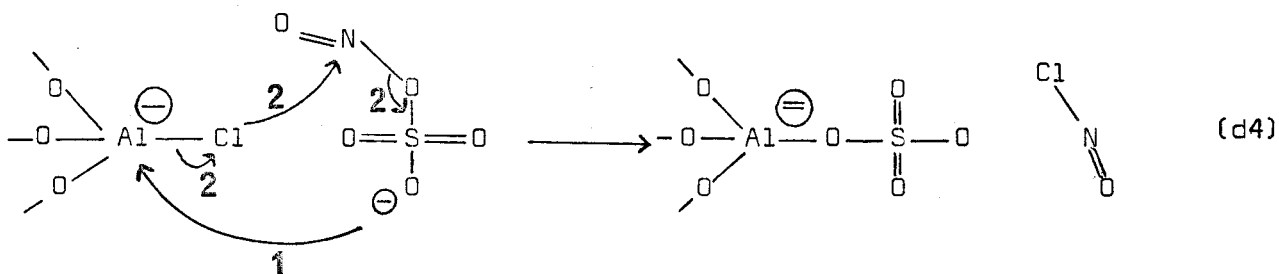
A ce stade on doit considérer que, comme l'a observé De Jaeger (73e),  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  réagit comme un composé covalent. Dans la 2ème étape  $\text{IVd}_1$  est donneur vis à vis de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ .



On a alors 2 possibilités :



ou bien :



La réaction d3 pourrait expliquer la formation transitoire de  $\text{NaAl}(\text{NOSO}_4)_4$ .

## RESUME ET CONCLUSIONS

## RESUME ET CONCLUSIONS

Le présent travail est consacré aux réactions de  $\text{SO}_3$  avec des tétrachlorométallates IIIB, ainsi qu'à l'étude chimique et physicochimique des produits obtenus. Ont été envisagés les tétrachlorométallates  $\text{M}'\text{MCl}_4$  (avec  $\text{M}=\text{B}$ ,  $\text{Al}$  et  $\text{Ga}$  ;  $\text{M}' = \text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  et pour  $\text{M} = \text{B}$  :  $\text{M}' = \text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ). Il s'inscrit dans un ensemble de recherches sur les halogénosulfates avec la différence qu'il s'agit ici non de réactions de l'acide  $\text{SO}_3$  sur des bases chlorures mais sur des chloro-complexes eux-mêmes issus d'acides de Lewis.

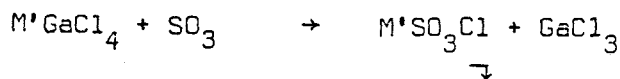
Les synthèses des tétrachlorométallates et tétrachlorosulfatométallates ont été réalisées en faisant largement appel au solvant  $\text{SO}_2$  et suivies dans l'ensemble par conductimétrie.

Si tous les tétrachlorométallates ont pu être obtenus en solution,  $\text{LiBCl}_4$  et  $\text{NaBCl}_4$  n'ont pu être isolés comme solides. Ceci est probablement dû au fort pouvoir polarisant des cations correspondants ayant pour effet une déformation importante de l'ion  $\text{BCl}_4^-$  lorsque le cation est nu.

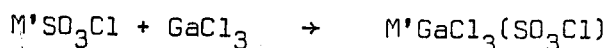
L'addition de  $\text{SO}_3$  aux tétrachloroaluminates donne lieu à une précipitation unique et immédiate. La courbe conductimétrique présente une seule cassure

pour  $r = \frac{\text{moles } \text{SO}_3}{\text{moles } \text{M}'\text{AlCl}_4} = 4$ . L'analyse des précipités conduit à une formulation  $\text{M}'\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ .

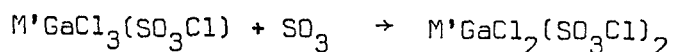
En ce qui concerne  $\text{M}'\text{GaCl}_4$ , on observe par conductimétrie 2 cassures l'une pour  $r = 1$  l'autre pour  $r=4$  dans le cas de  $\text{M}'=\text{Li}$ , 3 cassures respectivement pour  $r = 1, r=2$  et  $r=4$  si  $\text{M}' = \text{Na}$ . Tant que  $r < 1$  ( $\text{M}'=\text{Li}$ ) ou  $r < 2$  ( $\text{M}'=\text{Na}$ ) le précipité se redissout. Nous proposons comme première étape la réaction :



puis



cette dernière ayant été prouvée quantitativement. Dans le cas où  $\text{M}'=\text{Na}$  l'étape suivante est :



Dans les 2 cas la réaction est terminée lorsque  $\text{M}'\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  s'est formé.

Le cas du sel de potassium est sensiblement plus compliqué puisque les cassures apparaissent pour  $r = 1,1, 2,2$  et  $4,2$  en moyenne. D'autre part, en fin de réaction on retrouve tous les éléments en concentration non négligeable dans la solution. Si la toute première étape semble être la même que pour  $\text{M}'=\text{Li}$  ou  $\text{Na}$ , nous avons admis des dissociations du type :



qui nous paraît justifiée du fait que l'on connaît des composés de type  $\text{M}'\text{Ga}_2\text{X}_7$  ( $\text{M}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs} \dots$ ) alors qu'il n'est pas fait mention d'espèces analogues pour  $\text{M}' = \text{Li}$  ou  $\text{Na}$ . La réaction:



serait alors responsable d'une consommation plus forte de  $\text{SO}_3$ . Le fait que  $\text{KS}_2\text{O}_6\text{Cl}$  est soluble de même que  $\text{KGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  explique la présence de tous les éléments en solution, alors que le produit final  $\text{KGa}_2(\text{SO}_3\text{Cl})_7$  reste dans l'insoluble. Les résultats analytiques sont en accord avec un tel schéma.

