

N° d'ordre: 590

50376  
1990  
146

68181

50376  
1990  
146

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

*pour obtenir*

*le titre de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

*en spectrochimie*

*par*

**Vincent PINON**

Ingénieur HEI



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SOLUTIONS  
DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS  
L'AMMONIAC LIQUIDE ET DES AMINES  
PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET RPE**

*soutenue le Jeudi 25 Octobre 1990, devant la commission d'examen:*

Président:	M. BRIDOUX
Rapporteurs:	M. HERLEM V. PLICHON
Examineurs:	J. CORSET L.R. SOCHET A. DEMORTIER J.P. LELIEUR



A mes parents,



*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces (C.N.R.S D0253) dans l'équipe de Chimie-Physique. Je remercie tous les membres du laboratoire pour leur accueil.*

*Je remercie Monsieur LELIEUR de m'avoir encouragé et conseillé pendant le déroulement de ma thèse. Il s'est intéressé à mes travaux et m'a initié à la recherche.*

*Je remercie Messieurs LEPOUTRE, DEMORTIER et LEVILLAIN de l'intérêt qu'ils ont porté à mon étude et des discussions que nous avons eues ensemble.*

*Je remercie toutes les personnes qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse : Monsieur BRIDOUX, Professeur à l'université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, comme président de la commission d'examen ; Messieurs HERLEM et PLICHON, Directeurs de recherche au C.N.R.S, comme rapporteurs de la thèse ; et Messieurs CORSET, Directeur de recherche au C.N.R.S et Directeur du LASIR, SOCHET, Directeur de recherche au C.N.R.S, DEMORTIER et LELIEUR, comme membres de la commission d'examen.*

*Je remercie Monsieur CORSET de m'avoir permis d'effectuer des études de Spectroscopie Raman au LASIR à Thiais et Monsieur ROMAIN de son aide pour la réalisation des expériences.*

*Je remercie Monsieur VITTU, Directeur de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles, ainsi que tout le personnel de l'école pour leur accueil.*

*Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce document.*

*J'ai bénéficié pendant le déroulement de ma thèse d'une bourse de Doctorat pour Ingénieur (BDI) cofinancée par le C.N.R.S et la région Nord-Pas de Calais. Je les remercie de la confiance qu'ils m'ont accordée.*

*L'association Fondation Norbert SEGARD m'a également accordé une aide financière (bourse Jean CARONI).*



# S O M M A I R E

## INTRODUCTION GENERALE.

### CHAPITRE I :

#### LES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 9

- I.1. Les solutions de soufre dans l'ammoniac.
- I.2. Les solutions de polysulfures dans l'ammoniac.
- I.3. Les solutions de soufre et de polysulfures dans les amines.
- I.4. Etude RPE des solutions de soufre et de polysulfures.
- I.5. Principaux résultats développés dans ce mémoire.  
Bibliographie.

### CHAPITRE II :

#### ETUDES SPECTROPHOTOMETRIQUES : METHODES EXPERIMENTALES ; DECOMPOSITION DES SPECTRES 33

- II.1. Introduction.
- II.2. Méthodes expérimentales.
- II.3. Principe et application de la méthode des moindres carrés non linéaires.
- II.4. Etude du spectre d'absorption de l'ammoniac et de la méthylamine.
- II.5. Procédure de décomposition d'un spectre d'absorption expérimental.  
Bibliographie.

### CHAPITRE III :

#### ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS $Li_2S_6-NH_3$ 61

- III.1. Introduction.
- III.2. Méthode de décomposition des spectres.
- III.3. Décomposition des spectres d'absorption des solutions  $Li_2S_6-NH_3$ .
- III.4. Calcul de la constante d'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$ .
- III.5. Conclusion.  
Bibliographie.

### CHAPITRE IV :

#### ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS $S-NH_3$ ET DES SOLUTIONS $S_7NH-NH_3$ 89

- IV.1. Introduction.
- IV.2. Estimation du nombre de bandes dans les spectres d'absorption des solutions  $S-NH_3$  et  $S_7NH-NH_3$ .
- IV.3. Décomposition des spectres d'absorption des solutions  $S-NH_3$  et  $S_7NH-NH_3$ .
- IV.4. Etude de la dismutation du soufre dans l'ammoniac.
- IV.5. Conclusion.  
Bibliographie.

CHAPITRE V :

ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC 119

- V.1. Introduction.
- V.2. Les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_3\text{-NH}_3$  et  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{-NH}_3$ .
- V.3. Les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ .
- V.4. Les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-NH}_3$ .
- V.5. Les solutions  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ .
- V.6. Conclusion.  
Bibliographie.

CHAPITRE VI :

ETUDES RPE : METHODES EXPERIMENTALES ET CALIBRATION DU SPECTROMETRE 141

- VI.1. Introduction.
- VI.2. Méthodes expérimentales.
- VI.3. Calibration du spectromètre RPE avec le radical  $\text{S}_3^-$ .  
Bibliographie.

CHAPITRE VII :

ETUDE RPE DES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC 161

- VII.1. Observation du signal paramagnétique de  $\text{S}_3^-$  dans l'ammoniac.
- VII.2. Résultats expérimentaux.
- VII.3. Interprétation des résultats.
- VII.4. Conclusion.  
Bibliographie.

CHAPITRE VIII :

SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS LA METHYLAMINE ET DANS QUELQUES AMINES 193

- VIII.1. Introduction.
- VIII.2. Etude de solutions de soufre et de polysulfures dans la méthylamine. Identification de quelques formes réduites du soufre.
- VIII.3. Etude RPE des solutions de soufre et de polysulfures dans différents solvants.
- VIII.4. Etude du temps de relaxation dans les différents solvants.
- VIII.5. Conclusion.  
Bibliographie.

CONCLUSION GENERALE.

INTRODUCTION GENERALE



L'objectif principal du travail présenté dans ce mémoire est l'étude des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide par des techniques spectroscopiques (spectrophotométrie, résonance paramagnétique électronique) en vue d'approfondir l'identification des différentes espèces chimiques présentes dans ces solutions. La forte solubilité du soufre dans l'ammoniac, connue depuis la fin du siècle dernier (1), est une des remarquables propriétés du solvant ammoniac ; cependant ces solutions, contrairement aux solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac, ont été peu étudiées dans le passé. L'identification dans ces solutions de  $S_4N^-$  et du radical  $S_3^-$ , grâce à la spectroscopie Raman, par CHIVERS et LAU (2) et par BERNARD et al. (3,4) a donné un nouvel élan à l'étude de ces solutions. L'observation d'une forme oxydée du soufre ( $S_4N^-$ ) et d'une forme réduite ( $S_3^-$ ) montrait que le passage en solution du soufre s'effectue par un mécanisme de dismutation redox. Il faut indiquer qu'il s'agit de véritables solutions : quand on évapore l'ammoniac, on retrouve le soufre  $S_8$ . DUBOIS a étudié ces solutions en utilisant la spectrophotométrie et la spectroscopie Raman pour identifier les différentes espèces en solution (5). Cet objectif avait amené DUBOIS à étudier les solutions de polysulfures de lithium (6) et de polysulfures d'ammonium dans l'ammoniac (7) pour identifier les différentes formes réduites du soufre en solution dans l'ammoniac. Ce travail lui a permis d'établir que  $S_6^{2-}$  est la forme la moins réduite du soufre qui existe en solution dans l'ammoniac, et que ce polysulfure est en équilibre avec le radical  $S_3^-$ . L'étude de l'influence de la modification de l'acidité du milieu, par l'ajout d'un amidure alcalin, sur les espèces en solution lui a permis de montrer que la dismutation du soufre en solution est très incomplète, et qu'une grande fraction du soufre solubilisé reste au degré d'oxydation zéro, mais sous une forme différente de  $S_8$  (8,9) ; cette espèce est notée  $S_{am}$  pour traduire son interaction avec le milieu. Au début de ce travail, nos principaux objectifs, pour les solutions de soufre dans l'ammoniac, étaient les suivants :

- 1° - Identifier l'espèce  $S_{am}$  dont la mise en évidence dans le travail de DUBOIS était essentiellement indirecte.
- 2° - Décomposer le spectre d'absorption des solutions de soufre dans l'ammoniac. Les spectres obtenus dans des travaux antérieurs n'avaient pas fait l'objet d'un traitement quantitatif. Le spectre de ces solutions est complexe dans toute la région spectrale étudiée, c'est-à-dire de 220 à 800 nm. La décomposition du spectre doit permettre d'identifier les différentes bandes d'une espèce, et de

déterminer la concentration de chaque espèce. L'objectif était d'arriver à une décomposition satisfaisante en fonction de la température, et en fonction de la concentration des solutions ; le spectre d'absorption varie en effet notablement en fonction de ces paramètres.

- 3° - Observer le radical  $S_3^-$  en utilisant la résonance paramagnétique électronique (RPE), et déterminer sa concentration. Le radical  $S_3^-$  avait été identifié dans les solutions considérées par spectrophotométrie et par spectroscopie Raman. Ces techniques ne permettent pas de déterminer facilement la concentration de cette espèce, car sa bande d'absorption est recouverte par celle de  $S_4N^-$  et la spectrophotométrie ne permet pas d'étudier des solutions très concentrées. La spectroscopie Raman permet difficilement de déterminer la concentration d'une espèce. Il était par ailleurs indispensable de déterminer si  $S_3^-$  est la seule espèce radicalaire dans les solutions de soufre.

Nous avons aussi des objectifs assez comparables pour les solutions de polysulfures dans l'ammoniac. DUBOIS avait montré que  $S_6^{2-}$  est le polysulfure de degré supérieur dans l'ammoniac ; il n'est pas dismuté en milieu neutre, mais il est significativement dismuté en milieu acide ; il avait aussi mis en évidence que  $S_4^{2-}$  existe dans l'ammoniac, mais est dismuté. DUBOIS avait aussi montré que les polysulfures sont systématiquement plus dismutés en milieu acide. Ces études avaient fait appel à la spectroscopie Raman et à la spectrophotométrie. En fait, les travaux de spectrophotométrie n'avaient été exploités que par la prise en considération de la bande de  $S_3^-$  à 610 nm. Les spectres d'absorption des solutions de polysulfures (6,7) présentent une absorbance intense dans la région UV avec un spectre complexe qu'il était utile de décomposer. Nos objectifs pour les solutions de polysulfures étaient donc les suivants :

- 1° - Décomposer les spectres d'absorption des solutions de polysulfures, pour déterminer les différentes bandes d'absorption d'un polysulfure donné pour les longueurs d'onde supérieures à environ 240 nm. Cette décomposition devait conduire à préciser l'existence éventuelle de certains polysulfures qui n'avaient pas été mis en évidence ( $S_5^{2-}$  et  $S_3^{2-}$ ). Le succès de ces objectifs permettrait d'étudier la dismutation de certains polysulfures et éventuellement de déterminer la constante de ces équilibres de dismutation.

2° - Le radical  $S_3^-$  a été observé précédemment dans les solutions de polysulfures dans l'ammoniac par spectrophotométrie et par spectroscopie Raman. Nous avons cherché à le mettre en évidence par RPE et à déterminer sa concentration. Pour les solutions très concentrées, la RPE est en effet la seule technique qui permet de déterminer la concentration de cette espèce dans ces solutions très colorées. La connaissance de la concentration de cette espèce est en effet très utile dans la perspective des travaux électrochimiques effectués dans notre laboratoire (10,11,12). Les expériences RPE devaient également indiquer si  $S_3^-$  est la seule espèce radicalaire dans les solutions étudiées.

La bonne compréhension générale des solutions de soufre et de polysulfures que nous avons acquise nous a incité à effectuer des travaux parallèles pour les solutions de soufre et de polysulfures dans la méthylamine, et pour les solutions de soufre dans certaines amines.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont surtout fait appel à la spectrophotométrie et à la RPE. Après un chapitre d'introduction consacré à l'étude bibliographique des solutions étudiées, nous consacrerons quatre chapitres aux expériences de spectrophotométrie et à la décomposition des spectres d'absorption, et nous consacrerons ensuite trois chapitres aux expériences de RPE.

1. G. GORE  
Proc. Roy. Soc., 21, 140, 1873.
2. T. CHIVERS, C. LAU  
Inorg. Chem., 21, 453, 1982.
3. L. BERNARD  
Thèse de Doctorat d'Ingénieur, Lille, 1982.
4. L. BERNARD, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Nouv. J. Chim., 9, 199, 1985.
5. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 26, 1897, 1988.
6. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
7. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
8. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 3032, 1988.
9. a. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 28, 195, 1989.  
  
b. P. DUBOIS  
Thèse de Doctorat, N° 184, Lille, 1987.
10. A. DEMORTIER, C. JEHOULET  
Digital simulation of cyclic voltammetric curves when the oxidized and the reduced forms of a redox couple are present in solution.  
J. Electroanal. Chem., 283, 15, 1990.
11. C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR  
Electrochemical studies of lithium tetrasulfide in solution in liquid ammonia.  
A paraître dans J. Electroanal. Chem.

12. a. C. JEHOULET

Thèse de Doctorat, N° 443, Lille, 1989.

b. C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR

C.R. Acad. Sci. Paris, 308, 1209, 1989.

c. C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR

Electrochemical studies of ammonium tetrasulfide in solution in liquid ammonia.

Accepté pour publication à J. Electroanal. Chem.



## CHAPITRE I

LES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. LES SOLUTIONS DE SOUFRE DANS L'AMMONIAC

I.1.1. Travaux anciens

I.1.2. Travaux récents

I.1.3. Travaux de SEELERT et SCHINDEWOLF

I.1.4. Photosensibilité des solutions de soufre dans l'ammoniac  
liquide

I.1.5. Nos objectifs

## I.2. LES SOLUTIONS DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC

I.2.1. Etude bibliographique

I.2.2. Nos objectifs

## I.3. LES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS LES AMINES

I.3.1. Etude bibliographique

I.3.2. Nos objectifs

## I.4. ETUDES RPE DES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES

I.4.1. Etude bibliographique

I.4.2. Nos objectifs

## I.5. PRINCIPAUX RESULTATS DEVELOPPES DANS CE MEMOIRE

I.5.1. Résultats obtenus par les expériences de spectrophotométrie

I.5.2. Résultats obtenus par les expériences RPE.



Nous présentons dans ce chapitre une brève étude bibliographique des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac liquide, qui donne l'état de la compréhension de ces solutions au début de ce travail, c'est-à-dire à la fin de 1987. Nous examinerons donc successivement les solutions de soufre et les solutions de polysulfures. Nous ferons également le bilan des travaux antérieurs relatifs aux solutions de soufre dans les amines. Le travail présenté dans ce mémoire comportant de nombreuses expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE), nous examinerons les études RPE antérieures des solutions considérées. Nous présenterons enfin une synthèse de nos résultats qui seront développés dans la suite de ce mémoire.

## I.1. LES SOLUTIONS DE SOUFRE DANS L'AMMONIAC

### I.1.1. Travaux anciens

La propriété de l'ammoniac liquide de solubiliser le soufre en quantité importante a été établie au siècle dernier par GORE (1). C'est une des propriétés les plus étonnantes du solvant ammoniac. Pendant longtemps, la nature de ces solutions n'a pas été comprise, parce que les espèces en solution n'étaient pas identifiées. MOISSAN (2) a montré que la température de solubilisation dépend de la forme allotropique du soufre utilisé. RUFF et HECHT (3) ont établi un diagramme des phases. RUFF et GEISEL (4) ont été les premiers à proposer une description de ces solutions très colorées, en suggérant que le soufre passe en solution en réagissant avec l'ammoniac pour former le tétrasulfure d'azote  $S_4N_4$  et du sulfure d'hydrogène suivant :



Ce n'est que 60 ans plus tard que NELSON et LAGOWSKI (5), et ZIPP (6), ont montré que ces solutions ne pouvaient être décrites par cet équilibre, en comparant le spectre d'absorption de ces solutions avec celui d'une solution de tétrasulfure d'azote et de sulfure d'hydrogène dans l'ammoniac. Il n'est pas utile d'examiner en détail ces travaux anciens, parce que les progrès effectués depuis moins de 10 ans ont renouvelé la compréhension de ces solutions.

### I.1.2. Travaux récents

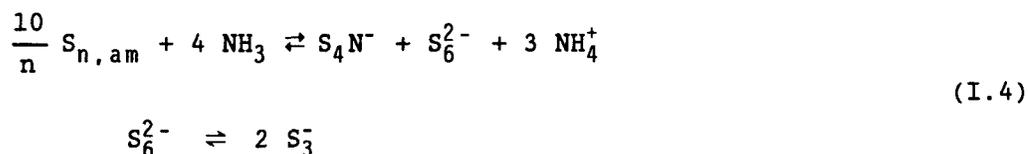
La compréhension des solutions de soufre dans l'ammoniac a beaucoup progressé depuis la mise en évidence en 1982 de  $S_4N^-$  et de  $S_3^-$ , au moyen de la spectroscopie Raman, par CHIVERS et LAU (7) et par BERNARD et al. (8). CHIVERS dans le cadre de travaux consacrés aux composés soufre-azote (S-N) avait identifié dans d'autres milieux l'anion  $S_4N^-$  (9) et le radical anion  $S_3^-$  (10). Il avait suggéré en 1977 que  $S_4N^-$  pouvait être le chromophore bleu des solutions soufre-ammoniac (11).