La conductimétrie de  $\text{M}'\text{BCl}_4 + \text{SO}_3$  révèle dans chaque cas au moins deux cassures dont l'une correspond toujours à  $r = 4$  sans que l'on n'observe jamais de précipitation. Nous nous sommes intéressés seulement aux combinaisons  $\text{M}'\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  qui sont facilement isolées et caractérisées analytiquement.

Les 10 tétrachlorosulfatometallates originaux qui ont pu être isolés ont été caractérisés, lorsqu'ils étaient cristallisés, par leur diffractogramme X. Ces résultats et ceux de la spectroscopie IR ont permis d'écarter définitivement les formulations  $\text{M}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ ,  $\text{M}'\text{SO}_3\text{Cl}$  ainsi que  $\text{M}'\text{MCl}_4, 4\text{SO}_3$ . Par ailleurs on caractérise le groupement  $\text{SO}_3\text{Cl}$  probablement de symétrie Cs dans chacun d'eux.

Les spectres Raman n'ont pu être obtenus que pour les tétrachlorosulfatoborates. Grâce à leur solubilité nous avons réussi à préparer des monocristaux. L'existence de groupements  $\text{SO}_3\text{Cl}$ , Cs, a pu être confirmée et celle de motifs tétraédriques  $\text{BO}_4$  avancée.

Par conductimétrie nous avons ensuite pu montrer que  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  était dissocié en solution en 2 ions monovalents. Puis nous en avons déterminé la structure à l'état solide.

$\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  cristallise dans le système triclinique avec 2 molécules par maille. Sa structure consiste en 2 anions  $[\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]^-$  et 2 cations  $\text{K}^+$  cristallographiquement indépendants. Chaque anion est constitué de 4 ligands  $\text{SO}_3\text{Cl}$  tétraédriquement coordonnés au bore par l'intermédiaire de 4 oxygènes. Les 2 anions sont en fait 2 conformations du même anion, images l'une de l'autre par rapport à un miroir.



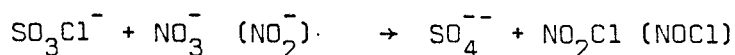
L'analogie étroite entre les spectres infra-rouge des sels de bore et de gallium et dans une certaine mesure d'aluminium constitue une présomption en faveur d'une structure moléculaire analogue dans tous les cas. Cependant il convient de considérer avec la plus grande prudence cette généralisation. En effet, le fait qu'il existe des sels tels que les sulfates doubles où  $Al^{3+}$  est entouré par 6 atomes d'oxygène d'une part et d'autre part l'insolubilité des sels  $M'Al(SO_3Cl)_4$  et de certains sels  $M'Ga(SO_3Cl)_4$  comparée à l'importante solubilité dans  $SO_2$  dans le cas du bore pourrait suggérer des structures différentes.

Tous les composés  $M'M(SO_3Cl)_4$  ou  $M(SO_3Cl)_3$  se dissocient en  $SO_3$  et  $M'MCl_4$  ou  $MCl_3$  par élévation de température. La seconde étape conduisant à des termes sulfates avec formation de  $SO_2Cl_2$  peut, si elle est très rapide, cacher totalement la première. Le fait de travailler sous pression réduite permet d'éliminer  $SO_3$  dès sa formation. Ces 2 étapes peuvent s'accompagner d'élimination de chlorure volatil.

La réactivité chimique a été étudiée uniquement pour  $NaAl(SO_3Cl)_4$  qui occupe une place intermédiaire dans la série des sels. Seule l'action de donneurs,  $H_2O$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $F^-$  a été envisagée.

L'hydrolyse ménagée conduit à  $NaAl(HSO_4)_4$  amorphe puis probablement à son dihydrate. On accède également à  $NaAl(HSO_4)_4$  par réaction de  $H_2SO_4$  sur  $NaAlCl_4$  soit dans  $SO_2$  soit sans solvant. Dans ce dernier cas les produits sont cristallisés.

Avec le nitrate et le nitrite on forme dans une première étape respectivement  $NO_2Cl$  et  $NOCl$  comme dans le cas des chlorosulfates suivant :



L'ensemble des réactions secondaires, assez complexe, a été interprété et des mécanismes proposés, faisant intervenir en particulier l'espèce  $NaAl(NOSO_4)_4$  que nous pensons avoir préparée, sans avoir pu l'isoler.

L'action du fluorure de sodium conduit par substitution des groupements  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  par  $\text{F}^-$  au tétrafluoroaluminate ou, si  $\text{F}^-$  est en excès, à l'hexafluoroaluminate.

Enfin le mémoire se termine sur un essai d'interprétation des différentes réactions se basant sur la notion d'électronégativité selon Sanderson.

## BIBLIOGRAPHIE

## BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie est répertoriée de la manière suivante :

- ouvrages généraux : une lettre majuscule
- périodiques : un nombre formé des deux derniers chiffres de l'année suivi d'une lettre.

pages

|      |                                                                                                      |         |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| A    | - Handbook of preparative inorganic chemistry<br>G. BRAUER - Academic Press - New York - London 1963 | 5       |
| B    | - Chemical Periodicity - R.T. SANDERSON -<br>Reinhold Publishing Corporation -New York 1960          | 9       |
| 1912 | a ) SANGER et RIEGEL<br>Z. Anorg. Chem., 76,75 , (1912)                                              | 5       |
| 1933 | a) G.JONES et B.C. BRADSHAW<br>J.A.C.S., 55, 1780, (1933)                                            | 57      |
| 1935 | a) R.M. FUOSS<br>J.A.C.S., 57, 488, (1935)                                                           | 55-56   |
| 1941 | a) P. LUCINSKII<br>J. Gen. Chem., 11, 884, (1941)                                                    | 1-31-88 |



|                                                                                             | pages |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1952 a) E.R. LIPPINCOT, J.A. PSELLOS et M.C. TOBIN<br>J. Chem. Phys., 20, 536, (1952)       | 36-40 |
| 1955 a) J.O. EDWARDS, G.C. MORRISSON, V.F. ROSS et J.W.SCHULTZ<br>J.A.C.S., 77, 266, (1955) | 36-40 |
| 1957 a) E.L. MUETTERTIES<br>J.A.C.S., 79, 6563, (1957)                                      | 7     |
| 1958 a) A.B . BURG et E.R. BIRNBAUM<br>J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 146, (1958)                | 7     |
| b) M.R. TRUTER<br>Acta Cryst., 11, 680, (1958)                                              | 73-75 |
| c) J. CASES-CASANOVA<br>Thèse Docteur-Ingénieur Paris (1958)                                | 109   |
| 1959 a) D.E. BURGE, H. FREUND et T.H. NORRIS<br>J. Phys. Chem., 63, 1969, (1959)            | 7-8   |
| b) N.N. GREENWOOD et A. THOMPSON<br>J. Chem. Soc., 3643, (1959)                             | 103   |
| 1960 a) T.C. WADDINGTON et F. KLEINBERG<br>J. Chem. Soc., 2332, (1960)                      | 7     |
| b) E.L. MUETTERTIES<br>J. Inorg. and Nuclear Chem., 12, 355, (1960)                         | 7     |
| c) H. LYNTON et M.R. TRUTER<br>J. Chem. Soc., 5112, (1960)                                  | 73    |
| 1961 a) E.L. Mc GANDY<br>Université Microfilm n°61713 , Diss. Abs. 22754, (1961)            | 40    |
| b) D.W.J. CRUICKSHANK<br>J. Chem. Soc., 5486, (1961)                                        | 75    |
| c) B. DACRE et P.A.H. WYATT<br>J. Chem. Soc., 2962, (1961)                                  | 103   |
| 1962 a) R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON<br>Can. J. Chem. 40, 675, (1962)                    | 37    |

|      |                                                                                                | pages |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|      | b) G. SCHOTT et H.U. KIBBEL<br>Z. Anorg. Allg. Chemie, 314, 104, (1962)                        | 86    |
| 1963 | a) G.H. WEINREICH<br>Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 2820, (1963)                                    | 1-31  |
| 1964 | a) D.W.J. CRUICKSHANK<br>Acta Cryst. 17, 684, (1964)                                           | 73    |
| 1965 | a) A.CHRETIEN et J.C. COUTURIER<br>Rev. Chim. Miner., 2, (3), 487, (1965)                      | 6     |
|      | b) J.A. CREIGHTON<br>J. Chem. Soc., 5, 6589, (1965)                                            | 7-40  |
|      | c) B. LÓRÁNT<br>Z. analyt. Chem., 219, 256, (1965)                                             | 79    |
| 1966 | a) P.T. PARKER<br>Brevet U.S. 3.242. 147, Cl.260.80.7, (1966)                                  | 1     |
|      | b) C.C. ADDISON, P.M. BOORMAN et N. LOGAN<br>J. Chem. Soc., (A), 1434, (1966)                  | 36-40 |
|      | c) C.R. GUIBERT et M.D. MARSHALL<br>J.A.C.S., 88, 1, 189, (1966)                               | 36-40 |
| 1967 | a) E.STEGER, I.C. CIUREA et A. FADINI<br>Z. Allgem. Allg. Chem., 350, 225, (1967)              | 37    |
|      | b) Th. HOHLE et F.C. MIJLHOFF<br>Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 86,11,1153 , (1967)                | 73-75 |
|      | c) R. DE JAEGER<br>Thèse 3ème cycle Lille (1967)                                               | 100   |
| 1968 | a) ROBINSON et CIRUNA<br>Can.J.Chem., 46, 1715, (1968)                                         | 5-37  |
| 1969 | a) D.G. LEMESHEVA et V.Ya ROSOLOVSKII<br>Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., 9, 1877,(1969) | 36    |



|      |                                                                                                                     | pages     |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|      | b) S.D.ROSS<br>J. Molec. Spectros., 29, 131, (1969)                                                                 | 40        |
|      | c) Th. HOHLE<br>Thèse Amsterdam (1969)                                                                              | 47        |
|      | d) R. DE VRIES et F.C. MIJLHOFF<br>Acta. Cryst., B25, 1696, (1969)                                                  | 69-73     |
| 1970 | a) P. COUCHOT, R. MERCIER et J. BERNARD<br>Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 3433, (1970)                                   | 36        |
|      | b) V.Ya. ROSOLOVSKII, G.N. SHIROKOVA, A.I. KARELIN,<br>N.V.KRIVTSOV<br>Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 191, 622, (1970) | 36-40     |
|      | c) M.T. FOREL, M. FOUASSIER, M. TRANQUILLE<br>Spectrochimica Acta, 26A, 1761, (1970)                                | 40-52     |
|      | d) J.M. MANOLI, P. HERPIN, G. PANNETIER<br>Bull. Soc. Chim. Fr., 1, 98, (1970)                                      | 76        |
|      | e) Y.AUGER<br>Thèse 3ème cycle Lille (1970)                                                                         | 80-96     |
| 1971 | a) P. BARBIER et G.MAIRESSE<br>C.R. Acad. Sc. Paris, 272 c, 66, (1971)                                              | 7         |
|      | b) K.V. TITOVA et V.Ya ROSOLOVSKII<br>Russ. J. Inorg. Chem. , 16, 5, 648, (1971)                                    | 7 - 36-40 |
|      | c) P.LEGRAND<br>Thèse Lille (1971)                                                                                  | 36        |
|      | d) V.Ya.ROSOLOVSKII et V.P. BABAEVA<br>Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser.Khim., 4, 873, (1971)                         | 36-40     |
|      | e) N.LOGAN et D. BOWLER<br>J. Chem. Soc. Dalton, (11), 582, (1971)                                                  | 36-40     |
|      | f) K.V. TITOVA et V.Ya ROSOLOVSKII<br>Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., 12, 2670, (1970)                       | 36-40     |
|      | g) Y.AUGER, P.LEGRAND, E.PUSKARIC, F.WALLART et S.NOEL<br>Spectrochimica Acta, 27A, 1351, (1971)                    | 37-47     |
|      | h) R.J. GILLESPIE, T.E. PEEL et E.A. ROBINSON<br>J.A.C.S. , 93, 20, (1971)                                          | 103       |