La mise en évidence d'une forme oxydée du soufre ( $S_4N^-$ ) et d'une forme réduite ( $S_3^-$ ) établissait que le passage en solution du soufre dans l'ammoniac s'effectue par un mécanisme de dismutation redox. CHIVERS (7) propose que la première étape de ce mécanisme est l'ouverture du cycle  $S_8$  par attaque nucléophile de  $NH_2^-$  conduisant à l'espèce intermédiaire  $S_8NH_2^-$  qui se dismute en produisant  $S_7N^-$  et  $H_2S$ . L'espèce  $S_4N^-$  serait alors formée par la dismutation de  $S_7N^-$ , comme il l'avait observé dans HMPA (10) ; des polysulfures d'ammonium seraient formés par réduction du soufre par le sulfure d'hydrogène, le radical anion  $S_3^-$  résultant d'équilibres de dissociation ou de dismutation de polysulfures d'ammonium. CHIVERS ne proposait pas d'équation pour décrire les solutions à l'équilibre. Par contre, BERNARD (8) en supposant que la dismutation de  $S_7N^-$  est complète et que le radical  $S_3^-$  résulte de la dissociation partielle de  $S_6^{2-}$  propose les équations :



DUBOIS a alors entrepris une étude du spectre d'absorption et du spectre Raman de ces solutions en fonction de leur concentration, et de la température (12). Pour identifier de manière convaincante les formes réduites du soufre en solution, il étudie également par les mêmes techniques, des solutions de polysulfures de lithium (13) et de polysulfures d'ammonium (14) dans l'ammoniac ; nous ferons le bilan de cette étude dans la section suivante. L'équation de dismutation proposée par BERNARD (eq. I.2) a naturellement conduit DUBOIS à examiner l'influence éventuelle de l'addition d'un amidure alcalin sur la concentration des formes oxydées et réduites du soufre en solution (15). PRESTEL et SCHINDEWOLF (16) ayant publié des spectres d'absorption de solutions S-NH<sub>3</sub>, à - 35° C, très différents de ceux qu'il avait obtenus, DUBOIS étudie aussi

l'aspect cinétique de la solubilisation du soufre dans l'ammoniac (17). Les expériences de DUBOIS montrent que la dismutation du soufre n'est pas complète dans l'ammoniac liquide (17,18). En solution, à l'équilibre, du soufre existe au degré d'oxydation zéro, mais sous une forme qui n'est pas  $S_8$ . Ce soufre neutre est noté symboliquement  $S_{am}$  pour marquer qu'il est en solution dans l'ammoniac ; la concentration relative de  $S_{am}$  est estimée à 50 % pour les solutions diluées. Cette conclusion importante résulte de l'étude de l'addition d'un amidure alcalin à une solution  $S-NH_3$  (15). Cette addition augmente progressivement l'oxydation des formes oxydées du soufre, et la réduction des formes réduites. L'addition d'un amidure se traduit d'abord par une forte augmentation de la concentration de  $S_4N^-$ , qui passe par un maximum ; l'espèce  $S_4N^-$  étant remplacée progressivement par  $S_3N^-$  dont la concentration passe aussi par un maximum. Mais il convient de dire que la mise en évidence de  $S_{am}$  était essentiellement indirecte ; son absorption était localisée dans la région 250-300 nm parce que dans l'absorbance importante de la région UV, on observe, sous l'influence d'un ajout d'amidure alcalin, la décroissance d'une bande située entre 250 et 300 nm. La concentration de  $S_{am}$  était déterminée par estimation de la concentration des autres espèces. En considérant que  $S_{am}$  contient n atomes de soufre, les solutions sont décrites par les équilibres (17) :



Le travail de DUBOIS a montré que la cinétique de solubilisation est très lente. A 0° C, l'état d'équilibre n'est atteint qu'après plusieurs jours. Ceci permet de comprendre que plusieurs résultats publiés dans la littérature avaient été obtenus pour des solutions qui n'étaient pas à l'équilibre. Les expériences de DUBOIS montrent que l'addition de chlorure d'ammonium à l'ammoniac ralentit les premières étapes de la solubilisation du soufre, tandis que l'addition d'un amidure alcalin les accélère (17). Ceci confirme l'hypothèse de CHIVERS sur le rôle de l'ion amidure  $NH_2^-$  dans le mécanisme d'attaque du cycle  $S_8$ . Par contre, les expériences de DUBOIS montrent que l'ion  $S_7N^-$  n'est observé ni à l'équilibre, ni pendant la mise en solution et que  $S_4N^-$  est formé à partir de  $S_3N^-$ . Ceci a conduit DUBOIS et al. (17) à modifier le mécanisme réactionnel proposé par CHIVERS.

### I.1.3. Travaux de SEELERT et SCHINDEWOLF (19)

Pendant notre étude, SEELERT et SCHINDEWOLF (19) ont effectué une étude chromatographique des solutions de soufre dans l'ammoniac en utilisant une détection spectrophotométrique. La séparation chromatographique des différentes espèces permet d'identifier les différentes bandes d'une espèce donnée. Les colonnes de chromatographie utilisées ne permettent cependant pas de mettre en évidence de manière satisfaisante les formes réduites ( $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$ ). On peut aussi se demander si la méthode utilisée permet d'obtenir les véritables concentrations à l'équilibre des autres espèces. SEELERT et SCHINDEWOLF ont aussi observé la grande influence de la modification de l'acidité sur les espèces en solution ; ils ont confirmé qu'une grande fraction du soufre solubilisé se trouve au degré d'oxydation zéro, mais ils ont trouvé que cette espèce est chargée négativement. L'analyse de leurs résultats expérimentaux les conduit à proposer pour l'espèce  $S_{am}$  la composition  $S_4NH_2^-$ . Cette formulation est inattendue mais elle permet d'interpréter certains résultats de la littérature. Les solutions de soufre dans l'ammoniac liquide ont en effet été utilisées pour réaliser des synthèses organiques. SATO et al. (20) ont montré que la réaction de 4-chloronitrobenzene avec le soufre dans l'ammoniac liquide produit le 4-nitrobenzenethiosulfenamide ( $O_2NC_6H_4SSNH_2$ ). Ce résultat les a conduit à suggérer que des espèces nucléophiles telles que  $H_2NS^-$  et  $H_2NSS^-$  sont présentes dans les solutions de soufre dans l'ammoniac.

L'étude de SEELERT et SCHINDEWOLF a confirmé les travaux de DUBOIS. Ils proposent une formule pour l'espèce  $S_{am}$  ; nous la discuterons dans ce travail. Nous serons aussi amené à comparer nos résultats de décomposition des spectres d'absorption des solutions  $S-NH_3$  aux bandes d'absorption qu'ils obtiennent pour certaines espèces.

### I.1.4. Photosensibilité des solutions de soufre dans l'ammoniac liquide

Les solutions de soufre sont photosensibles. C'est BERNARD (8) qui a mis en évidence cette propriété en 1982, à la température ambiante, en montrant que l'absorbance de  $S_4N^-$  peut disparaître après l'éclairement de la solution en lumière blanche. Il a également montré le caractère réversible de cette photosensibilité : les solutions retrouvent le spectre d'absorption obtenu avant éclaircissement, mais la cinétique de retour est assez lente, le spectre initial n'étant obtenu à nouveau qu'après plusieurs

jours. PRESTEL et SCHINDEWOLF (16) ont confirmé l'existence de cet effet en éclairant les solutions à  $-35^{\circ}\text{C}$  avec une lumière présentant un domaine spectral  $\Delta\lambda$  de l'ordre de 10 nm. Ils ont montré que les modifications du spectre d'absorption dépendent de la longueur d'onde de la lumière d'excitation. Par la suite, il a été établi que leurs expériences avaient été effectuées sur des solutions qui n'étaient pas à l'équilibre (18), mais elles montrent cependant que plusieurs espèces photosensibles existent en solution.

DUBOIS a mis en évidence l'influence de la température sur les réactions photochimiques en utilisant la spectrophotométrie et la spectroscopie Raman (12,18,21). Pour des températures inférieures à environ  $-30^{\circ}\text{C}$ , sous l'influence de l'excitatrice Laser (514,5 nm), les spectres Raman montrent l'augmentation de la concentration de  $\text{S}_3\text{N}^-$ , et la diminution correspondante de la concentration de  $\text{S}_4\text{N}^-$ . Ces observations ont conduit DUBOIS et al. (21) à donner l'interprétation qualitative suivante : l'éclairement provoque la rupture de liaisons S-S dans  $\text{S}_4\text{N}^-$  et dans  $\text{S}_3\text{N}^-$  ; ceci a pour conséquence d'augmenter la concentration de soufre solubilisé au degré d'oxydation zéro ( $\text{S}_{\text{am}}$ ), ce qui correspond globalement à une diminution de la dismutation du soufre ; les effets observés doivent être interprétés par des déplacements d'équilibre ; il n'y a pas de formation de nouvelles espèces chimiques en solution. La photosensibilité de ces solutions est donc réversible. DUBOIS a également observé des effets photochimiques analogues pour les solutions d'heptasulfurimide ( $\text{S}_7\text{NH}$ ) dans l'ammoniac liquide (18).

#### I.1.5. Nos objectifs

Un de nos principaux objectifs au début de cette étude était de mettre directement en évidence l'espèce  $\text{S}_{\text{am}}$ . Cet objectif devait être recherché par une étude quantitative des spectres d'absorption. Les résultats obtenus par DUBOIS avaient été acquis, en partie, avec cette technique. Il était évident qu'une décomposition des spectres d'absorption était indispensable pour pouvoir en faire une exploitation plus complète : les bandes d'absorption de  $\text{S}_4\text{N}^-$  et de  $\text{S}_3^-$  se recouvrent vers 580-600 nm ; celles de  $\text{S}_6^{2-}$  et de  $\text{S}_3\text{N}^-$  se recouvrent vers 450 nm ; la région UV présente une absorbance importante dans laquelle les bandes ne sont pas résolues. La décomposition des spectres d'absorption devait donc conduire à identifier les différentes bandes d'absorption des différentes espèces, de manière à pouvoir déterminer leur concentration.

Nous espérons aussi mettre en évidence l'espèce  $S_{am}$  par spectroscopie Raman en utilisant des excitatrices situées dans le proche UV en se plaçant dans les conditions de résonance ou de prérésonance. CHIVERS et LAU (7) avaient obtenu le spectre Raman des solutions  $S-NH_3$  avec les excitatrices 514,5 et 600 nm, tandis que DUBOIS avait utilisé les excitatrices 514,5 et 647,1 nm (12,18). L'espèce  $S_{am}$  absorbant entre 250 et 300 nm, nous pensions que l'excitatrice située à 357 nm d'un laser au Krypton aurait permis d'obtenir le spectre Raman de cette espèce.

Au début de cette étude, nous avons aussi pour objectif d'obtenir le spectre RPE des solutions  $S-NH_3$ , pour observer le radical  $S_3^-$ , déterminer sa concentration, et examiner la présence éventuelle d'autres radicaux. Nous reviendrons sur cet objectif dans la section I.5.

## I.2. LES SOLUTIONS DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC

### I.2.1. Etude bibliographique

C'est BERGSTROM (22) qui a indiqué le premier la possibilité de faire réagir le soufre avec une solution d'un métal alcalin dans l'ammoniac. Sa méthode était basée sur l'observation visuelle et sur la variation pondérale d'un barreau de soufre plongé dans la solution. ZINTL et al. (23), et WATT et OTTO (24) ont abordé ce problème par une méthode de dosage potentiométrique. NELSON et LAGOWSKI (5a) ont été les premiers à donner une caractérisation spectrophotométrique des solutions de polysulfures alcalins en solution dans l'ammoniac liquide. Pour ces auteurs, les di- et tétrasulfures sont les seuls polysulfures qui peuvent exister dans l'ammoniac liquide.

En vue d'identifier les formes réduites du soufre produites par la solubilisation du soufre dans l'ammoniac, DUBOIS a examiné à nouveau le problème des polysulfures en solution dans l'ammoniac liquide en utilisant la spectrophotométrie et la spectroscopie Raman ; il a examiné successivement le problème des polysulfures en milieu neutre (13) (polysulfures de lithium,  $Li_2S_n$ ) et celui des polysulfures en milieu acide (14) (polysulfures d'ammonium,  $(NH_4)_2S_n$ ). Il a montré que  $S_6^{2-}$  est le polysulfure de degré supérieur dans l'ammoniac, et qu'il est en équilibre avec  $S_3^-$ . L'expérience a montré qu'à 200 K,  $S_3^-$  est complètement dimérisé en  $S_6^{2-}$ . L'expérience indique qu'en milieu neutre,  $S_6^{2-}$  n'est pas dismuté ; par

contre, pour une même concentration de solution, la concentration de  $S_3^-$  est plus faible en milieu ammonium qu'en milieu lithium, ce qui indique que  $S_6^{2-}$  est dismuté en milieu ammonium.

Les expériences de spectroscopie Raman ont montré l'existence de  $S_4^{2-}$  en solution par comparaison avec les spectres Raman de tétrasulfure alcalins solides ou fondus. Les expériences de spectrophotométrie et de spectroscopie Raman permettent d'observer  $S_3^-$  dans les solutions dont la composition correspond globalement à  $Li_2S_4$  ou à  $(NH_4)_2S_4$ , ce qui montre la dismutation de  $S_4^{2-}$ . D'après DUBOIS, la question de l'existence de  $S_5^{2-}$  est difficile à résoudre. Cette espèce est au moins fortement dismutée, mais aucune caractéristique qui serait propre à cette espèce n'a pu être mise en évidence. La question de l'existence de  $S_3^{2-}$  se posait en termes comparables (18).

DUBOIS a montré que les solutions  $Li_2S_n-NH_3$  avec  $n$  égal ou supérieur à 4 peuvent être préparées avec une concentration au moins égale à 3 M, alors que les solutions pour lesquelles  $n$  est inférieur à 4 sont saturées pour des concentrations de l'ordre de  $10^{-2}$  M. Par contre, les solutions  $(NH_4)_2S_n-NH_3$  avec  $n < 4$  peuvent être préparées avec des concentrations de l'ordre de 6 M. Ceci est lié à l'acidité du milieu et au fait que  $HS^-$  est la forme la plus réduite du soufre en milieu acide. Ceci conduit aussi à une dismutation systématiquement plus forte des polysulfures en milieu ammonium.

### I.2.2. Nos objectifs

Pour les solutions de polysulfure, notre objectif était d'effectuer une exploitation quantitative des spectres d'absorption, en procédant à leur décomposition. Mis à part le radical  $S_3^-$  qui absorbe à 610 nm, les polysulfures ont une bande de faible intensité située entre 400 et 450 nm, dont la position dépend du degré du polysulfure. Ils présentent tous une absorbance importante dans la région UV. Notre objectif était donc de déterminer les différentes bandes d'absorption des différents polysulfures de manière à pouvoir indiquer leur concentration, et leur dismutation éventuelle. Cet objectif devait permettre de déterminer avec précision la constante de dissociation de  $S_6^{2-}$ , les produits de la dismutation de  $S_6^{2-}$  en milieu ammonium, l'existence en solution de  $S_5^{2-}$  et de  $S_3^{2-}$ . A notre connaissance, la caractérisation spectrophotométrique détaillée des polysulfures n'a été effectuée à ce jour dans aucun milieu. Il est probable

qu'une bonne caractérisation des polysulfures obtenue en milieu ammoniac pourrait être exploitée dans d'autres milieux.

Nous avons aussi pour objectif d'observer le spectre RPE de  $S_3^-$ , de déterminer sa concentration dans ces solutions et d'y rechercher la présence éventuelle d'autres radicaux. Des expériences d'électrochimie effectuées dans notre laboratoire sur des solutions de tétrasulfure de lithium et de tétrasulfure d'ammonium ont montré que le mécanisme de transfert de charge au voisinage du potentiel d'équilibre est centré autour d'une réaction monoélectronique entre le radical  $S_3^-$  et le polysulfure  $S_3^{2-}$  (25). Il était donc utile de déterminer par RPE la concentration du radical  $S_3^-$  dans des solutions concentrées.

### I.3. LES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS LES AMINES

#### I.3.1. Etude bibliographique

Les progrès effectués dans la compréhension des solutions de soufre dans l'ammoniac font espérer un progrès analogue pour les solutions de soufre dans les amines. On sait depuis longtemps que le passage en solution du soufre dans certaines amines conduit à la formation de solutions colorées (26). Les travaux publiés dans la littérature n'ont cependant pas permis de dégager des lignes générales d'interprétation. DAVIS et NAKSHBENDI indiquèrent que le soufre en solution dans les amines n'était pas sous la forme  $S_8$  (27). La présence d'ions dans les solutions soufre-amine a été démontrée par des mesures de conductance. HODGSON et al. (28) montrèrent en utilisant la RPE, la présence de radicaux libres dans ces solutions. Ils ont examiné un grand nombre d'amines, et montré que l'intensité du signal RPE dépend beaucoup de l'amine considérée. Ces auteurs n'ont pas identifié le radical observé. Nous montrerons qu'il s'agit toujours du radical  $S_3^-$ .

La première étude spectrophotométrique de ces solutions fut effectuée en 1970 par MAC COLL et WINDWER (29) sur les solutions de soufre dans l'éthylènediamine. Ils ont indiqué que la dépendance des bandes observées avec la concentration et la température montre que la bande située à 616 nm ne provient pas de la même espèce que les autres bandes. Ils ont montré, par d'autres expériences, que la bande située à 616 nm provient d'une espèce chargée négativement, qui intervient dans un équilibre. Nous savons maintenant qu'il s'agit de  $S_3^-$ , mais l'identification

de cette espèce ne s'est imposée progressivement grâce à CHIVERS qu'à partir de 1974 (10).

Une étude approfondie de la réaction du soufre avec la benzylamine a été effectuée en 1971 par SASAKI et OLSEN (30). Ces auteurs ont recherché des mécanismes généraux de réaction du soufre avec les amines. Partant de l'observation que le soufre est réduit dans des amines primaires comme la butylamine et l'éthylenediamine pour former des polysulfures d'alkylammonium, ces auteurs affirment que ces amines doivent être oxydées en polysulfures d'alkylamines, ou en polysulfures d'alkylidénimine. Ces auteurs étudient les produits de la réaction et indiquent que celle-ci produit des polysulfures de benzylammonium, de l'ammoniac et de la N-benzylidène benzylamine.

Des expériences de spectroscopie Raman ont été réalisées par DALY et BROWN (31,32) pour des solutions de soufre dans les amines primaires et dans les amines secondaires. Dans les amines primaires étudiées (31), ils observent une bande située à  $535\text{ cm}^{-1}$  qu'ils attribuent à  $S_3^-$ , et des bandes situées à 400, 440 et  $510\text{ cm}^{-1}$  qu'ils attribuent à des polysulfures. Ils ont aussi étudié des solutions de  $Na_2S_4$  dans les mêmes amines. Par comparaison, ils ont attribué à  $S_4^{2-}$  les bandes situées à 440 et à  $510\text{ cm}^{-1}$ ; ils ont attribué à  $S_8^{2-}$  la bande située à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière attribution nous paraît discutable. Ils font l'hypothèse que d'autres espèces (thio-amides par exemple) sont présentes en solution mais que leurs bandes Raman sont trop faibles pour être détectées. Dans les amines secondaires, DALY et BROWN (32) n'observent pas la bande de  $S_3^-$  à  $535\text{ cm}^{-1}$ , mais ils observent des bandes situées à 400 et  $440\text{ cm}^{-1}$  qu'ils attribuent à  $S_8^{2-}$  et à  $S_4^{2-}$ .

### I.3.2. Nos objectifs

L'examen de la littérature nous a suggéré que le radical  $S_3^-$  est probablement présent dans toutes les solutions de soufre dans les amines. Nous avons donc cherché à vérifier cette hypothèse en utilisant la RPE, la spectrophotométrie et/ou la spectroscopie Raman. Nous avons en particulier examiné de manière détaillée les solutions de soufre dans la méthylamine. Ayant observé que dans la méthylamine, on pouvait former in situ des polysulfures alcalins comme dans l'ammoniac, nous avons étudié quelques unes de ces solutions ( $Li_2S_6, Li_2S_4$ ) en utilisant la RPE et la spectrophotométrie avec, pour objectif, de comparer la dismutation de ces

polysulfures ( $S_6^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$ ) dans la méthylamine et dans l'ammoniac.

Notre objectif était aussi de déterminer la forme oxydée qui est produite, par exemple, dans la réaction du soufre et de la méthylamine de manière à comprendre les mécanismes généraux de réaction du soufre et des amines.

#### I.4. ETUDES RPE DES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES

##### I.4.1. Etude bibliographique

Nous examinons ici rapidement les études RPE qui ont déjà été effectuées sur les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac et les amines.