|                                                                                                                                 | pages     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1972 a) G.PALAVIT<br>Thèse 3ème cycle Lille (1972)                                                                              | 100       |
| 1973 a) N.V. KRIVTSOV, K.V. TITOVA et V.Ya.ROSLOVSKII<br>Russ. J. Inorg. Chem., 18 (2), 182, (1973)                             | 7         |
| b) K.V. TITOVA, J.P. VAVILOVA et V.Ya.ROSLOVSKII<br>Russ. J. Inorg. Chem., 18 (4), 597, (1973)                                  | 7-36-40   |
| c) G.MAIRESSE<br>Thèse 3ème cycle Lille (1973)                                                                                  | 28-36     |
| d) V.P. BABAEVA et V.Ya.ROSLOVSKII<br>Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., 3,494,(1973)                                       | 36-40     |
| e) R. DE JAEGER<br>Thèse Lille (1973)                                                                                           | 80-96-124 |
| 1974 a) V.KADLEC et J. HANZLÍK<br>Coll. Czech. Chem. Comm., 39, 3200, (1974)                                                    | 36        |
| b) A.J. BANISTER<br>Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10, 647, (1974)                                                                 | 37-38-73  |
| 1975 a) M.C. DHAMELINCOURT et M. MIGEON<br>C.R. Acad. Sc. Paris, 281 c, 79, (1975)                                              | 7         |
| b) N.V. KRIVTSOV, G.N. SHIROKOVA, S.Ya. ZHUK et V.Ya.ROSLOVSKII<br>Russ. J. Inorg. , 20 (12), 1868, (1975)                      | 36-40     |
| c) B.N. IVANOV-EMIN, Z.K. ODINETS, S.F. YUSHCHENKO,<br>B.E. ZAITSEV et A.I. EZHOV<br>Russ. J. Inorg. Chem., 20 (6), 843, (1975) | 36-40     |
| d) A. DAL NEGRO, G. ROSSI, A. PEROTTI<br>J. Chem. Soc. Dalton, 12, 1232, (1975)                                                 | 36        |
| e) K. SIMON et K.SASVÁRI<br>Acta Cryst., B31, 1695, (1975)                                                                      | 75        |
| f) E. PUSKARIC, R. DE JAEGER et J.HEUBEL<br>Rev. Chim. Minér. , 12, 399 , (1975)                                                | 97        |
| g) K.C. MALHOTRA et J.K. PURI<br>Indian Journal of chemistry, 14A, 384, (1975)                                                  | 103       |



|                                                                                                                                                                                                                                  | pages                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 1976 a) P.BARBIER<br>Thèse Lille (1976)                                                                                                                                                                                          | 6                      |
| b) E.PUSKARIC<br>Thèse Lille (1976)                                                                                                                                                                                              | 20-37 38<br>96-100-107 |
| c) M.A. SIMONOV, E.V. KAZANSKAYA, Yu.K.EGOROV-TISMENKO,<br>E.P. GELEZIN, N.V. BELOV<br>Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 230 (1), 91 (1976)                                                                                            | 36-73                  |
| d) P.BARBIER, G.MAIRESSE, J.P. WIGNACOURT, F.WALLART et<br>A.RUBBENS<br>Proceedings of fifth International Conference on Raman<br>Spectroscopy. University Freiburg- Edited by E.D. SCHMID-<br>Freiburg in Breisgau, 673, (1976) | 40                     |
| e) F.PAYAN et R. HASER<br>Acta Cryst., B32, 1875, (1976)                                                                                                                                                                         | 72-75                  |
| f) N.V. ZAYAKINA et A.A. BROVKIN<br>Kristallografiya, 21, 502, (1976)                                                                                                                                                            | 73                     |
| g) S.J.RETTIG, J. TROTTER, W.KLIEGEL et H. BECKER<br>Can. J. Chem., 54, 3142, (1976)                                                                                                                                             | 73                     |
| h) G. GUNDERSEN<br>J. Mol. Struct., 33, 79, (1976)                                                                                                                                                                               | 73                     |
| 1977 a) G.MAIRESSE, P.BARBIER et J.P. WIGNACOURT<br>Cryst. Struct. Comm., 6, 15, (1977)                                                                                                                                          | 9-76                   |
| b) D. MASCHERPA-CORRAL et A. POTIER<br>J. Chim. Phys., 74, 10, 1077, (1977)                                                                                                                                                      | 18                     |
| c) C.L.ARORA, R.KUMAR et S.S. BHARDWAJ<br>Ann. Chim., 2, 279, (1977)                                                                                                                                                             | 31                     |
| d) V.Ya. ROSOLOVSKII<br>Zh. Neorg. Khim., 22(6), 1515, (1977)                                                                                                                                                                    | 36                     |
| e) G.NOWOGROKI<br>Programme non publié (1977)                                                                                                                                                                                    | 66                     |
| f) T.J. TRUEX, R.H.HAMMERLE et R.A. ARMSTRONG<br>Thermochimica Acta 19, 301, (1977)                                                                                                                                              | 79                     |
| 1978 a) G.MAIRESSE et M.DRACHE<br>Acta Cryst., B 34, 1771, (1978)                                                                                                                                                                | 61                     |

A N N E X E

I - DECOMPOSITION DE Ga(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>3</sub> SOUS 760 mm Hg ET GAZ VECTEUR N<sub>2</sub>

Dans le tableau I la composition de la phase volatile (P.V.) est déduite à partir de celle du résidu (R.) pour 1.10<sup>-3</sup> mole Ga(SO<sub>3</sub>Cl)<sub>3</sub> initiale (I.). Dans cette phase gaz, le gallium est estimé en GaCl<sub>3</sub>, le reste du chlore en SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et le complément du soufre VI en SO<sub>3</sub>. Le bilan des oxygènes permet de vérifier l'exactitude des calculs. Les essais 1 et 2 sont relatifs à des manipulations par ATG, 3 et 4 à des études en réacteur. Pour l'essai 3 l'échantillon présentait une surface plus importante que pour l'essai 4, le régime de chauffe et la masse du produit étudié étant les mêmes.

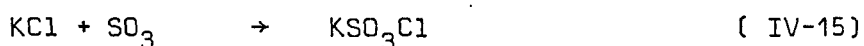
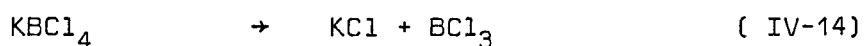
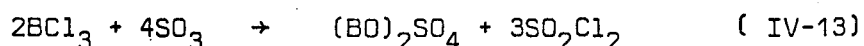
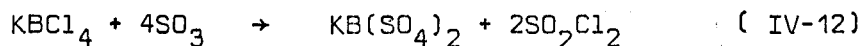
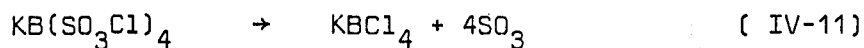
- TABLEAU I -

Toutes les données sont rapportées à 10<sup>-3</sup> atome ou mole.

|   |                                                          | R.    |                 |       |    | P. V.             |                                 |                 |       |
|---|----------------------------------------------------------|-------|-----------------|-------|----|-------------------|---------------------------------|-----------------|-------|
|   |                                                          | Ga    | S <sup>VI</sup> | O     | Cl | GaCl <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | O     |
|   | I. 1Ga(SO <sub>3</sub> Cl) <sub>3</sub>                  | 1     | 3               | 9     | 3  | -                 | -                               | -               | -     |
| 1 | R. 0,292 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0,583 | 0,876           | 3,5   | 0  |                   |                                 |                 |       |
|   | P.V.                                                     | 0,416 | 2,124           | 5,5   | 3  | 0,416             | 0,876                           | 1,244           | 5,48  |
| 2 | R. 0,385 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0,77  | 1,155           | 4,62  | 0  |                   |                                 |                 |       |
|   | P.V.                                                     | 0,23  | 1,845           | 4,38  | 3  | 0,23              | 1,155                           | 0,69            | 4,38  |
| 3 | R. 0,348 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0,696 | 1,044           | 4,172 | 0  |                   |                                 |                 |       |
|   | P.V.                                                     | 0,304 | 1,956           | 4,828 | 3  | 0,304             | 1,044                           | 0,912           | 4,824 |
| 4 | R. 0,393 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0,786 | 1,183           | 4,732 | 0  |                   |                                 |                 |       |
|   | P.V.                                                     | 0,214 | 1,817           | 4,268 | 3  | 0,214             | 1,183                           | 0,634           | 4,268 |

II - DECOMPOSITION DE  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  SOUS 2 mm Hg

Les réactions postulées sont :



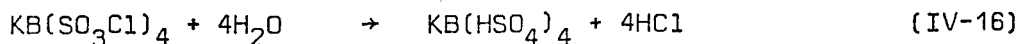
Dans le tableau II, pour  $1.10^{-3}$  mole  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  initiale, la constitution du résidu est déduite de celle de la phase volatile. Dans cette phase, le bore y est évalué en  $(\text{BO})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}^-$  en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , et le reste du soufre VI en  $\text{SO}_3$ . Le bilan pondéral confirme la validité des estimations. La somme des  $\text{SO}_3$  libérés (l:) et consommés (c:) permet de calculer  $\text{KBCl}_4$  formé initialement suivant IV-11 et  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  restant. Avec les équations IV-12, IV-13, IV-14 et IV-15, on peut calculer  $\text{KBCl}_4$  transformé et  $\text{KBCl}_4$  restant. Les résultats sont donnés en  $10^{-3}$  atome ou mole.

- T A B L E A U II -

| Eléments dosés     | Phase volatile (218,6 mg)  |                          |                      | Résidu                  |                 |                            |                                     |
|--------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------|----------------------------|-------------------------------------|
|                    | 0,06 B                     | 2,755 Cl                 | 1,74 S <sup>VI</sup> | 1K                      | 0,92B           | 2,3 S <sup>VI</sup>        | 1,14 Cl                             |
| Constituants       | $(\text{BO})_2\text{SO}_4$ | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ | $\text{SO}_3$        | $\text{KSO}_3\text{Cl}$ | $\text{KBCl}_4$ | $\text{KB}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ |
| Evaluation         | l : 0,03                   | l: 1,377                 | l:0,333              |                         |                 |                            |                                     |
| IV-13              | l : 0,03                   | l: 0,09                  | c:0,12               |                         |                 |                            |                                     |
| IV-14+IV-15        |                            |                          | c:0,06 → 0,06        |                         |                 |                            |                                     |
| IV-12              |                            | l:1,287                  | c:2,574              |                         |                 | → 0,643                    |                                     |
| IV-11              |                            |                          | l:3,087              |                         |                 |                            |                                     |
| 1                  | $\frac{3,087}{4}$          |                          |                      |                         |                 |                            | → 0,229                             |
| 1-0,06-0,643-0,229 |                            |                          |                      |                         | → 0,068         |                            |                                     |
| Bilan              | 217,02 mg                  |                          |                      | 1K                      | 0,94B           | 2,263 S <sup>VI</sup>      | 1,248 Cl                            |