Considérons d'abord les solutions de soufre dans l'ammoniac. KEROUANTON et al. (33) ont recherché un signal paramagnétique dans une solution S-NH<sub>3</sub> 0,1 M et n'en n'ont pas trouvé mais cette recherche a été effectuée avant que le radical  $S_3^-$  n'ait été identifié dans ces solutions par spectroscopie Raman. En présentant la mise en évidence de  $S_3^-$  par spectroscopie Raman, CHIVERS et LAU (7) indiquent que l'absence de signal RPE dans des solutions moyennement concentrées est "probablement due à la dimerisation de ces radicaux". BERNARD (8) a observé un signal RPE de mauvaise qualité, ne pouvant être traité quantitativement pour obtenir la concentration de l'espèce correspondante. PRESTEL et SCHINDEWOLF(16) ont observé une raie RPE de faible intensité mais, ce signal correspondant à une très faible concentration, ils affirment que cette espèce est seulement d'importance mineure, si elle n'est pas attribuable à une trace d'impureté. En solution, un signal RPE a été attribué à  $S_3^-$  dans des travaux de SEEL et al. (34,35) relatifs à des solutions de polysulfures de sodium dans le DMF et dans HMPA. L'interprétation de nos résultats a été fortement influencée par un travail de GARDNER et FRAENKEL (36) sur le soufre liquide à haute température où le signal RPE a une intensité et une largeur qui augmentent avec la température. Le radical observé n'était pas identifié, mais la similitude entre les variations de leurs signaux RPE et celles que nous observons dans nos expériences a été très utile dans l'interprétation de nos résultats. De manière similaire, un signal RPE a été observé dans des solutions de soufre dans des amines par HODGSON et al. qui n'ont pas identifié le radical qui était à son origine.

#### I.4.2. Nos objectifs

Certains des objectifs de nos expériences RPE ont déjà été indiqués précédemment. Nous les rappelons cependant ici.

- a. Observer le signal RPE de  $S_3^-$  dans les solutions où ce radical a été observé par spectrophotométrie ou par spectroscopie Raman (solutions S-NH<sub>3</sub> ; solutions de polysulfures de lithium et de polysulfures d'ammonium) et déterminer la concentration de cette espèce. Cet objectif est utile parce que des expériences électrochimiques montrent que le radical  $S_3^-$  est une espèce électroactive dans ces solutions. La RPE peut en effet permettre la détermination de la concentration de cette espèce dans des solutions concentrées. Evidemment cette étude doit aussi permettre de savoir si  $S_3^-$  est la seule espèce radicalaire dans ces solutions.
- b. Nous avons aussi cherché à montrer que dans les solutions de soufre dans les amines, l'espèce observée par RPE est le radical  $S_3^-$ . Nous avons en particulier effectué une étude détaillée des solutions de soufre dans la méthylamine.
- c. Evidemment, ces expériences nous ont amené à examiner l'origine des variations de la concentration de  $S_3^-$  avec la concentration et la température, et à comprendre le mécanisme de relaxation de spin.

### I.5. PRINCIPAUX RESULTATS DEVELOPPES DANS CE MEMOIRE

Pour faciliter la lecture de ce mémoire, nous présentons ci-dessous la synthèse des principaux résultats qui y seront développés. Nous présenterons successivement les résultats obtenus au moyen de la spectrophotométrie, puis ceux obtenus au moyen de la résonance paramagnétique électronique.

#### I.5.1. Résultats obtenus par les expériences de spectrophotométrie

- a) Les bandes d'absorption comprises entre 240 et 800 nm de différents polysulfures ( $S_6^{2-}$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$ ,  $S_2^{2-}$ ) ont été caractérisées par leur position et leur coefficient d'extinction molaire. On a montré en particulier que le radical  $S_3^-$  qui est seulement caractérisé dans la littérature par une bande à 610 nm possède aussi une bande à 268 nm.
- b) Nos expériences confirment que  $S_6^{2-}$  n'est pas dismuté en milieu neutre. La constante de l'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  a été déterminée avec une plus grande précision que dans des travaux antérieurs.
- c) Nous montrons que  $S_5^{2-}$  n'est pas totalement dismuté en milieu neutre. Nous montrons que  $S_3^{2-}$  et  $S_2^{2-}$  ne sont pas dismutés en milieu neutre. Nous confirmons que  $S_6^{2-}$  est dismuté en milieu acide.
- d) Les spectres d'absorption des solutions de soufre dans l'ammoniac ont pu être décomposés dans une grande gamme de concentrations. Ceci a permis d'obtenir la variation de la concentration des différentes espèces en fonction de la concentration de la solution. Les modifications du spectre en fonction de la concentration et de la température sont interprétées de manière satisfaisante. Pour des solutions très diluées ( $10^{-4}$  M),  $S_3^-$  est l'espèce majoritaire à la température ambiante et  $S_6^{2-}$  à 200 K. Pour les solutions concentrées et moyennement concentrées, le soufre au degré d'oxydation zéro ( $S_{am}$ ) est l'espèce majoritaire.
- e) La décomposition du spectre d'absorption des solutions S-NH<sub>3</sub> montre que  $S_{am}$  est caractérisée par trois bandes d'absorption. La décomposition du spectre d'absorption des solutions S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-NH<sub>3</sub> montre la présence de l'espèce  $S_{am}$  dans ces solutions, caractérisée par les mêmes bandes d'absorption que dans les solutions S-NH<sub>3</sub>. L'espèce  $S_{am}$  est donc caractérisée sans ambiguïté par ses bandes d'absorption. Nous n'avons

pas réussi à mettre en évidence cette espèce par spectroscopie Raman. Les écritures possibles de cette espèce seront discutées.

- f) Nous avons montré que le lithium réagit avec le soufre dans la méthylamine. Nous avons observé que les polysulfures de lithium sont beaucoup plus dismutés dans la méthylamine que dans l'ammoniac.
- g) Les caractéristiques spectrophotométriques des espèces présentes dans les solutions de soufre et de polysulfures dans quelques solvants sont présentées dans les tableaux I.1 et I.2. Le tableau I.1 présente des résultats connus tandis que le tableau I.2 présente nos résultats.

#### I.5.2. Résultats obtenus par les expériences RPE

- a) Un signal RPE très large ( $\sim 150$  G.), de faible intensité, attribuable au radical  $S_3^-$  a été observé dans toutes les solutions dans l'ammoniac où cette espèce avait été identifiée par spectrophotométrie et/ou par spectroscopie Raman. Le signal RPE est lorentzien. Il est obtenu dans toutes les solutions pour la même valeur du facteur  $g = 2.0292$ . Aucun autre radical n'a été mis en évidence.
- b) Le signal RPE du radical  $S_3^-$  des solutions  $Li_2S_6-NH_3$  diluées a permis la calibration du spectromètre RPE par comparaison avec l'absorbance de cette espèce à 610 nm. Cette méthode de calibration a permis de déterminer la concentration de  $S_3^-$  dans les différentes solutions étudiées. Dans toutes les solutions étudiées, le signal RPE augmente avec la température.
- c) Dans les différents types de solutions étudiées de manière détaillée ( $S-NH_3$  ;  $Li_2S_6-NH_3$  ;  $Li_2S_4-NH_3$  ;  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  ;  $(NH_4)_2S_4-NH_3$  ;  $S-CH_3NH_2$  ;  $Li_2S_6-CH_3NH_2$  ;  $Li_2S_4-CH_3NH_2$ ) la concentration du radical  $S_3^-$  augmente avec la concentration de la solution et passe par un maximum pour les solutions concentrées. L'origine de ce maximum est discuté. Il est attribué à une compétition entre les forces coulombiennes de répulsion entre les  $S_3^-$  et les forces magnétiques qui tendent à l'appariement des spins.
- d) La largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  du signal RPE augmente avec la température. Pour un solvant donné, elle ne dépend pas du cation ( $Li^+, NH_4^+$ ). Elle décroît

faiblement quand la concentration augmente. Le mécanisme de relaxation est discuté. Il est attribué à un processus d'échange (exchange narrowing).

- e) On montre que le signal RPE observé dans les solutions de soufre dans les amines est attribuable au radical  $S_3^-$ .
- f) Le signal RPE de  $S_3^-$  a été observé dans le DMSO, le DMF et l'acétonitrile. Les solutions étudiées ont été obtenues en solubilisant dans ces solvants le produit de l'évaporation de solutions  $Li_2S_6-NH_3$  et  $Li_2S_4-NH_3$ . Les facteurs qui influencent la largeur de raie du signal RPE de  $S_3^-$  dans ces différents solvants sont discutés. Nous avons observé quand ces solutions sont gelées un signal RPE présentant une structure. Ce signal est attribuable au radical  $S_3^-$  à l'état solide. Ce signal peut être observé parce que la concentration de  $S_3^-$  n'est pas nulle quand ces solutions gèlent. La structure du signal observé est attribuée à l'anisotropie du facteur g. Ce signal RPE structuré est aussi observé, à basse température, dans des solutions de soufre dans certaines amines.

Tableau I.1  
Bibliographie des caractéristiques spectrophotométriques de  
quelques formes oxydées et réduites du soufre

Espèces	Solvant	$\lambda$ (nm) au maximum	$\epsilon$ ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Réf.
$S_3N^-$	$CH_3CN$	465		8
	$CH_3Cl$	465, 290	6500, -	5
	$NH_3$	462, 290		5
	$NH_3$	462, 290, 260	6500, 3700, 5300	4
$S_4N^-$	$CH_3CN$	582	16000	9
	$CH_3Cl$	582	16000	5
	$NH_3$	578		5
$S_7N^-$	$CH_3Cl$	256	11000	5
	$NH_3$	n'existe pas		1,6
$S_8$ $S_{am}$	$CH_3OH$	263, 276	6730, 6415	10
	$NH_3$	300		1
$S_4NH_2^-$	$NH_3$	300, 420	4400, 1080	4
$S_8^{2-}$	DMSO	492	4000	11
	DMSO	490, 355	4500, 9700	12
	DMA	505		13
	DMA	518, 356		14
	DMF	505		12,16
	$NH_3$	n'existe pas		2,3
$S_6^{2-}$	DMSO	475	3100	11
	$CH_3CN$	450	3800	17
	DMF	460		16
	DMA	450-460		14
	$NH_3$	450	2450	2
	$NH_3$	450	1800	13
$S_3^-$	DMF	617	4850	16
	DMSO	617	4450	11
	DMA	617	3800	14
	HMPA	617	4450	15
	$NH_3$	610	5100	2
	$NH_3$	610	4800	3
$S_4^{2-}$	DMSO	420	900	11
	DMSO	430	2000	12
	$NH_3$	410	1100	2
	$NH_3$	390	1300	3
$S_2^{2-}$	$NH_3$	285		2
$S^{2-}$	$NH_3$	290		7

BIBLIOGRAPHIE DU TABLEAU I.1

1. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 3032, 1988.
2. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
3. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
4. S. SEELERT  
Thèse, Université de Karlsruhe, 1989.
5. H. PRESTEL  
Thèse, Université de Karlsruhe, 1986.
6. H. PRESTEL, U. SCHINDEWOLF  
Z. Anorg. Allg. Chem., 551, 21, 1987.
7. J.T. NELSON, J.J. LAGOWSKI  
Inorg. Chem., 862, 6, 1967.
8. J. BOJES, T. CHIVERS, W.G. LAIDLAW, M. TRSIC  
J. Am. Chem. Soc., 102, 5774, 1980.
9. T. CHIVERS, I. DRUMMOND  
Inorg. Chem., 13, 1222, 1974.
10. R. STEUDEL, D. JENSEN, P. GOBEL, P. HUGO  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 118, 1988.
11. R. MARTIN, W. DOUB, J. ROBERTS, D.T. SAWYER  
Inorg. Chem., 12, 1921, 1973.
12. J. BADOZ-LAMBLING, R. BONNATERRE, G. CAUQUIS, M. DELAMAR, G. DEMANGE  
Electrochim. Acta, 21, 119, 1976.
13. R. BONNATERRE, G. CAUQUIS  
J.C.S. Chem. Comm., 293, 1972.
14. J. PARIS, V. PLICHON  
Electrochim. Acta, 26, 1981, 1983.
15. T. CHIVERS, I. DRUMMOND  
Inorg. Chem., 11, 2525, 1972.
16. F. SEEL, H.J. GUTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI  
Pure Appl. Chem., 45, 49, 1977.
17. T. FUJINAGA, T. KUWAMOTO, S. OKAZAKI, M. HOJO  
Bull. Chem. Soc. Jpn, 53, 2851, 1980.

Tableau II.2  
 Caractéristiques spectrophotométriques des espèces présentes dans  
 les solutions  $S-NH_3$  et  $Li_2S_n-NH_3$  (notre travail)

Espèces	$\lambda$ (nm) au maximum	$\epsilon$ ( $M^{-1} cm^{-1}$ )	Conditions de bonnes observations des bandes
$S_3N^-$	462, 290, 260	Confirmation des valeurs obtenues par SEELERT : 6500, 3700, 5300	
$S_4N^-$	578, 376	16000	
$S_7N^-$			n'existe pas dans $NH_3$
$S_xNH_2^-$	420, 300, 260	x(310), x(980), x(1120)	$S-NH_3$ concentrées
$S_8^{2-}$			n'existe pas dans $NH_3$
$S_6^{2-}$	440, 330, 288, 244	2410, 6960, 4425, 9520	$Li_2S_6-NH_3$ concentrées à 200 K.
$S_3^-$	610, 268	4300, 4000	$Li_2S_6-NH_3$ diluées à 290 K. $S-NH_3$ diluées à 290 K.
$S_5^{2-}$	417, 329		
$S_4^{2-}$	406, 329, 260 (200K)	1080, 3260, 7510	$Li_2S_4-NH_3$
$S_3^{2-}$	399, 322, 285-265, 248-233	540, 1980, CTTS, CTTS	$Li_2S_3-NH_3$
$S_2^{2-}$	383, 310, 287-270, 246-232	---, ---, CTTS, CTTS	$Li_2S_2-NH_3$

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. G. GORE  
Proc. Roy. Soc., 21, 140, 1873.
2. H. MOISSAN  
C.R. Acad. Sci., Paris, 132, 510, 1901.
3. O. RUFF, L. HECHT  
Z. Anorg. Chem., 70, 49, 1911.
4. O. RUFF, E. GEISEL  
Ber. Deutsch. Chem. Ges., 38, 2659, 1905.
5. a. J.T. NELSON  
Ph. D. dissertation, University of Texas, 1966.  
  
b. J.T. NELSON, J.J. LAGOWSKI  
Inorg. Chem., 6, 1292, 1967.
6. A.P. ZIPP, E.C. EVERS  
Inorg. Chem., 8, 1746, 1969.
7. T. CHIVERS, C. LAU  
Inorg. Chem., 21, 453, 1982.
8. a. L. BERNARD  
Thèse de Doctorat d'Ingénieur, Lille, 1982.  
  
b. L. BERNARD, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Nouv. J. Chim., 9, 199, 1985.
9. a. T. CHIVERS, I. DRUMMOND  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 734, 1973  
Inorg. Chem., 13, 1222, 1974.  
  
b. T. CHIVERS, W.G. LAIDLAW, R.T. OAKLEY, M. TRSIC  
J. Am. Chem. Soc., 102, 5774, 1980.

10. a. T. CHIVERS, I. DRUMMOND  
Inorg. Chem., 11, 2525, 1972.
- b. T. CHIVERS  
Nature, 252, 32, 1974.
11. T. CHIVERS  
Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements.  
A.L. Rheingold ed., Chap. 22, p. 546, Elsevier, Amsterdam, 1977.
12. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 26, 1897, 1987.
13. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
14. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
15. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 3032, 1988.
16. a. H. PRESTEL, U. SCHINDEWOLF  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90, 150, 1986.
- b. H. PRESTEL, U. SCHINDEWOLF  
Z. Anorg. Allg. Chem., 551, 21, 1987
- c. H. PRESTEL, S. SEELERT, U. SCHINDEWOLF  
Z. Phys. chem., 148, 97, 1986.
- d. H. PRESTEL  
Thèse, Université de Karlsruhe, 1986.
17. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 28, 195, 1989.
18. P. DUBOIS  
Thèse de Doctorat, N° 184, Lille, 1987.
19. S. SEELERT  
Thèse, Université de Karlsruhe, 1989.

20. a. R. SATO, K. ARAYA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIZAWA, S. OAE  
Phosphorus and Sulfur, 5, 245, 1978.
- b. R. SATO, T. SATO, K. SEGAWA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIZAWA, S. OAE  
Phosphorus and Sulfur, 7, 217, 1979.
- c. R. SATO, K. ARAYA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIZAWA, S. OAE  
Phosphorus and Sulfur, 7, 281, 1979.
- d. R. SATO, T. GOTO, K. KAKUTA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIZAWA, S. OAE  
Phosphorus and Sulfur, 7, 289, 1979.
21. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 28, 2489, 1989.
22. F.W. BERGSTROM  
J. Am. Chem. soc., 48, 146, 1926.
23. E. ZINTL, J. GOUBEAU, W. DULLENKOPF  
Z. Phys. chem., A 154, 1, 1931.
24. G.W. WATT, J.B. OTTO  
J. Electrochem. Soc., 98, 1, 1951.
25. a. C. JEHOULET  
Thèse de Doctorat, N° 443, Lille, 1989.
- b. C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR  
C.R. Acad. Sci. Paris, 308, 1209, 1989.
- c. C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR  
Electrochemical studies of lithium tetrasulfide in solution in liquid ammonia.  
A paraître dans J. Electroanal. Chem.
- d. C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR  
Electrochemical studies of ammonium tetrasulfide in solution in liquid ammonia.  
Soumis pour publication à J. Electroanal. Chem.

26. T.G. LEVI  
Gazz. Chim. Ital., 60, 975, 1930  
Gazz. Chim. Ital., 61, 286, 1931.
27. R.E. DAVIS, H.F. NAKSHBENDI  
J. Am. Chem. Soc., 84, 2085, 1962.
28. W.G. HODGSON, S.A. BUCKLER, G. PETERS  
J. Am. chem. Soc., 85, 543, 1963.
29. R.M. MAC COLL, S. WINDWER  
J. Am. Chem. Soc, 74, 1261, 1970.
30. Y. SASAKI, F.P. OLSEN  
Can. J. Chem., 49, 283, 1971.
31. F.P. DALY, C.W. BROWN  
J. Phys. Chem., 77, 1859, 1973.
32. F.P. DALY, C.W. BROWN  
J. Phys. Chem., 80, 480, 1976.
33. A. KEROUANTON, M. HERLEM, A. THIEBAULT  
Anal. Lett. 6, 171, 1973.
34. F. SEEL, H.J. GUTTLER  
Z. Naturforsch., J306, 88, 1975.
35. F. SEEL, H.J. GUTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI  
Pure and Appl. Chem., 49, 45, 1977.
36. D.M. GARDNER, G.K. FRAENKEL  
J. Am. Chem. Soc., 78, 3279, 1956.



## CHAPITRE II

ETUDES SPECTROPHOTOMETRIQUES :Méthodes expérimentales ; décomposition des spectres

## II.1. INTRODUCTION

## II.2. METHODES EXPERIMENTALES

- II.2.1. Le spectrophotomètre
- II.2.2. Obtention des spectres d'absorption
- II.2.3. Les cellules optiques
- II.2.4. Préparation des solutions

II.3. PRINCIPE ET APPLICATION DE LA METHODE DES MOINDRES CARRES  
NON LINEAIRES

- II.3.1. La méthode des moindres carrés non linéaires
- II.3.2. Adaptation de la méthode des moindres carrés non  
linéaires à la décomposition des spectres d'absorption
- II.3.3. Choix du profil des bandes d'absorption

II.4. ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION DE L'AMMONIAC ET DE LA  
METHYLAMINE

- II.4.1. Déplacement de la bande du solvant en fonction de la  
température
- II.4.2. Déplacement de la bande du solvant en fonction de la  
concentration des solutions.