III- DECOMPOSITION DE  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  SOUS 760 mm Hg ET GAZ VECTEUR  $\text{N}_2$  EN PRESENCE DE  $\text{KCl}$  EN EXCÈS

En plus des réactions : IV-11, IV-12, IV-14, IV-15 intervient à la thermobalance :



Pour  $1.10^{-3}$  mole  $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  de départ, la perte initiale (13,8 mg) en dessous de  $150^\circ\text{C}$ , évaluée en  $(\text{HCl}-\text{H}_2\text{O})$ , permet de trouver la quantité de  $\text{KB}(\text{HSO}_4)_4$  formée dans le résidu suivant IV-16 :  $\frac{13,8.10^{-3}}{18,5 \times 4} = 0,185 \cdot 10^{-3} \text{KB}(\text{HSO}_4)_4$

Si l'on considère ensuite le résidu comme un mélange contenant  $x \text{KB}(\text{SO}_4)_2$ ,  $y \text{KSO}_3\text{Cl}$ ,  $z \text{KCl}$ ,  $v \text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et  $0,185 \text{KB}(\text{HSO}_4)_4$  (les résultats analytiques étant multipliés par  $10^3$ ) ; on peut écrire le système de 4 équations à 4 inconnues

- 1)  $x+y+z+v + 0,185 = 8,25$
- 2)  $x+v+0,185 = 0,56$
- 3)  $y+z+4v = 8,23$
- 4)  $2x+y+4v + (4 \times 0,185) = 3,61$

La résolution de ce système donne :  $x=0,243, y=1,81, z = 5,86, v = 0,142$ .

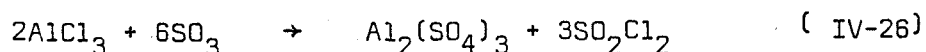
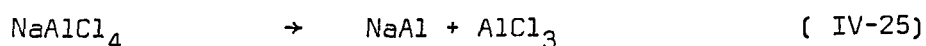
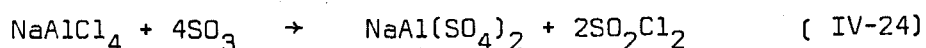
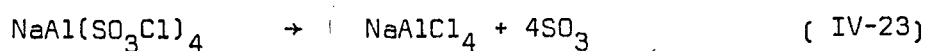
Les résultats sont récapitulés dans le tableau III. Les bilans d'éléments du résidu et de la phase volatile calculés correspondent bien aux dosages.

- T A B L E A U III -

|                       |                                     |                                      |                                 |                      |                                              |                           |                       |                                   |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Départ                | 8,25K                               | 0,99B                                | 11,16 Cl                        | 4,08 S <sup>VI</sup> | /                                            | Phase volatile (145,3 mg) |                       |                                   |
| Résidu                | 8,25K                               | 0,56B                                | 8,23 Cl                         | 3,61 S <sup>VI</sup> |                                              | 0,42 B                    | 2,92 Cl               | 0,47 S <sup>VI</sup>              |
| Composition           | $\text{KB}(\text{SO}_4)_2$<br>0,243 | $\text{KB}(\text{HSO}_4)_4$<br>0,185 | $\text{KSO}_3\text{Cl}$<br>1,81 | $\text{KCl}$<br>5,86 | $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$<br>0,142 | $\text{BCl}_3$<br>0,45    | $\text{HCl}$<br>0,745 | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>0,486 |
| Bilan des<br>Eléments | 8,24 K                              | 0,57 B                               | 8,23 Cl                         | 3,60 S <sup>VI</sup> | /                                            | 0,45B                     | 3,06 Cl               | 0,48 S <sup>VI</sup>              |

IV - DECOMPOSITION DE  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  SOUS 0,01 mm Hg

Les réactions invoquées sont :



Les résultats reportés dans le tableau IV sont  $\times 10^3$  pour  $1,10^{-3}$  mole  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  initiale soit 512 mg. Dans la phase volatile  $\text{Cl}^-$  est compté en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et le reste du  $\text{S}^{\text{VI}}$  en  $\text{SO}_3$ . Le bilan pondéral confirme l'évaluation. A partir de celle-ci on calcule la composition du résidu. Le  $\text{SO}_3$  correspond à la fraction libérée (l:) par IV-23 et qui n'a pas réagi par IV-24 mais par IV-26. Il permet de déterminer les produits de réactions de IV-25 :  $\text{NaCl}$  et IV-26 :  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Ce dernier déduit de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  libéré permet de trouver  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$  formé par IV-24.  $\text{SO}_3$  de départ -  $\text{SO}_3$  libéré ou consommé (c:) conduit à l'évaluation de  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  résiduel.

- T A B L E A U IV -

| Eléments dosés        | Phase volatile (261,8 mg) |                       | R é s i d u                           |               |                              |                              |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------|------------------------------|------------------------------|
|                       | 3,56 Cl                   | 1,947 S <sup>VI</sup> | 0,985 Na                              | 0,99 Al       | 2,00 S <sup>VI</sup>         | 0,43 Cl                      |
| Constituants          | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  | $\text{SO}_3$         | $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ | $\text{NaCl}$ | $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |
| Evaluation            | 1:1,78                    | 1: 0,167              |                                       |               |                              |                              |
| IV-23+IV-26           | 1:0,2505                  | c:0,501               |                                       | > 0,167       |                              | > 0,0835                     |
| IV-23+IV-24           | 1:1,5295                  | c:3,059               |                                       |               | > 0,764                      |                              |
| IV-23                 |                           | 1:3,727               |                                       |               |                              |                              |
| $\frac{4 - 3,727}{4}$ |                           |                       | 0,06825                               |               |                              |                              |
| Bilan                 | 253,7 mg                  |                       | 0,999 Na                              | 0,999 Al      | 2,052 S <sup>VI</sup>        | 0,44 Cl                      |