## II.5. PROCEDURE DE DECOMPOSITION D'UN SPECTRE D'ABSORPTION EXPERIMENTAL



## II.1. INTRODUCTION

La compréhension des spectres d'absorption des solutions de soufre, de polysulfures de lithium et de polysulfures d'ammonium dans l'ammoniac ne peut être satisfaisante qu'après leur décomposition. La décomposition de ces spectres doit en effet permettre d'identifier les espèces présentes dans chaque solution, et de déterminer leur concentration.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les méthodes expérimentales utilisées pour préparer les solutions étudiées, pour obtenir les spectres d'absorption, et les méthodes de calcul pour décomposer les spectres.

Nous présentons aussi dans ce chapitre l'étude de la bande d'absorption des solvants purs  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  en fonction de la température. La décomposition des spectres d'absorption nécessite en effet de tenir compte de la contribution du solvant. Une étude détaillée de la bande d'absorption du solvant, ou plus exactement, de son front de montée, est donc un préalable nécessaire à la décomposition des spectres d'absorption des solutions étudiées. Nous montrons aussi que le front de montée présente un déplacement qui dépend de la solution considérée. Cet effet complique la décomposition des spectres.

## II.2. METHODES EXPERIMENTALES

### II.2.1. Le spectrophotomètre

Nous utilisons un spectrophotomètre à double faisceau : le CARY 2200. Cet appareil permet un balayage en longueur d'onde de 900 à 185 nm en utilisant une lampe au tungstène pour les longueurs supérieures à 340 nm, et une lampe au deutérium pour les longueurs d'onde inférieures.

Le CARY 2200 a une gamme étendue dans le choix des paramètres de mesures et dans ses capacités. Il possède en particulier :

- la possibilité de mesurer des absorbances jusque 7 unités d'absorbance ;
- des vitesses de balayage comprises entre  $0,01$  et  $10 \text{ nm.s}^{-1}$  ;
- une largeur de fente de monochromateur comprise entre  $0,04$  et  $3,6 \text{ nm}$ .

Le spectrophotomètre peut être commandé par une station de données : DS 15 VARIAN. Tous les paramètres de mesures sont alors imposés par la DS 15 et les spectres stockés sur disquette.

### II.2.2. Obtention des spectres d'absorption

Le spectrophotomètre CARY 2200 a été utilisé dans le mode mono-faisceau. Le déplacement du front de montée de la bande du solvant qui n'a pas la même position en solution et dans le solvant pur empêche d'utiliser le mode double-faisceau de manière satisfaisante.

Les spectres d'absorption des solutions sont réalisés entre 800 et 224 nm avec un défilement de  $1 \text{ nm.s}^{-1}$ . Les enregistrements commencent à 800 nm où l'absorbance des solutions est nulle et se terminent à environ 224 nm où l'absorbance est très grande à cause de la contribution du solvant. La cellule optique est placée dans un cryostat OXFORD INSTRUMENTS DN 704 pour effectuer des mesures entre 295 et 200 K (habituellement 8 à 10 mesures). L'apport de froid est réalisé par de l'azote liquide et l'apport de chaleur par une résistance chauffante située à l'intérieur du cryostat. La température est régulée au dixième de degré par une unité de régulation OXFORD INSTRUMENTS.

Tous les spectres sont stockés sur la DS 15 puis transférés, grâce au logiciel KERMIT, sur un micro-ordinateur PC-AT car la station de données n'a pas la capacité nécessaire pour les calculs de décomposition. On obtient des spectres dont le rapport signal sur bruit est très élevé, comme c'est généralement le cas en spectrophotométrie.

### II.2.3. Les cellules optiques

Les cellules utilisées sont à faces parallèles en quartz. Les faces sont circulaires avec un diamètre extérieur de 14 mm. Nous avons utilisé des cellules de différent chemin optique, suivant la concentration des solutions : 0,1 ; 0,5 ; 1 ou 5 mm. L'incertitude sur ces valeurs est de 20  $\mu\text{m}$ . Le tube de remplissage de ces cellules comporte une transition quartz-pyrex, pour qu'elles puissent être facilement connectées à une verrerie en pyrex. Les cellules utilisées peuvent être soumises à la pression de vapeur de l'ammoniac à la température ambiante, c'est-à-dire à une dizaine d'atmosphères.

## II.2.4. Préparation des solutions

### II.2.4.1. Les solutions de soufre dans l'ammoniac ou la méthylamine

Le soufre (Fluka ; 99,999 %) est pesé à 0,02 mg près avant d'être introduit dans la cellule. La cellule est connectée à une ligne à vide pour être pompée sous vide secondaire (environ  $10^{-6}$  Torr) pendant trois ou quatre heures. L'ammoniac séché sur du potassium, ou la méthylamine séchée sur du lithium, est alors condensé sur le soufre à la température de l'azote liquide. La quantité d'ammoniac ou de méthylamine, est déterminée par volumétrie. La cellule est ensuite scellée et laissée pendant plusieurs jours, dans l'obscurité, à la température ambiante pour que la solubilisation soit complète (1). La concentration des solutions est caractérisée par le rapport molaire :

$$R = \frac{\text{NH}_3}{\text{S}} \quad \text{ou} \quad R = \frac{\text{CH}_3\text{NH}_2}{\text{S}}$$

La molarité (2,3) des solutions est alors définie par :

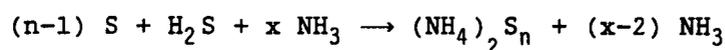
$$C_0 = \frac{36}{R} \quad \text{dans NH}_3$$

$$C_0 = \frac{22}{R} \quad \text{dans CH}_3\text{NH}_2$$

Cette définition de la molarité est la même dans les solutions de polysulfures d'ammonium et de lithium dont le rapport molaire R est défini dans les deux paragraphes suivants.

### II.2.4.2. Les solutions de polysulfures d'ammonium dans l'ammoniac

On prépare ces solutions par réduction du soufre par le sulfure d'hydrogène dans l'ammoniac suivant la réaction :

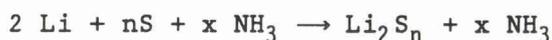


La quantité de  $\text{H}_2\text{S}$  est déterminée par volumétrie. L'incertitude sur la valeur de n est inférieure à 0,1. Le rapport molaire de ces solutions est défini par rapport à la quantité d'ammoniac qui n'a pas pris part à la réaction :

$$R = \frac{\text{NH}_3}{(\text{NH}_4)_2 \text{S}_n} = x - 2$$

#### II.2.4.3. Les solutions de polysulfures de lithium dans l'ammoniac ou dans la méthylamine

Le lithium (Fluka ; 99 %) et le soufre sont pesés en boîte à gants. Cette boîte à gants fonctionne sous atmosphère d'argon et possède un système d'épuration pour l'eau, l'oxygène et l'azote. L'épuration est indispensable pour éviter l'oxydation du lithium et sa nitruration. Il est nécessaire de nettoyer particulièrement la verrerie (4). Le lithium est pesé à 0.1 mg près et la masse de soufre est ensuite déterminée afin d'obtenir une solution de composition  $\text{Li}_2\text{S}_n$ . La possibilité de faire réagir un métal alcalin et le soufre dans l'ammoniac a d'abord été montrée par BERGSTROM (5). L'identification de ces polysulfures a progressé ces dernières années grâce aux travaux de DUBOIS (6). L'équation de la réaction est :



L'incertitude sur  $n$  est ici aussi inférieure à 0,1.

Le rapport molaire de ces solutions est défini par :

$$R = \frac{\text{NH}_3}{\text{Li}_2\text{S}_n} = x$$

Nos travaux ont montré qu'il est possible de faire réagir le lithium et le soufre dans la méthylamine. Cette méthode de préparation in situ des polysulfures de lithium n'est pas mentionnée dans la littérature. Nous verrons que ces polysulfures présentent des dismutations différentes de celles qui sont observées dans l'ammoniac.

Le rapport molaire  $R$  des solutions (et leur molarité) est connu par la procédure de leur préparation. Mais ceci ne permet pas de connaître la concentration des espèces en solution car la plupart des polysulfures sont dismutés. Rappelons ici que les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  constituent une exception parce que  $\text{S}_6^{2-}$  n'est pas dismuté en milieu neutre. La concentration de  $\text{S}_6^{2-}$  à 200 K est alors identique à la concentration de la solution ; pour les températures supérieures à 200 K, la concentration de  $\text{S}_6^{2-}$  et de  $\text{S}_3^-$  résulte de la constante de l'équilibre de dissociation de  $\text{S}_6^{2-}$  en  $\text{S}_3^-$ .

Les solutions concentrées sont préparées directement dans les cellules ; les solutions étudiées par spectrophotométrie sont diluées et leur préparation nécessite deux étapes. La cellule optique est alors reliée par une branche latérale à un ballon (50 à 250 ml). L'ammoniac est condensé dans le ballon. Lorsque la mise en équilibre de la solution est terminée, une partie de la solution est transférée dans la branche latérale qui est alors scellée. En utilisant cette méthode, les solutions diluées sont préparées avec une masse de lithium comprise entre 1 et 3 mg et une quantité d'ammoniac comprise entre 35 et 150 ml.

Avant d'être étudiées, les solutions de soufre et de polysulfures doivent être laissées pendant 3 à 4 jours à la température ambiante pour que la solubilisation et la mise en équilibre de la solution soient complètes.

### II.3. PRINCIPE ET APPLICATION DE LA METHODE DES MOINDRES CARRÉS NON LINEAIRES

#### II.3.1. La méthode des moindres carrés non linéaires

Le principe de la méthode des moindres carrés non linéaires (7) est de minimiser la quantité :

$$S = \sum_{i=1}^n W_i r_i^2 \quad (\text{II.1})$$

où  $W_i$  est le poids de la  $i$ ème observation

$r_i$  est le résidu de la  $i$ ème observation, c'est-à-dire la différence entre la  $i$ ème valeur expérimentale et la valeur réelle :

$$r_i = y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{réelle}} \quad (\text{II.2})$$

En fait, on ne connaît pas la valeur réelle, mais on peut en obtenir une estimation. On minimise alors la quantité :

$$S = \sum_{i=1}^n W_i v_i^2 \quad \text{où} \quad v_i = y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc.}} \quad (\text{II.3})$$

$y_{i,\text{exp}}$  est la mesure expérimentale obtenue pour la variable  $x_i$  ;

$y_{i,calc.}$  est définie par une fonction  $f$  dépendant de la variable  $x_i$  et des paramètres  $a, b, c, \dots$  :

$$y_{i,calc.} = f(x_i, a, b, c, \dots) \quad (II.4)$$

La fonction  $f$  et les paramètres doivent décrire les variations expérimentales de  $y_i$  par rapport à  $x_i$ .

La minimisation de  $S$  conduit à résoudre les équations :

$$\frac{dS}{da} = 0 ; \frac{dS}{db} = 0 ; \frac{dS}{dc} = 0 ; \dots \quad (II.5)$$

c'est-à-dire à trouver la valeur de chaque paramètre qui minimise au mieux chaque  $V_i$ .

Pour un problème à  $j$  paramètres, on aura à résoudre un système de  $j$  équations à  $j$  inconnues. Chaque paramètre doit être estimé initialement et peut s'écrire :

$$a = a_0 + \Delta a \quad (II.6)$$

avec  $a$  la valeur exacte du paramètre et  $a_0$  son estimation initiale.

La quantité  $S$  s'écrit alors :

$$S = \sum_i [f(x_i, a_0 + \Delta a, b_0 + \Delta b, c_0 + \Delta c, \dots) - y_{i,exp}]^2 \quad (II.7)$$

Si l'estimation des paramètres est proche de leur valeur exacte, les quantités  $\Delta a, \Delta b \dots$  sont petites et un développement en série de Taylor peut être effectué. On obtient, par exemple, dans le cas d'une fonction de 2 paramètres :

$$f(x_i, a, b) \simeq f(x_i, a_0, b_0) + \frac{\partial f}{\partial a}(x_i, a_0, b_0) \Delta a + \frac{\partial f}{\partial b}(x_i, a_0, b_0) \Delta b \quad (II.8)$$

Appelons  $a_j$  l'ensemble des paramètres ; on obtient alors :

$$S = \sum_i W_i \left( \left[ f(x_i, a_{0j}) + \sum_j \frac{\partial f}{\partial a_j}(x_i, a_{0j}) \Delta a_j \right] - y_{i,exp} \right)^2 \quad (II.9)$$

et S sera minimum lorsque, pour chaque paramètre  $a_j$ , on aura :

$$\frac{\partial f}{\partial a_j} = 0 \quad (\text{II.10})$$

On a donc à résoudre un système de  $j$  équations à  $j$  inconnues ( $\Delta a_j$ ). A chaque résolution de ce système, on obtient les valeurs de  $\Delta a_j$  qui permettent de calculer  $a_j$  ; ces  $a_j$  deviennent les valeurs initiales  $a_{0j}$  de l'itération suivante. Une nouvelle itération du système est alors effectuée. Les itérations cessent lorsque :

$$\Delta a_j / a_j < \varepsilon \quad \text{quel que soit } j.$$

Cette condition représente le test de convergence. Lorsque ce test est vérifié, les valeurs  $\Delta a_j$  à ajouter aux  $a_j$  pour minimiser le résidu sont infiniment petites. Les valeurs  $a_j$  obtenues à la dernière itération sont les plus proches des valeurs exactes des paramètres. La résolution du système s'effectue en général par méthode matricielle. La matrice est symétrique et les coefficients correspondent aux produits des dérivées partielles par rapport à chaque paramètre (7). Cette matrice est proportionnelle au carré de la matrice de covariance ; On calcule ainsi l'incertitude sur chaque paramètre par la racine carrée de chaque terme de la diagonale principale de cette matrice.

La méthode des moindres carrés non linéaires s'utilise de la manière suivante :

- on détermine la fonction qui s'ajuste le mieux aux résultats expérimentaux ;
- on procède à la meilleure estimation de la valeur initiale des paramètres pour éviter que les calculs ne divergent ;
- on calcule les dérivées partielles par rapport à chaque paramètre ;
- on résoud un système d'équations dont le degré est égal au nombre de paramètres et dont les inconnues sont les incréments sur chaque paramètre ;
- on doit satisfaire le test de convergence pour chaque paramètre. On obtient alors la valeur finale de chaque paramètre avec son incertitude.

### II.3.2. Adaptation de la méthode des moindres carrés non linéaires à la décomposition des spectres d'absorption

La décomposition des spectres d'absorption est réalisée à l'aide du programme de DYE et NICELY (8). Ce programme écrit en langage Fortran incorpore les calculs relatifs à la méthode des moindres carrés non linéaires. Les dérivées partielles sont des dérivées numériques. Le programme se décompose en deux parties : une partie où sont effectués les calculs relatifs aux matrices et aux dérivées, une autre partie où sont définis la fonction  $f$  et le nombre de paramètres ; dans cette partie est effectué le calcul du résidu. Par sa structure, ce programme permet d'étudier des problèmes très divers. En effet, dans sa seconde partie, qui se présente sous la forme d'un sous-programme, on peut incorporer une fonction  $f$  quelconque.

L'enregistrement des spectres d'absorption consiste à mesurer l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde ou de l'énergie.  $A$  représente les données expérimentales obtenues par rapport à la variable  $x$ . Nous choisissons l'énergie pour variable  $x$ . La somme à minimiser est :

$$S = \sum_i^n W_i (A_{i,\text{exp}} - A_{i,\text{calc}})^2 \quad (\text{II.11})$$

Nous prenons tous les poids égaux à 1 car il n'y a ici aucune raison d'accorder plus d'importance à un point plutôt qu'à un autre.  $A_{\text{calc}}$  est définie par une fonction  $f$  qui dépend de l'énergie et de plusieurs paramètres. Cette fonction correspond au profil des bandes d'absorption. Le profil d'une bande d'absorption peut être lorentzien, gaussien ou gaussien asymétrique.

L'expression analytique de  $A_{\text{calc}}$  est donc à choisir parmi les trois expressions suivantes :

$$A_{\text{calc}} = a \left[ \frac{1}{1 + 4 \left( \frac{x-b}{c} \right)^2} \right] \quad \text{si le profil est lorentzien} \quad (\text{II.12})$$

$$A_{\text{calc}} = a \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{x-b}{c} \right)^2 \right] \quad \text{si le profil est gaussien} \quad (\text{II.13})$$

Si le profil est gaussien asymétrique, aussi appelé log-normal, on a alors :

$$A_{\text{calc.}} = a \exp \left\{ -\ln 2 \left[ \ln \left( 1 + \frac{2 d (x-b)}{\Delta x} \right) \frac{1}{d} \right]^2 \right\} \quad (\text{II.14})$$

avec : x la variable, c'est-à-dire l'énergie.  
 a la valeur du maximum d'absorbance.  
 b la position du maximum d'absorbance.  
 c la largeur à mi-hauteur de la bande.  
 d le paramètre d'asymétrie.

Le paramètre  $\Delta x$  de l'équation II.14 est relié à la largeur à mi-hauteur c, par la relation :

$$c = \frac{\Delta x \operatorname{sh} d}{d} \quad (\text{II.15})$$

Une de ces trois fonctions  $A_{\text{calc.}}$  est introduite dans le sous-programme. Le nombre de paramètres dépend du nombre de bandes d'absorption sur le spectre à décomposer. Une bande de profil lorentzien ou gaussien fait intervenir 3 paramètres ; une bande de profil log-normal en fait intervenir 4. Nous allons maintenant établir que le profil log-normal s'adapte aux spectres d'absorption que nous avons étudiés.

### II.3.3. Choix du profil des bandes d'absorption

Le profil d'une bande dépend des mécanismes mis en jeu par la technique d'analyse spectroscopique utilisée. Lorsque le mécanisme de formation des bandes est gouverné par un processus de collision (ou relaxation), comme dans les spectroscopies IR, RMN ou RPE, le profil est en général lorentzien. Pour des systèmes où l'orientation et la position relative des espèces en interaction jouent un rôle essentiel, le profil gaussien est prédominant. BARKER et FOX (9) ont réalisé une étude détaillée sur les bandes d'absorption. Ils mentionnent qu'en général des bandes d'absorption ont un profil lorentzien, gaussien ou gaussien asymétrique. Le cas le plus fréquemment rencontré est le profil gaussien asymétrique et ces auteurs présentent quelques exemples de résolution de bandes par cette fonction. SIANO et METZLER (10) ont examiné ce problème expérimentalement et théoriquement en étudiant les bandes des dérivés d'hydroxypyridine en solution. Leurs expériences montrent que ces espèces ont des bandes

ajustables à une fonction log-normal et leurs calculs théoriques indiquent qu'il n'y a aucune raison que le profil soit symétrique.

Finalement, on peut dégager les points suivants relatifs aux bandes d'absorption :

- le profil des bandes est en général gaussien asymétrique ;
- les bandes d'absorption d'une même espèce ont le même profil ;
- les largeurs des bandes d'absorption associées à une espèce n'ont aucune raison d'être identiques.

Pour notre étude, nous allons d'abord déterminer le profil de certaines bandes des spectres d'absorption étudiées ici, en considérant des bandes suffisamment bien résolues, c'est-à-dire ne présentant pas (ou très peu) de recouvrement avec d'autres bandes. Deux espèces possèdent une bande pouvant être ainsi étudiée :  $S_3^-$  qui absorbe à 610 nm et  $S_4N^-$  qui absorbe à 580 nm. Le profil de la bande de  $S_3^-$  est étudié dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  à 290 K (Fig. II.1) et  $Li_2S_6-CH_3NH_2$  à 290 K (Fig. II.3), le profil de la bande de  $S_4N^-$  dans les solutions  $S-NH_3$  à 200 K (Fig. II.2). On choisit ces conditions car elles favorisent ces espèces et donc l'intensité de leur absorbance. A 200 K, la bande de  $S_4N^-$  n'est pas influencée par une contribution de  $S_3^-$ , qui est totalement dimérisé. Sur ces trois figures, sont représentés la courbe expérimentale, l'ajustement par une fonction lorentzienne, gaussienne ou log-normal. Le profil qui correspond le mieux aux données expérimentales est le profil gaussien asymétrique ; il ne s'écarte de l'expérience que pour les énergies les plus élevées, ce qui s'explique dans chaque cas par la contribution d'une autre bande. Le profil lorentzien est complètement incompatible avec les résultats expérimentaux ; le profil gaussien donne un maximum d'absorbance peu différent du profil log-normal, mais la position de la bande et sa largeur ne s'ajustent pas très bien à la courbe expérimentale.

L'équation du profil log-normal a d'abord été proposée par MOREY (11). Par la suite une autre équation en a été donnée (12), c'est celle-ci (éq. II.14) que nous incorporons dans le sous-programme de calcul. Chaque bande est donc caractérisée par 4 paramètres. L'estimation du nombre de bandes et des quatre paramètres s'effectue à partir des spectres bruts. Les valeurs de la position du maximum (b), de l'intensité de ce maximum (a) et de la largeur de la bande (c) sont assez faciles à estimer ; par contre, le

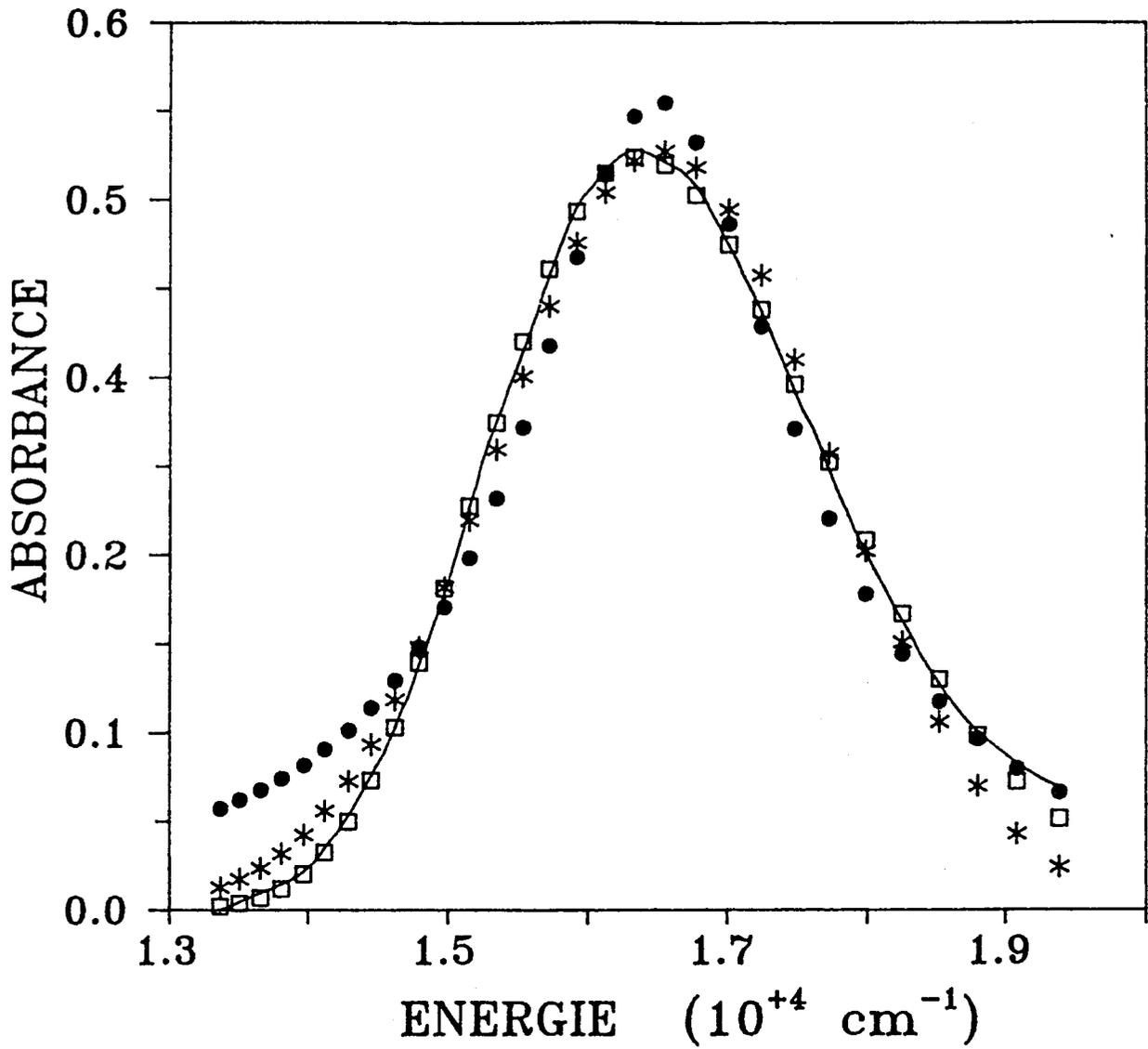


Fig. II.1. : Ajustement de la bande de  $S_3$  dans  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$   
 ( $C_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) à 290 K (chemin optique 0,5 mm) avec le  
 profil suivant :  
 - log-normal  $\square$   
 - gaussien  $*$   
 - lorentzien  $\bullet$   
 La courbe continue représente la bande expérimentale.

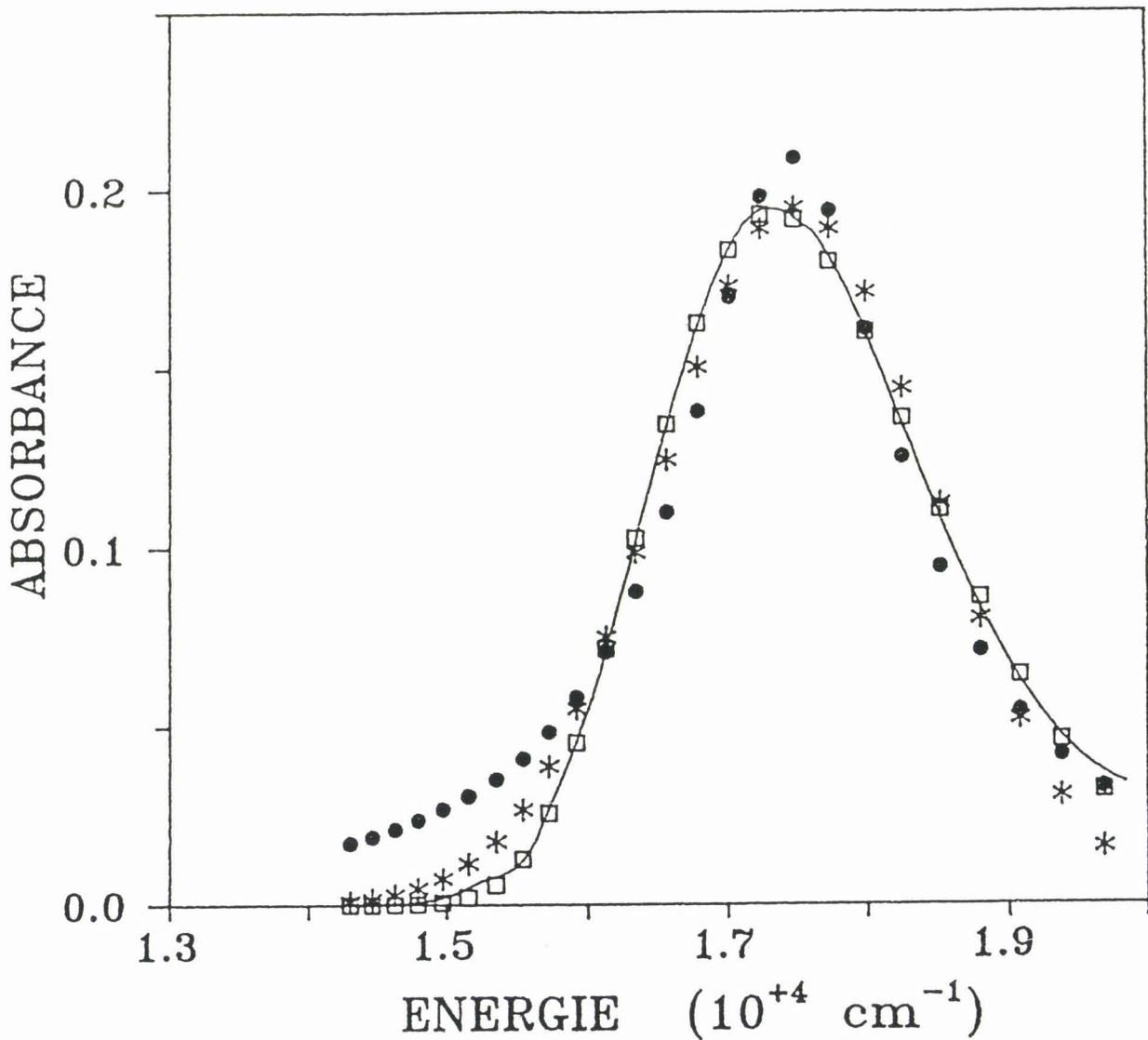


Fig. II.2. : Ajustement de la bande de  $\text{S}_4\text{N}^-$  dans  $\text{S-NH}_3$  ( $C_0 = 7,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) à 200 K (chemin optique 0,5 mm) avec le profil suivant :

- log-normal  $\square$
- gaussien  $*$
- lorentzien  $\bullet$

La courbe continue représente la bande expérimentale.

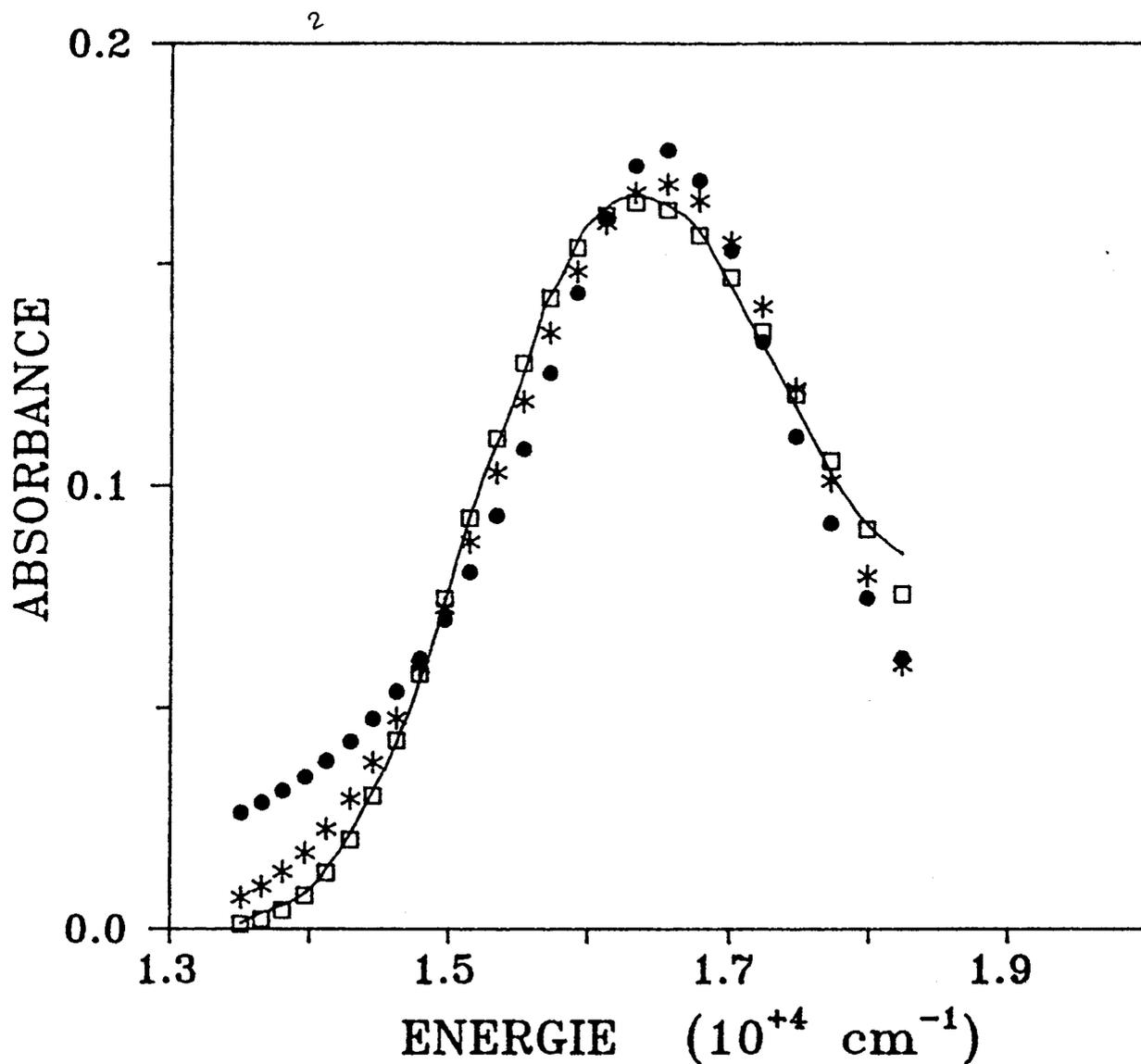


Fig. II.3. : Ajustement de la bande de  $S_3^-$  dans  $Li_2S_6-CH_3NH_2$   
 ( $C_0 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) à 290 K (chemin optique 0,5 mm) avec les  
 profils :  
 - log normal  $\square$   
 - gaussien  $*$   
 - lorentzien  $\bullet$   
 La courbe continue représente la bande expérimentale.

TABLEAU II.1

## PARAMETRES INITIAUX

residu	a	b	c	d
.959287D-01	.470000D+00	.173611D-02	.272933D-03	.250000D+00

## ITERATIONS

	residu	a	b	c	d
1	.152371D-02	.463118D+00	.173551D-02	.233197D-03	.213445D+00
2	.655994D-03	.468432D+00	.173440D-02	.231576D-03	.230362D+00
3	.653121D-03	.468703D+00	.173435D-02	.231439D-03	.231358D+00
4	.653107D-03	.468714D+00	.173434D-02	.231432D-03	.231439D+00
5	.653106D-03	.468715D+00	.173434D-02	.231432D-03	.231445D+00

## MATRICE DE COVARIANCE

1	.58D-06	.45D-10	-.26D-09	-.13D-05
2	.45D-10	.83D-13	-.23D-13	-.11D-08
3	-.26D-09	-.23D-13	.30D-12	.13D-08
4	-.13D-05	-.11D-08	.13D-08	.24D-04

## RESULTAT FINAL

PARAMETRE a	=	.468715D+00	INCERTITUDE	.762D-03
PARAMETRE b	=	.173434D-02	INCERTITUDE	.289D-06
PARAMETRE c	=	.231432D-03	INCERTITUDE	.547D-06
PARAMETRE d	=	.231445D+00	INCERTITUDE	.487D-02

paramètre d'asymétrie est difficile à évaluer.

On a remarqué que les asymétries des bandes de  $S_3^-$  et  $S_4N^-$  sur l'échelle des énergies permettent de représenter ces bandes sur l'échelle des longueurs d'onde par un profil gaussien symétrique.

Nous allons maintenant suivre, à titre d'exemple, les étapes du calcul relatif à la bande de  $S_4N^-$ . Le tableau II.1 présente les différentes étapes de la décomposition. Sur la première ligne, on trouve la somme  $S$  et les paramètres initiaux.  $S$  correspond à la somme des carrés des résidus calculée à partir des paramètres initiaux  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  et  $d_0$ . Ensuite, à chaque itération, on a la valeur du résidu total et des nouveaux paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  qui deviennent à leur tour  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  et  $d_0$ . Après cinq itérations, les calculs cessent car tous les paramètres vérifient le test de convergence :

$$\Delta \text{ paramètre/paramètre} < \varepsilon \quad \text{avec ici } \varepsilon = 1 \times 10^{-4}.$$

Le programme a résolu le système de 4 équations à 4 inconnues correspondant aux quatre paramètres par méthode matricielle. On obtient ainsi la matrice de covariance qui est symétrique. Le résultat final comprend les valeurs des paramètres calculées à la dernière itération et les incertitudes obtenues à partir de la diagonale de la matrice de covariance.

Nous avons montré dans ce paragraphe que les bandes de  $S_3^-$  dans  $NH_3$  et  $CH_3NH_2$ , et de  $S_4N^-$  dans  $NH_3$ , ont un profil log-normal sur l'échelle des énergies. Pour décomposer les spectres d'absorption, nous imposerons ce profil pour toutes les bandes quels que soient l'espèce et le solvant. Cette méthode nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants.

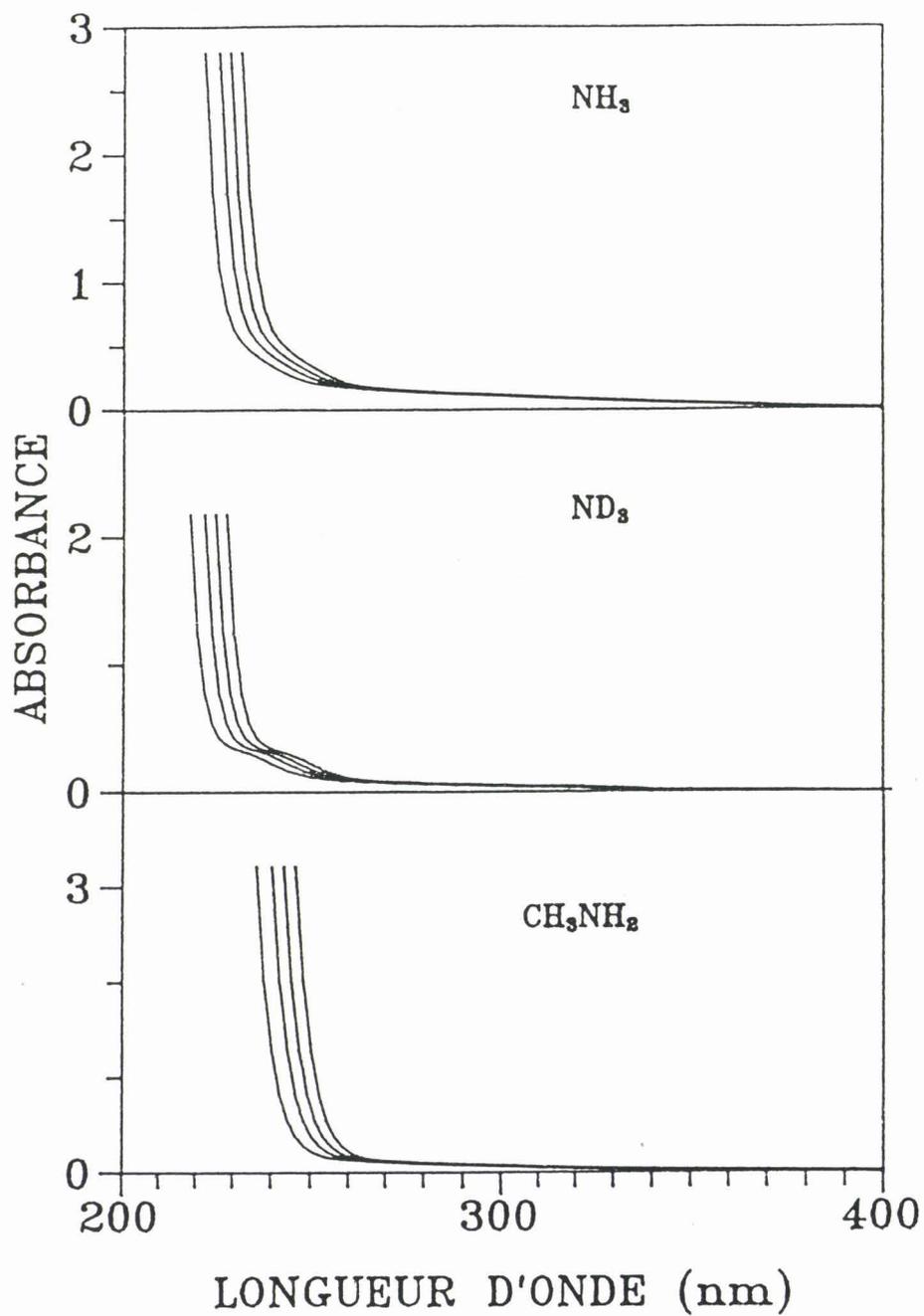


Fig. II.4. : Front de montée de NH<sub>3</sub>, ND<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> en fonction de la température (chemin optique 0,5 mm) de 290 à 200 K.