V - REACTION DE  $10^{-3}$  MOLE  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  SOUS 760 mm Hg ET GAZ VECTEUR

$\text{N}_2$  AVEC  $\text{NaNO}_3$

- TABLEAU V -

| Réactif $\text{NaNO}_3$ | Masse initiale (mg) | traitement. | RESIDU (moles $\times 10^3$ ) |    |    |                 |      |      |                                                                                                                                                                                                                               | PHASE VOLATILE (moles $\times 10^3$ ) |                 |      |      |                                                                                              |
|-------------------------|---------------------|-------------|-------------------------------|----|----|-----------------|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                         |                     |             | Pesée (mg)                    | Na | Al | S <sup>VI</sup> | Cl   | N    | Composition                                                                                                                                                                                                                   | Pesée (mg)                            | S <sup>VI</sup> | Cl   | N    | Composition                                                                                  |
| $4.10^{-3}$ mole        | 852                 | 280°C - 6h  | 543                           | 5  | 1  | 3,39            | 0    | 1,22 | 0,305 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$<br>0,695 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$<br>0,695 $\text{Na}_2\text{SO}_4$<br>1,22 $\text{NaNO}_3$                                                                                   | 538                                   | 0,61            | 4    | 2,78 | 0,61 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>2,78 $\text{NO}_2\text{Cl}$                                 |
| $8.10^{-3}$ mole        | 1192                | 320°C       | 889                           | 9  | 1  | 3,84            | 0,05 | 4,38 | 0,08 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$<br>0,905 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$<br>0,905 $\text{Na}_2\text{SO}_4$<br>4,38 $\text{NaNO}_3$<br>0,015 $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$                                     | 875,4                                 | 0,16            | 3,95 | 3,62 | 0,16 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>3,62 $\text{NO}_2\text{Cl}$                                 |
| $6.10^{-3}$ mole        | 1192                | 320°C       | 856,5                         | 9  | 1  | 3,88            | 0,11 | 4,09 | 0,06 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$<br>0,823 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$<br>1,169 $\text{Na}_2\text{SO}_4$<br>0,043 $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>4,09 $\text{NaNO}_3$<br>0,03 $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$     | 864,2                                 | 0,12            | 3,89 | 3,81 | 0,12 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>3,65 $\text{NO}_2\text{Cl}$<br>0,13 $\text{N}_2\text{O}_5$  |
| $8.10^{-3}$ mole        | 1192                | 250°C - 4h  | 919,6                         | 9  | 1  | 3,61            | 0,17 | 5,20 | 0,195 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$<br>0,70 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$<br>0,70 $\text{Na}_2\text{SO}_4$<br>5,20 $\text{NaNO}_3$<br>0,06 $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$<br>0,04 $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ | 904,2                                 | 0,39            | 3,83 | 2,80 | 0,39 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>2,80 $\text{NO}_2\text{Cl}$<br>0,25 $\text{HCl}$            |
| $4.10^{-3}$ mole        | 852                 | 365°C - 1 h | 506,0                         | 5  | 1  | 3,35            | 0,07 | 0,50 | 0,325 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$<br>0,367 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$<br>1,45 $\text{Na}_2\text{SO}_4$<br>0,145 $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>0,50 $\text{NaNO}_3$<br>0,017 $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$    | 491,9                                 | 0,65            | 3,93 | 3,50 | 0,65 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>2,63 $\text{NO}_2\text{Cl}$<br>0,435 $\text{N}_2\text{O}_5$ |

Pour les traitements : T°C signifie montée en température à 150°/h jusqu'à T°C; T°C-Xh montée en 150°/h puis isotherme à T°C pendant X heures.



VI - REACTION DE  $10^{-3}$  MOLE  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  SOUS 760 mm Hg ET GAZ VECTEUR

$\text{N}_2$  AVEC  $\text{NaNO}_2$

- TABLEAU VI -

| Réactif $\text{NaNO}_2$ | Masse initiale (mg) | Traite-ment.  | RESIDU (moles $\times 10^3$ ) |    |    |                 |       |      |                                                                                                                                           |            | PHASE VOLATILE (moles $\times 10^3$ ) |       |      |                                                                                       |  |
|-------------------------|---------------------|---------------|-------------------------------|----|----|-----------------|-------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------|-------|------|---------------------------------------------------------------------------------------|--|
|                         |                     |               | masse (mg)                    | Na | Al | S <sup>VI</sup> | Cl    | N    | Composition                                                                                                                               | Bilan (mg) | S <sup>VI</sup>                       | Cl    | N    | composition                                                                           |  |
| $4 \cdot 10^{-3}$ mole  | 766                 | 300°C - 6h    | 528                           | 5  | 1  | 3,74            | 1,17  | 0    | 1,17 NaCl<br>0,836 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$<br>0,163 $\text{NaAl}(\text{S}_2\text{O}_7)_2$<br>1,141 $\text{Na}_2\text{SO}_4$          | 537,2      | 0,26                                  | 2,83  | 4    | 0,26 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>2,31 $\text{NOCl}$<br>0,845 $\text{N}_2\text{O}_3$   |  |
| $8 \cdot 10^{-3}$ mole  | 1064                | 340°C - 1h30' | 752,3                         | 9  | 1  | 3,588           | 1,57  | 2,56 | 1,57 NaCl<br>2,56 $\text{NaNO}_2$<br>0,765 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$<br>0,117 $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>2,05 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | 756,6      | 0,412                                 | 2,43  | 5,44 | 0,412 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>1,606 $\text{NOCl}$<br>1,821 $\text{N}_2\text{O}_3$ |  |
| $8 \cdot 10^{-3}$ mole  | 1064                | 1000°C        | 672,2                         | 9  | 1  | 3,718           | 1,562 | 0    | 1,562 NaCl<br>0,5 $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>3,718 $\text{Na}_2\text{SO}_4$                                                               | 670,3      | 0,282                                 | 2,438 | 8    | 0,282 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>1,874 $\text{NOCl}$<br>3,063 $\text{N}_2\text{O}_3$ |  |