## II.4. ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION DE L'AMMONIAC ET DE LA METHYLAMINE

### II.4.1. Déplacement de la bande du solvant en fonction de la température

Nous verrons dans les chapitres suivants que, pour effectuer la décomposition d'un spectre d'absorption, il faut commencer par soustraire la contribution du solvant. Il est donc nécessaire que celle-ci soit bien connue.

Le spectre d'absorption de l'ammoniac en phase gaz présente dans l'UV une structure de plusieurs bandes (13). En phase liquide, toutes ces bandes se recouvrent et l'absorbance est trop importante pour que l'on puisse mesurer sa valeur au maximum de la bande. Les différentes études (14,15) réalisées sur l'ammoniac portent donc sur le front de montée de la bande. Ces études situent son "cut-off" vers 240 nm à température ambiante ; la bande se déplace vers les plus hautes énergies lorsque la température décroît (16). Nos expériences confirment ces résultats.

La bande d'absorption de la méthylamine en phase liquide ne peut aussi être étudiée que sur son front de montée car l'absorbance augmente très rapidement quand la longueur d'onde décroît (17).

Les cellules optiques utilisées pour enregistrer les spectres de ces deux solvants ont des chemins optiques de 0,1 mm et on peut ainsi mesurer l'absorbance jusque 220 nm, à 200 K.

La figure II.4 représente les bandes d'absorption de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  à quatre températures. L'aspect général des spectres est identique : l'absorbance est faible aux grandes longueurs d'onde ; lorsque la longueur d'onde diminue on observe une augmentation brutale dont la position dépend de la température et du solvant : à 290 K, elle se situe à environ 240 nm pour  $\text{NH}_3$ , 250 nm pour  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  et 235 nm pour  $\text{ND}_3$ .

Pour caractériser le déplacement du front de montée en fonction de la température, on trace pour des valeurs d'absorbance choisies sur le front de montée, la valeur de la longueur d'onde correspondante en fonction de la température. On obtient pour chaque valeur d'absorbance, et pour les trois solvants, la même variation linéaire de  $0,116 \text{ nm } (^\circ\text{C})^{-1}$  (Fig. II.5).

Cette variation est également présentée sur cette même figure pour deux solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  diluées. On constate que le coefficient de

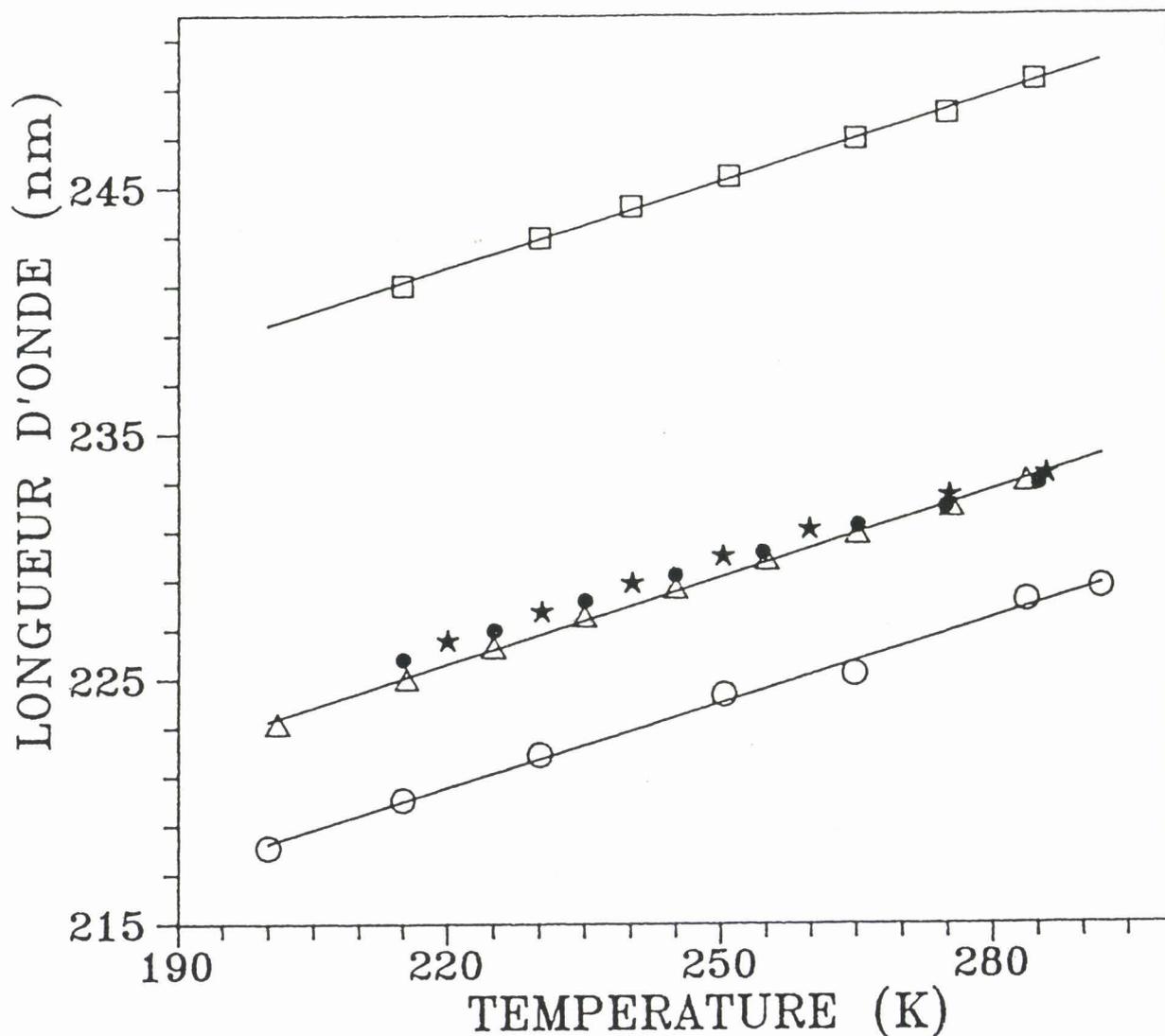


Fig. II.5. : Variation de la longueur d'onde en fonction de la température à une absorbance donnée (chemin optique : 0,5 mm)

□	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	A = 1,7	
△	NH <sub>3</sub>	A = 1,7	
○	ND <sub>3</sub>	A = 1,7	
★	Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub>	A = 1,7	C <sub>0</sub> = 0,82 10 <sup>-3</sup> M
●	Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> -NH <sub>3</sub>	A = 2,4	C <sub>0</sub> = 1,15 10 <sup>-3</sup> M

température du déplacement du front de montée dans l'UV est identique pour ces solutions à celui de l'ammoniac pur. Cette observation est très utile pour effectuer les décompositions. En effet, chaque fois que cette constatation est faite, on assimile cette partie des spectres des solutions à la bande du solvant pur, comme on le verra au paragraphe suivant.

La variation de la bande des trois solvants avec la température peut être attribuée à une diminution de sa largeur lorsque la température décroît ou à un déplacement de son maximum ; il est difficile de choisir entre ces possibilités. Les déplacements observés pour  $\text{ND}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  n'ont, semble-t-il, jamais été mentionnés dans la littérature. Nous avons étudié le solvant  $\text{ND}_3$  car nous avons espoir que son "cut-off" serait situé à une longueur d'onde plus courte que celle de  $\text{NH}_3$ . Cette situation aurait beaucoup facilité le processus de décomposition dans cette région du spectre. La différence entre les fronts de montée des deux solvants n'est finalement pas assez importante pour utiliser le solvant  $\text{ND}_3$ .

#### II.4.2. Déplacement de la bande du solvant en fonction de la concentration des solutions

L'expérience montre que dans les solutions étudiées le front de montée du solvant est déplacé par rapport à sa position dans le solvant pur. D'autres auteurs (18-21) ont déjà observé cet effet. Pour résoudre cette difficulté, nous avons fait l'hypothèse suivante : le front de montée observé dans l'UV est attribuable au solvant s'il se déplace avec la température comme le front de montée du solvant pur ; le front de montée du solvant pur est alors superposé à cette partie du front de montée du spectre expérimental pour soustraire la contribution du solvant.

Sur la figure II.5 nous avons porté en fonction de la température la longueur d'onde du front de montée correspondant à une valeur d'absorbance donnée. Pour l'ammoniac pur, nous avons déterminé les longueurs d'onde  $\lambda$  pour lesquelles l'absorbance  $A$  est égale à 1,7. Pour la solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  la plus diluée qui ait été étudiée ( $0,82 \times 10^{-3}$  M), nous avons porté également la longueur d'onde correspondant à une absorbance égale à 1,7. Pour la solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  plus concentrée ( $1,15 \times 10^{-3}$  M) nous avons retrouvé les variations du solvant pur aux mêmes longueurs d'onde pour une absorbance plus élevée (2,4). Ces courbes indiquent que pour les solutions considérées, la bande du solvant ne peut être considérée de façon identique. Pour tenir compte de ces variations dans les calculs de

décomposition, nous avons multiplié l'intensité de la bande de l'ammoniac pur par le rapport des absorbances de la solution et du solvant à une longueur d'onde identique ; ici, par exemple la bande de  $\text{NH}_3$  est multipliée par  $2,4/1,7 = 1,4$  dans la solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  de concentration  $1,15 \times 10^{-3}$  M, et elle n'est pas modifiée dans la solution de concentration  $0,82 \times 10^{-3}$  M. Multiplier la bande de l'ammoniac est pratiquement équivalent à la déplacer. Pour nous, d'un point de vue pratique, il est plus simple de procéder ainsi car les spectres sont toujours enregistrés pour des valeurs entières de longueur d'onde exprimée en nm, et un déplacement serait toujours un multiple entier de 1 nm et conduirait plus difficilement à un ajustement du front de montée du solvant pur sur le front de montée observé en solution.

Cette méthode est valable pour les solutions diluées où l'on retrouve la variation avec la température du front de montée du solvant pur. Les solutions plus concentrées ne présentent pas un front de montée qui se déplace de cette façon car l'absorbance est trop élevée et ne peut être mesurée à assez courte longueur d'onde. Nous avons alors multiplié pour ces solutions la bande de  $\text{NH}_3$  par le rapport de la concentration de la solution étudiée à la concentration de la solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $0,82 \times 10^{-3}$  M) pour laquelle la bande du solvant n'est pas modifiée. Cette idée a été déduite en remarquant que pour les deux solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  de la figure II.5, le rapport des absorbances  $2,4/1,7$  est égal au rapport des concentrations  $1,15/0,82$ . La solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $0,82 \times 10^{-3}$  M) est donc prise comme référence.

Pour les solutions de polysulfures autres que  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ , nous avons été confronté au même problème du déplacement du front de montée du solvant. Nous avons adopté une procédure empirique qui permet d'obtenir des résultats satisfaisants en adoptant la même règle pour toutes les solutions. Nous avons adopté une échelle de concentration commune à toutes les solutions. Cette échelle consiste à multiplier, pour une solution  $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$ , sa molarité  $C_0$  (définie en II.2.4) par la valeur de  $n$ . Cette échelle revient à exprimer la concentration par rapport au nombre d'atomes de soufre en solution et non par rapport au nombre de  $\text{S}_n^{2-}$  en solution. La solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  de concentration  $0,82 \times 10^{-3}$  M sert aussi de référence pour ces solutions. Pour une solution donnée, dont la concentration par rapport au soufre est égale à  $C_0 n$ , la contribution du solvant est égale à l'absorbance du solvant pur affectée du facteur multiplicatif  $r$  défini par :

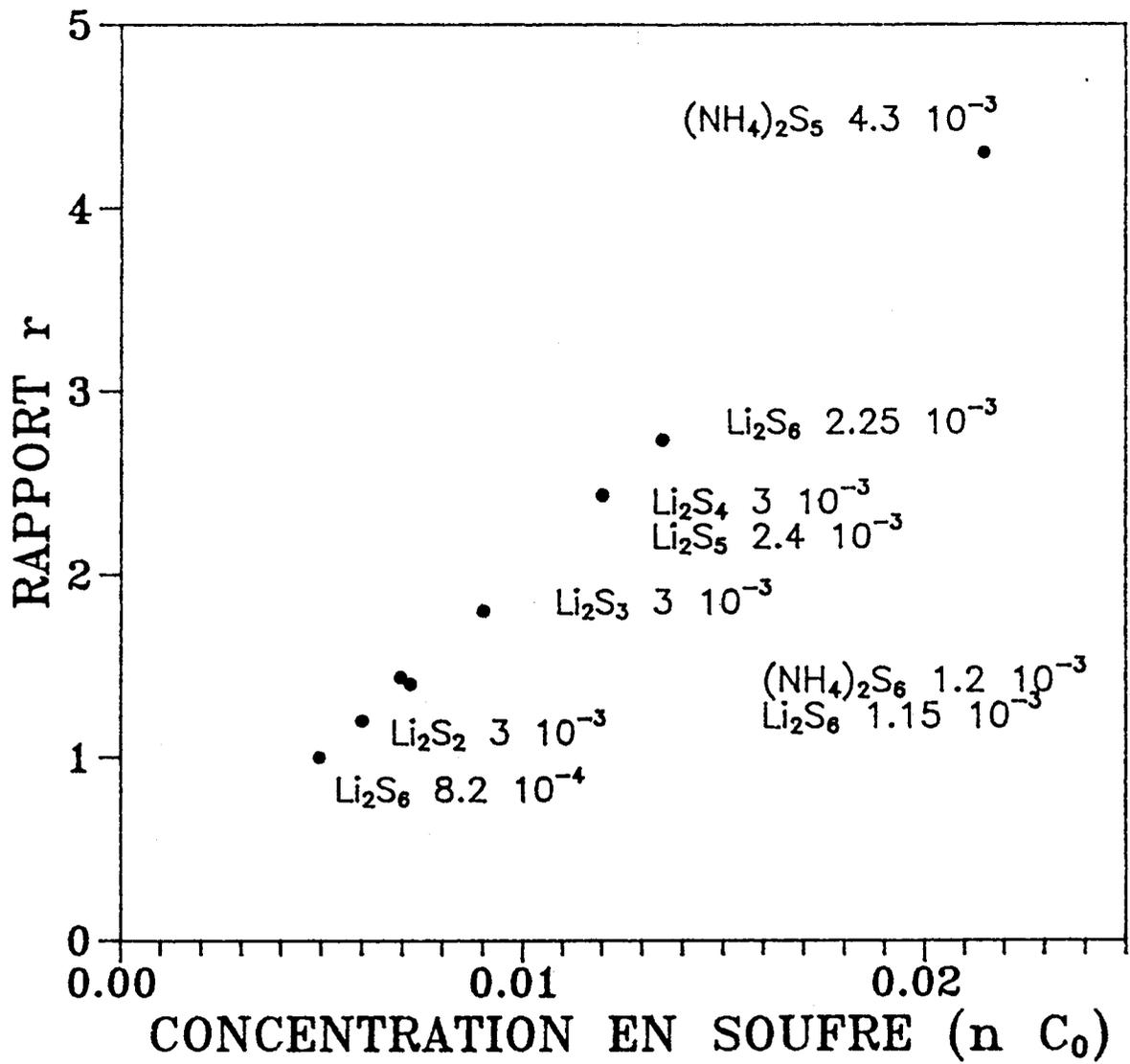


Fig. II.6. : Valeur du coefficient multiplicatif à appliquer à la bande de l'ammoniac pur en fonction de la concentration en soufre de la solution.

$$r = \frac{C_0 n}{0,82 \times 10^{-3} \times 6} \quad (\text{II.16})$$

La valeur du coefficient  $r$  est présentée sur la figure II.6 pour les différentes solutions étudiées. On constate qu'il prend des valeurs pouvant atteindre 4 à 5. Notre méthode est empirique mais elle permet après soustraction de cette contribution du solvant, d'obtenir pour toutes les solutions un spectre présentant des formes de bandes vraisemblables, et de réaliser des décompositions satisfaisantes. Le succès de cette méthode empirique indique que la perturbation de la bande du solvant est d'autant plus forte que la concentration en soufre de chaque solution est élevée.

Dans les solutions S-NH<sub>3</sub>, cette procédure n'est pas applicable. Nous avons dû tenir compte de la bande du solvant de façon plus arbitraire. On considère que l'absorbance aux courtes longueurs d'onde est due au solvant et on ajuste la bande de NH<sub>3</sub> aux données des solutions en la déplaçant et en la multipliant. Cette modification de la bande du solvant est ajustée pour chaque solution étudiée et nous n'avons pas pu obtenir de méthode générale. Le problème rencontré pour les solutions S-NH<sub>3</sub> provient probablement du fait que S<sub>4</sub>N<sup>-</sup> doit absorber vers 210-220 nm et que cette espèce ne représente pas la même concentration relative en soufre suivant la concentration de la solution étudiée.

De telles modifications ont déjà été observées sur la bande de l'ammoniac dans différentes études. BURROW et LAGOWSKI (18) ont étudié l'ion iodure dans l'ammoniac. La bande de NH<sub>3</sub> recouvre la bande de transfert de charge de l'ion iodure et ce recouvrement augmente avec la concentration en ions : ces auteurs suggèrent que la bande de l'ammoniac est déplacée vers les plus faibles énergies lorsque la concentration du soluté augmente. Des effets identiques ont été observés pour l'ion amidure (19), les polysélénures (20) et les polytellures dans l'ammoniac (21). Pour les solutions de polysélénures et de polytellures, les spectres d'absorption ont été décomposés.

Les auteurs de ces articles mentionnent les difficultés rencontrées pour tenir compte de la bande du solvant et ils adaptent sa position et sa forme suivant la solution étudiée en considérant que le front de montée dans l'UV est dû au solvant. Ils ne fournissent cependant aucune information sur la méthode utilisée.

### II.5. PROCEDURE DE DECOMPOSITION D'UN SPECTRE D'ABSORPTION EXPERIMENTAL

Nous allons ici récapituler toutes les étapes de la décomposition d'un spectre d'absorption :

1. Les spectres sont enregistrés à différentes températures.
2. Les spectres sont transférés sur un micro-ordinateur.
3. On estime le nombre de bandes et d'épaulements sur les spectres bruts.
4. On soustrait la contribution du solvant suivant la température et la concentration de la solution.
5. On vérifie les hypothèses sur le nombre de bandes et on estime la valeur des paramètres de chaque bande.
6. On effectue les calculs itératifs.
7. A la fin des calculs, on examine le résidu et la cohérence des valeurs des paramètres.
8. Pour une étude quantitative, on corrige les valeurs des absorbances des variations de la densité de l'ammoniac pur aux différentes températures.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 26, 1897, 1987.
2. J. JANDER  
Anorganische und allgemeine chemie in flussigem ammoniak. Interscience Publishers, 1966.
3. Non aqueous electrolytes handbook. Volume 1  
Edité par G.J. JANZ et R.P.T. Tomkins, Academic Press, 1972.
4. A. DEMORTIER, P. CHIEUX, G. LEPOUTRE  
Bull. Soc. Chim. (France), 10, 3421, 1971.
5. F.W. BERGSTROM  
J. Am. Chem. Soc., 48, 146, 1926.
6. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
7. W.E. WENTWORTH  
J. Chem. Ed., 42, 97, 1965.
8. J.L. DYE, V.A. NICELY  
J. Chem. Ed., 48, 443, 1971.
9. B.E. BARKER, M.F. FOX  
Chem. Soc. Rev., 1980, 9, 143.
10. D.B. SIANO, D.E. METZLER  
J. Chem. Phys., 51, 1856, 1969.
11. J.R. MORREY  
Anal. Chem., 40, 905, 1968.
12. R.D.B. FRASER, E. SUZUKI  
Anal. Chem., 41, 37, 1969.

13. K. WATANABE

J. Chem. Phys., 22, 1564, 1954.

14. K.W. SHARP

Synthesis and Characterization of sodium polyselenides in liquid ammonia solutions

Ph. D. Texas Christian University, 1976.

15. F. BILLIAU

Contribution à l'étude des processus de recombinaison de l'électron solvaté dans les stades primaires de la radiolyse des liquides.

Thèse de 3ème cycle. Orsay, 1976.

16. J. JANDER

Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigen Ammoniak

Interscience Publishers, 25, 1966.

17. E.P. GARDNER, J.R. MACNESBY

J. Am. Chem. Soc., 2646, 86, 1982.

18. D.F. BURROW, J.J. LAGOWSKI

Adv. Chem. Ser., N° 50, 125, 1965.

19. J. CORSET, G. LEPOUTRE

J. Chem. Phys., 63, 659, 1966.

20. K.W. SHARP, W.H. KOEHLER

Inorg. Chem., 16, 2258, 1977.

21. L.D. SCHULTZ, W.H. KOEHLER

Inorg. Chem., 26, 1989, 1987.



## CHAPITRE III

ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTIONDES SOLUTIONS  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ 

## III.1. INTRODUCTION

## III.2. METHODE DE DECOMPOSITION DES SPECTRES

III.2.1. Détermination du nombre de bandes et hypothèses sur leur attribution

III.2.2. Relation entre  $[\text{S}_6^{2-}]$ ,  $[\text{S}_3^-]$ , la concentration des solutions et la température

III.3. DECOMPOSITION DES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ 

III.3.1. Présentation des résultats

III.3.2. Attribution et calcul des coefficients d'extinction des bandes

III.4. CALCUL DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE ENTRE  $\text{S}_6^{2-}$  ET  $\text{S}_3^-$ 

III.4.1. Variation de l'absorbance à 610 nm en fonction de la température

III.4.2. Variation de  $A(610)$  en fonction de  $C_0$

## III.5. CONCLUSION



### III.1. INTRODUCTION

Le radical  $S_3^-$  a été observé dans les solutions de soufre, de polysulfures d'ammonium  $(NH_4)_2S_n$  avec  $n \geq 2$  et de polysulfures de lithium  $Li_2S_n$  avec  $n > 3$  dans l'ammoniac (1,2,3). Le radical  $S_3^-$  est en équilibre avec le polysulfure  $S_6^{2-}$ . La détermination des bandes d'absorption de  $S_6^{2-}$  et de  $S_3^-$  est donc indispensable pour comprendre les spectres d'absorption de la plupart des solutions que nous avons étudiées. Ces deux espèces n'ont été caractérisées jusqu'à présent que par une seule bande d'absorption. L'attribution à  $S_3^-$  d'une bande d'absorption située entre 610 et 620 nm est maintenant bien établie. Cette bande a été observée à 610 nm dans l'ammoniac (2,3). Son coefficient d'extinction molaire a été trouvé égal à une valeur comprise entre 3800 et 5100  $M^{-1} cm^{-1}$  : 5100 dans l'ammoniac (2,3) ; 4450 dans le DMSO (5) ; 4850 dans le DMF (6) ; 4450 dans le HMPA (7) et 3800 dans le DMA (8). La position de la bande d'absorption de  $S_6^{2-}$  est moins bien définie dans la littérature ; suivant le solvant considéré elle a été située entre 450 et 475 nm : à 475 nm dans le DMSO (5), à 450 nm dans l'acétonitrile (4), et 450 nm dans l'ammoniac (2,3). Le coefficient d'extinction molaire de cette bande a été trouvé égal à 2450  $M^{-1} cm^{-1}$  dans l'ammoniac (3), à 3800  $M^{-1} cm^{-1}$  dans le DMSO (5) et à 3100  $M^{-1} cm^{-1}$  dans l'acétonitrile (4). La dispersion des positions et des coefficients d'extinction associés à  $S_6^{2-}$  est peut-être due à la dismutation de  $S_6^{2-}$  qui n'aurait pas été prise en compte. La dismutation de  $S_6^{2-}$  entraîne la présence d'autres polysulfures qui absorbent dans la même région du spectre. Il faut indiquer que les spectres d'absorption associés à  $S_6^{2-}$  et à  $S_3^-$  possèdent dans la région UV une absorbance élevée qui n'avait pas été analysée précédemment.

Nous avons attaché une importance particulière aux spectres des solutions  $Li_2S_6-NH_3$  et à leur décomposition parce que DUBOIS a montré (3) que  $S_6^{2-}$  n'est pas dismuté dans ce milieu. Nos expériences et nos calculs vont confirmer ce résultat et vont permettre de décomposer les spectres d'absorption pour les longueurs d'onde supérieures à 230 nm et inférieures à 800 nm. Nous montrerons que  $S_3^-$  possède, en plus de la bande à 610 nm, une bande d'absorption à 268 nm qui n'avait pas été identifiée. Nous montrerons que  $S_6^{2-}$  possède 4 bandes dans la région considérée. Dans la section suivante, nous indiquerons qu'un examen qualitatif des spectres met en évidence ces 6 bandes, ce qui est le point de départ du processus de décomposition des spectres. Nous établirons ensuite les relations qui existent entre la concentration de ces espèces, la concentration de la solution et la constante d'équilibre. Ces relations seront utilisées pour vérifier la cohérence des résultats.

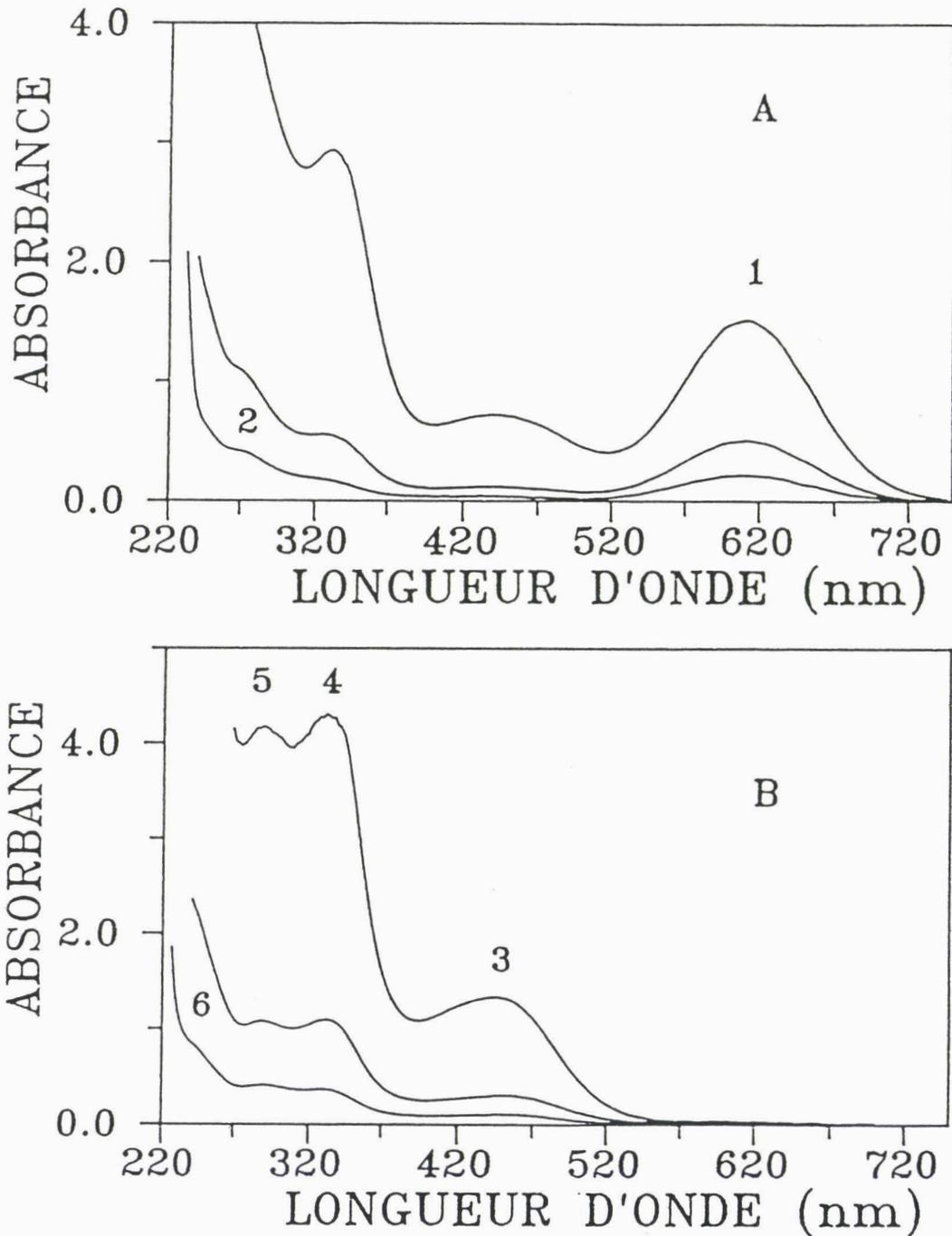


Fig. III.1 : Spectres d'absorption de solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  à 290 K (A) et 200 K (B).

Chemin optique : 0,05 cm.

Concentration des solutions :  $4,8 \times 10^{-3}$  M ;  $2,25 \times 10^{-3}$  M ;  $0,82 \times 10^{-3}$  M.

### III.2. METHODE DE DECOMPOSITION DES SPECTRES

#### III.2.1. Détermination du nombre de bandes et hypothèses sur leur attribution

La décomposition des spectres d'absorption est réalisée suivant la méthode décrite au chapitre précédent, en adoptant pour les bandes d'absorption un profil log-normal sur l'échelle des énergies. La contribution du solvant dépend de la température et de la concentration de la solution étudiée. Cette contribution est soustraite en tenant compte de ces paramètres.

Pour commencer le processus de décomposition d'un spectre d'absorption, il faut faire une hypothèse sur le nombre de bandes. L'examen qualitatif des spectres d'absorption des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  pour différentes concentrations et différentes températures permet de faire les constatations suivantes (Fig. III.1) :

- à température élevée (température ambiante), pour des solutions diluées, la bande à 610 nm et l'épaulement vers 270 nm deviennent prépondérants par rapport au reste du spectre. Ces conditions favorisent le radical  $\text{S}_3^-$  ;
- à basse température (200 K), c'est-à-dire dans des conditions qui favorisent  $\text{S}_6^{2-}$ , la bande à 610 nm disparaît, les bandes situées à 440 et 330 nm augmentent ; une bande apparaît vers 290 nm à toute concentration, et une autre apparaît à 250 nm pour une solution diluée.

Pour commencer les calculs de décomposition, il est donc logique d'imposer la présence de six bandes. Les résultats montreront que cette hypothèse est satisfaisante. Puisque la concentration de  $\text{S}_3^-$  augmente et celle de  $\text{S}_6^{2-}$  diminue quand la température croît, nous pouvons faire les hypothèses suivantes :

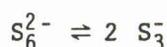
- si la bande située à 270 nm appartient à  $\text{S}_3^-$ , cette bande, comme celle qui est située à 610 nm, doit décroître avec la température ;

- si les bandes situées à 330, 290 et 250 nm appartiennent à  $S_6^{2-}$ , comme celle qui est située à 440 nm, elles doivent augmenter quand la température décroît.

Pour pouvoir vérifier ces hypothèses, nous allons établir les relations que doivent vérifier l'absorbance des bandes de  $S_6^{2-}$  et de  $S_3^-$  en fonction de la température et de la concentration des solutions.

### III.2.2. Relations entre $[S_6^{2-}]$ , $[S_3^-]$ , la concentration des solutions et la température

On sait que  $S_6^{2-}$  est en équilibre avec  $S_3^-$  suivant :



La constante de cet équilibre de dissociation est définie par :

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = [S_3^-]^2 / [S_6^{2-}] \quad (\text{III.1})$$

où  $\Delta H$  est l'énergie d'activation de cet équilibre.

Les observations expérimentales (2,3) ont montré que, à 200 K,  $S_3^-$  est complètement dimerisé en  $S_6^{2-}$ . La concentration de  $S_6^{2-}$  est alors égale à la concentration  $C_0$  de la solution. A une température supérieure à 200 K, la concentration de ( $S_6^{2-}$ ) et celle de ( $S_3^-$ ) sont reliées par :

$$C_0 = [S_6^{2-}] + \frac{1}{2} [S_3^-] \quad (\text{III.2})$$

En appliquant la loi de BEER-LAMBERT, c'est-à-dire en écrivant que l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'extinction et à la concentration de l'espèce, l'équation (III.2) peut être écrite :

$$C_0 = \frac{A(S_6^{2-})}{\varepsilon(S_6^{2-})\ell} + \frac{1}{2} \frac{A(S_3^-)}{\varepsilon(S_3^-)\ell} \quad (\text{III.3})$$

où A est l'absorbance au maximum d'une bande d'absorption,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire, et  $\ell$  le chemin optique. Il est définitivement établi que la bande à 610 nm est due à  $S_3^-$ , ce qui permet d'écrire l'équation (III.3) sous la forme :

$$A(S_6^{2-}) = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon(S_6^{2-})}{\varepsilon(610)} A(610) + C_0 \ell \varepsilon(S_6^{2-}) \quad (\text{III.4})$$

L'absorbance de chaque bande de  $S_6^{2-}$  varie donc linéairement en fonction de l'absorbance de  $S_3^-$  à 610 nm, la température étant un paramètre de cette représentation. L'ordonnée à l'origine permet de déterminer le coefficient d'extinction  $\varepsilon(S_6^{2-})$  et la pente de la droite permet de déterminer le coefficient d'extinction  $\varepsilon(610)$ . Ce dernier coefficient doit évidemment avoir la même valeur, quelle que soit la bande de  $S_6^{2-}$  considérée. Par ailleurs, l'absorbance à 200 K de chaque bande attribuée à  $S_6^{2-}$ , représentée en fonction de la concentration de la solution, permet suivant la loi de BEER-LAMBERT ( $A = \varepsilon \ell C$ ) de déterminer le coefficient d'extinction de la bande considérée. Ces conditions vont permettre d'établir la cohérence des résultats obtenus.

Il faut indiquer que l'absorbance de  $S_3^-$  ne varie pas linéairement avec la concentration  $C_0$  de la solution. La concentration de  $S_3^-$  est déduite de la concentration de  $S_6^{2-}$ , en utilisant la constante d'équilibre  $K(T)$ . A partir des équations III.1 et III.2, on établit facilement que :

$$[S_3^-] = \frac{K(T)}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (\text{III.5})$$

L'absorbance de la bande à 610 nm, ou des bandes de  $S_3^-$  s'exprime donc par :

$$A(S_3^-) = \frac{\varepsilon(S_3^-) \ell K(T)}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (\text{III.6})$$

L'absorbance de  $S_3^-$  varie donc théoriquement de façon parabolique avec  $C_0$ . Il s'agit là d'une condition que les bandes de  $S_3^-$  doivent vérifier pour que les résultats de la décomposition des spectres puissent être validés.

### III.3. DECOMPOSITION DES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$

#### III.3.1. Présentation des résultats

Les spectres d'absorption de trois solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $8,2 \times 10^{-4}$  M ;  $1,15 \times 10^{-3}$  M ;  $2,25 \times 10^{-3}$  M) ont été décomposés. Les spectres ont été obtenus à différentes températures comprises entre 200 et 295 K. Tous ces spectres ont pu être décomposés de manière cohérente. Les figures III.2, III.3 et III.4 représentent la décomposition de la solution la plus diluée à trois températures : on y observe les deux bandes de  $\text{S}_3^-$  qui diminuent puis disparaissent à basse température et les quatre bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  qui augmentent quand la température diminue, ainsi que la bande du solvant. Ces figures présentent aussi le spectre brut et le résidu de la décomposition.

Pour les deux autres solutions (Figs. III.5 à III.8), nous ne présentons que les spectres obtenus à deux températures dont celle où les bandes de  $\text{S}_3^-$  ne sont plus apparentes. Pour la solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  de concentration  $2,25 \times 10^{-3}$  M, il a été nécessaire pour obtenir une décomposition cohérente aux différentes températures étudiées de fixer les quatre paramètres de la bande de  $\text{S}_3^-$  dans l'UV. Ces paramètres ont été choisis à partir des résultats obtenus pour les deux solutions les plus diluées étudiées où aucun paramètre des différentes bandes n'est fixé. Cette difficulté résulte du fait que la proportion de  $\text{S}_3^-$  par rapport à la concentration de  $\text{S}_6^{2-}$  décroît lorsque la concentration des solutions augmente. L'absorbance de la bande de  $\text{S}_3^-$  à 268 nm est alors beaucoup plus faible que celle des bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  situées à 244 et à 288 nm. Le tableau III.1 présente les caractéristiques des bandes pour les trois solutions étudiées.