VII - REACTIONS DE  $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$  SOUS 760 mm Hg ET GAZ VECTEUR  $\text{N}_2$  AVEC

$\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  et  $\text{NOCl}$  GAZ

- TABLEAU VII -

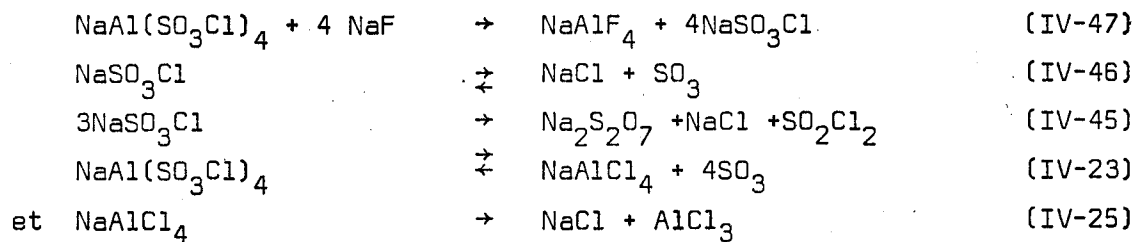
| Réactifs                                                                                                           | Masse initiale (mg) | Traite-ment. | RESIDU (moles $\times 10^3$ ) |       |       |                 |       |      |                                                                                                                                                                         |            | PHASE VOLATILE (moles $\times 10^3$ ) |      |       |                                                    |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|-------------------------------|-------|-------|-----------------|-------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------|------|-------|----------------------------------------------------|--|
|                                                                                                                    |                     |              | Masse (mg)                    | Na    | Al    | S <sup>VI</sup> | Cl    | N    | Composition                                                                                                                                                             | Bilan (mg) | S <sup>VI</sup>                       | Cl   | N     | Composition                                        |  |
| $0,964 \cdot 10^{-3}$ $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$<br>$0,304 \cdot 10^{-3}$ $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ | 833,8               | 100 °C - 4h  | 715,3                         | 1,768 | 1,768 | 6,833           | 0,366 | -    | 0,12 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$<br>1,176 $\text{NaAl}(\text{S}_2\text{O}_7)_2$<br>0,0964 $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$<br>0,376 $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$ | 715,8      | 0,238                                 | 2,83 | -     | 0,24 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$<br>2,35 $\text{HCl}$ |  |
| $2,37 \cdot 10^{-3}$ $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$                                                                 | 1038,4              | 20°C - 7h    | 1116,4                        | 2,37  | 2,37  | 9,48            | 0     | 2,57 | 0,642 $\text{NaAl}(\text{NO}_3\text{SO}_4)_4$<br>1,727 $\text{NaAl}(\text{HSO}_4)_4$                                                                                    | 1112,5     | 0                                     | 0    | -2,57 | 2,57 $\text{HCl}$<br>-2,57 $\text{NOCl}$           |  |





VIII - ACTION DE  $4\text{NaF}$  SUR  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  SOUS 2 mm Hg

Pour un mélange  $[4\text{NaF} + 1 \text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4] \times 10^{-3}$  mole porté sous 2 mm Hg à  $300^\circ\text{C}$  pendant 6 h, nous avons dosé le résidu fixe et la phase volatile piégée. Dans cette dernière Al est compté en  $\text{AlCl}_3$ , le reste de Cl en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et le complément de S<sup>VI</sup> (en  $\text{SO}_3$  (tableau VIII)). Les équations invoquées sont :



Etant donnée la température atteinte  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  ne peut subsister et la réaction de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  sur  $\text{NaCl}$  n'a pas encore lieu. A  $1\text{AlCl}_3$  libéré par IV-25 correspond 1  $\text{NaCl}$  dans le résidu et 4  $\text{SO}_3$  dégagé par IV-23. Al restant est relatif à  $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$  réagissant par IV-47.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  formé permet d'évaluer  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  décomposé suivant IV-45.  $\text{SO}_3$  libéré -  $\text{SO}_3$  formé par IV-23 permet d'évaluer  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  dissocié selon IV-46.

- T A B L E A U VIII -

| Eléments dosés | PHASE VOLATILE (151,1 mg) |                          |                       | RESIDU ( 528 mg) |                  |                                   |                          |              |
|----------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------|
|                | 0,012 Al                  | 1,796 Cl                 | 1,235 S <sup>VI</sup> | 5Na              | 0,974 Al         | 2,801 S <sup>VI</sup>             | 2,025 Cl                 | 4 F att.     |
| Constituants   | $\text{AlCl}_3$           | $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ | $\text{SO}_3$         | $\text{NaCl}$    | $\text{NaAlF}_4$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ | $\text{NaSO}_3\text{Cl}$ | $\text{NaF}$ |
| Evaluation     | 0,012                     | 0,88                     | 0,355                 |                  |                  |                                   |                          |              |
| IV-23+IV-25    | 0,012                     |                          | 0,048                 | 0,012            |                  |                                   |                          |              |
| IV-47          |                           |                          |                       |                  | 0,988            |                                   | 3,952                    | -3,952       |
| IV-45          |                           | 0,88                     |                       | 0,88             |                  | 0,88                              | -2,64                    |              |
| IV-46          |                           |                          | 0,307                 | 0,307            |                  |                                   | -0,307                   |              |
| Evaluation     |                           |                          |                       | 1,199            | 0,988            | 0,88                              | 1,005                    | 0,048        |
| Bilan éléments |                           |                          |                       | 5 Na             | 0,988 Al         | 2,765 S <sup>VI</sup>             | 2,204 Cl                 | 4 Na         |
| Bilan masse    |                           | 148,8 mg                 |                       |                  |                  | 527,2 mg                          |                          |              |