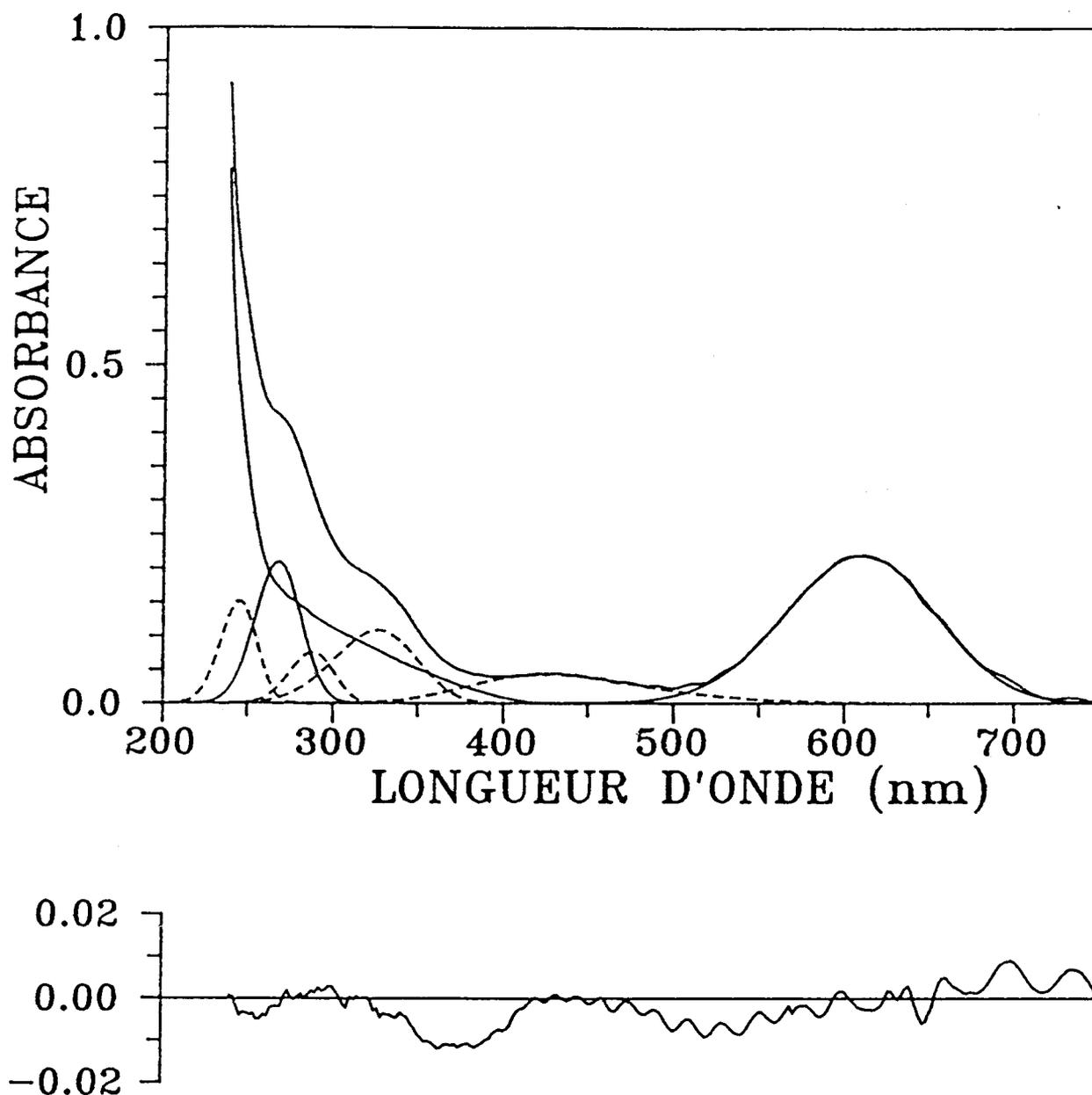
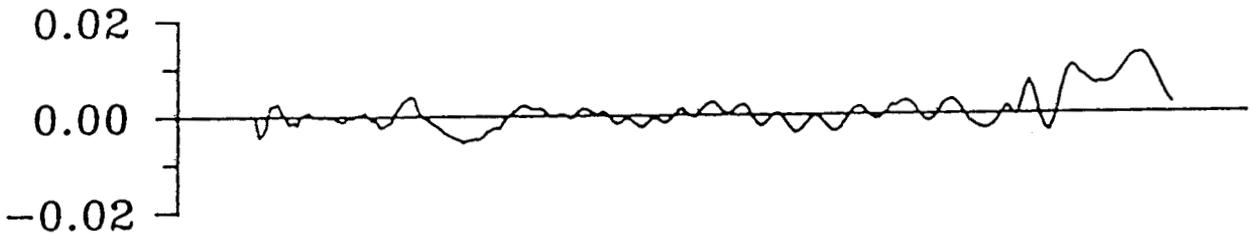
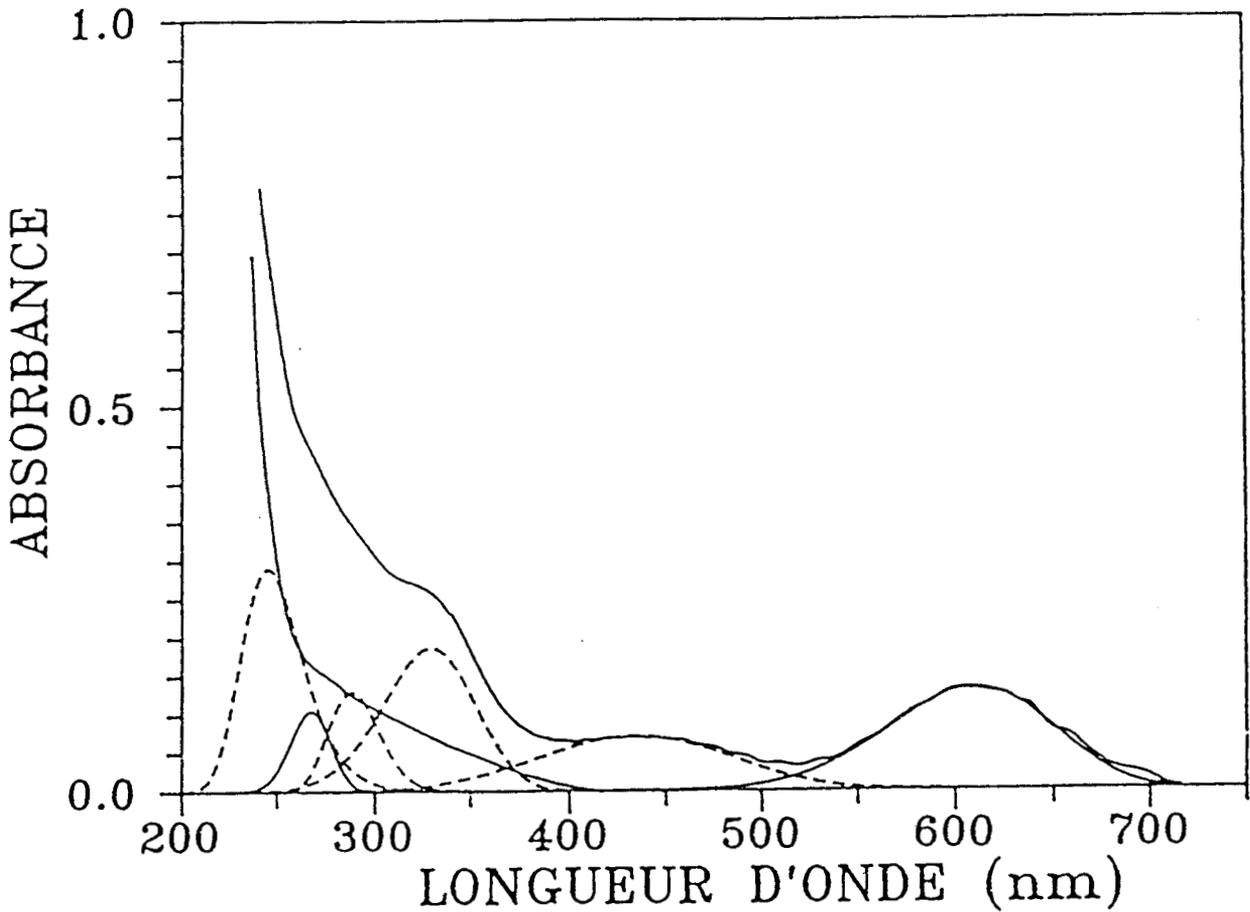


Fig. III.2 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $8,2 \times 10^{-4}$  M) à 285 K (chemin optique 0,5 mm). On représente :

- le spectre expérimental et la bande du solvant : trait continu
- les bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  : - -
- les bandes de  $\text{S}_3^-$  : —
- le résidu est présenté sur une échelle 6 fois plus expansée que celle du spectre.



**Fig. III.3 :** Décomposition du spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $8,2 \times 10^{-4}$  M) à 260 K (chemin optique 0,5 mm). On représente :

- le spectre expérimental et la bande du solvant : trait continu
- les bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  : - -
- les bandes de  $\text{S}_3^-$  : —
- le résidu est présenté sur une échelle 6 fois plus expansée que celle du spectre.

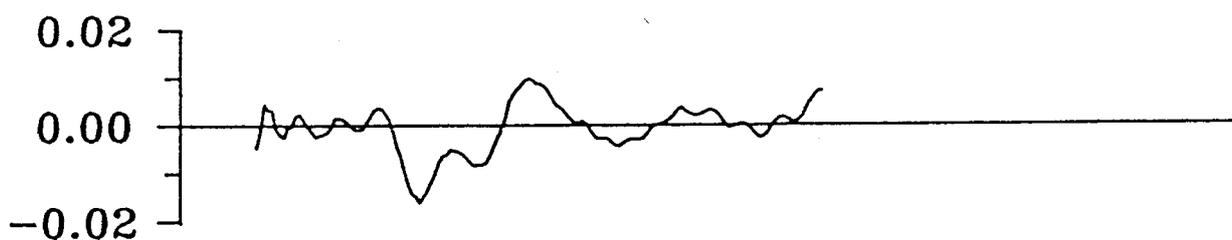
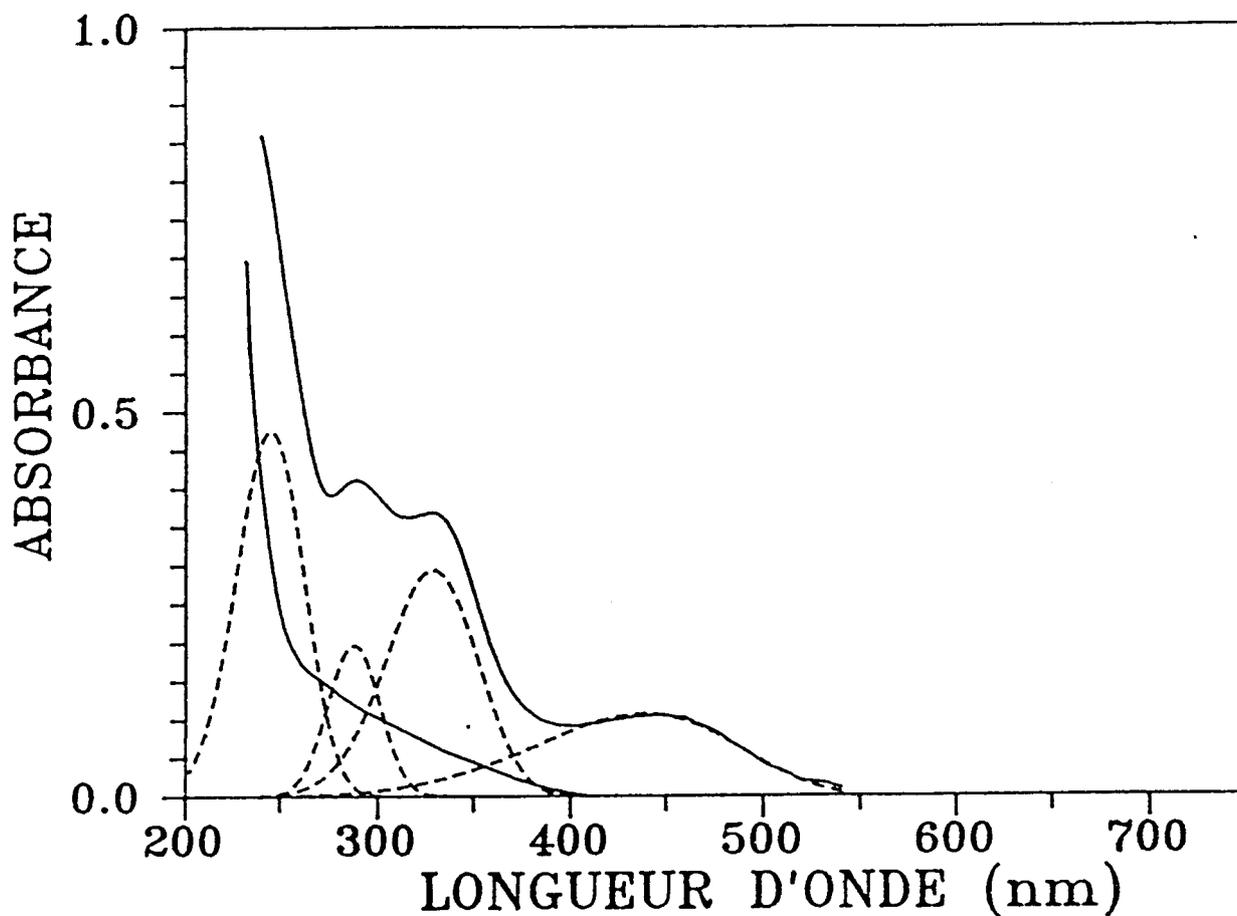


Fig. III.4 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $8,2 \times 10^{-4}$  M) à 200 K (chemin optique 0,5 mm). On représente :

- le spectre expérimental et la bande du solvant : trait continu
- les bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  : - -
- le résidu est présenté sur une échelle 6 fois plus expansée que celle du spectre.

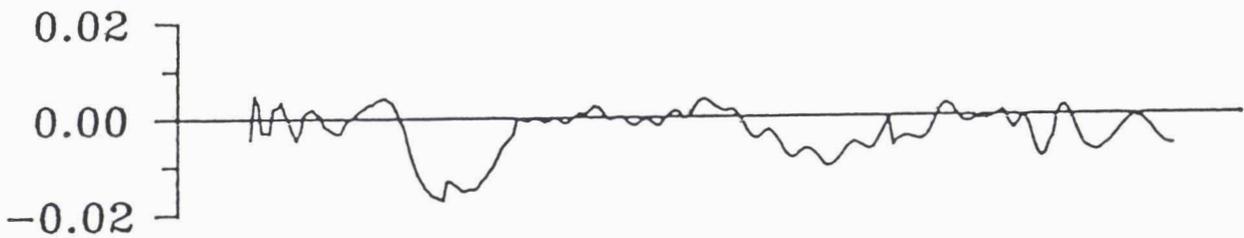
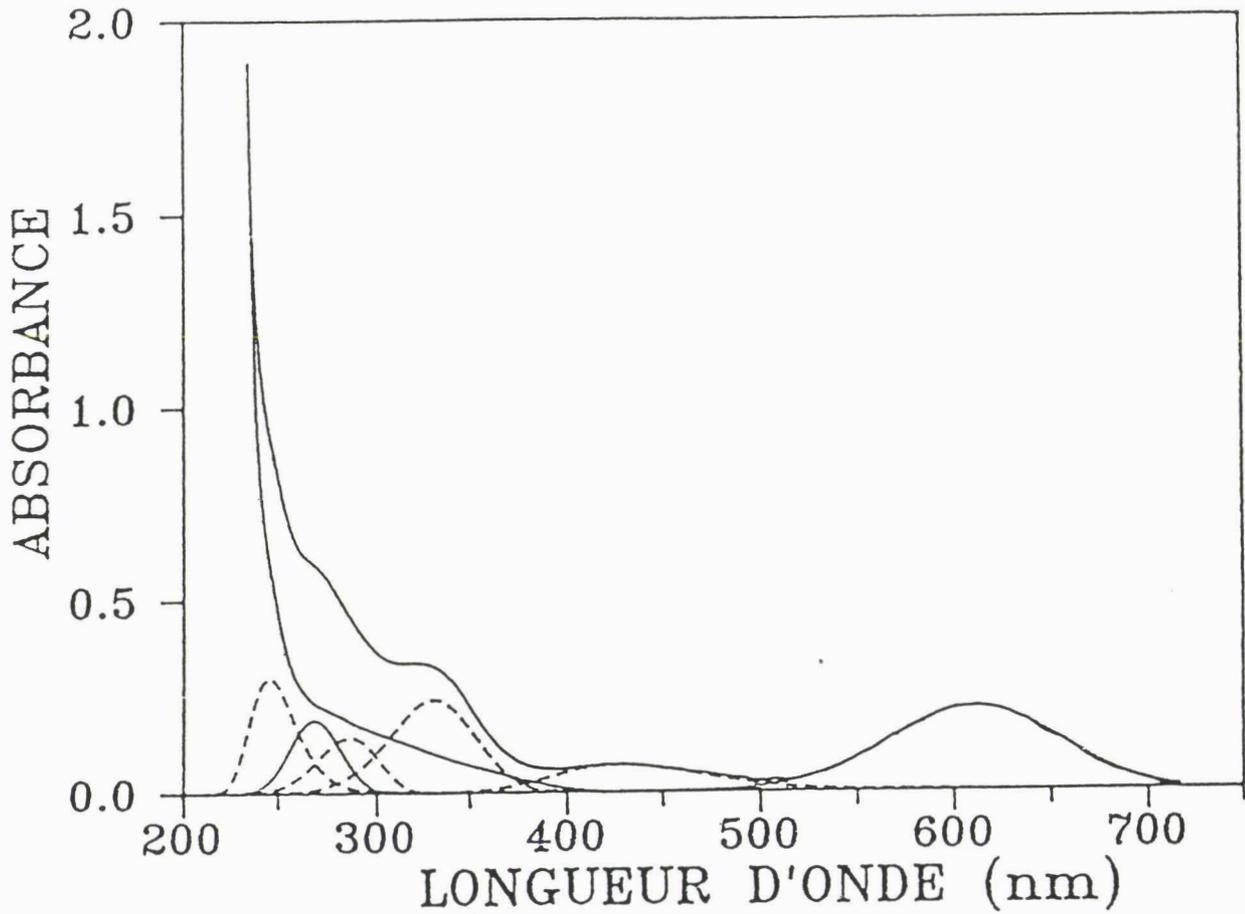


Fig. III.5 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $1,15 \times 10^{-3}$  M) à 275 K (chemin optique 0,5 mm). On représente :

- le spectre expérimental et la bande du solvant : trait continu
- les bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  : - -
- les bandes de  $\text{S}_3^-$  : —
- le résidu est présenté sur une échelle 12 fois plus expansée que celle du spectre.

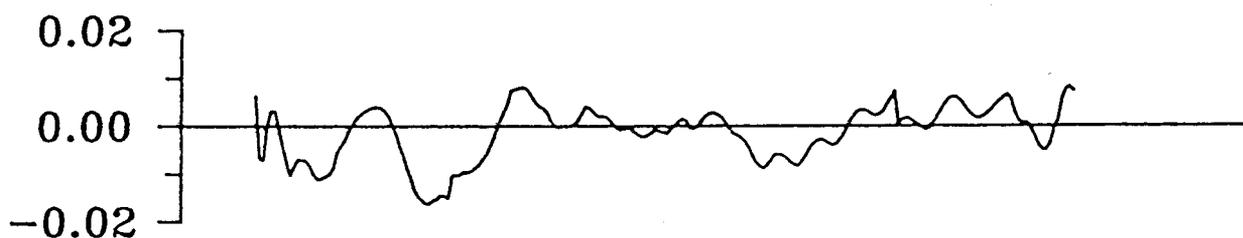
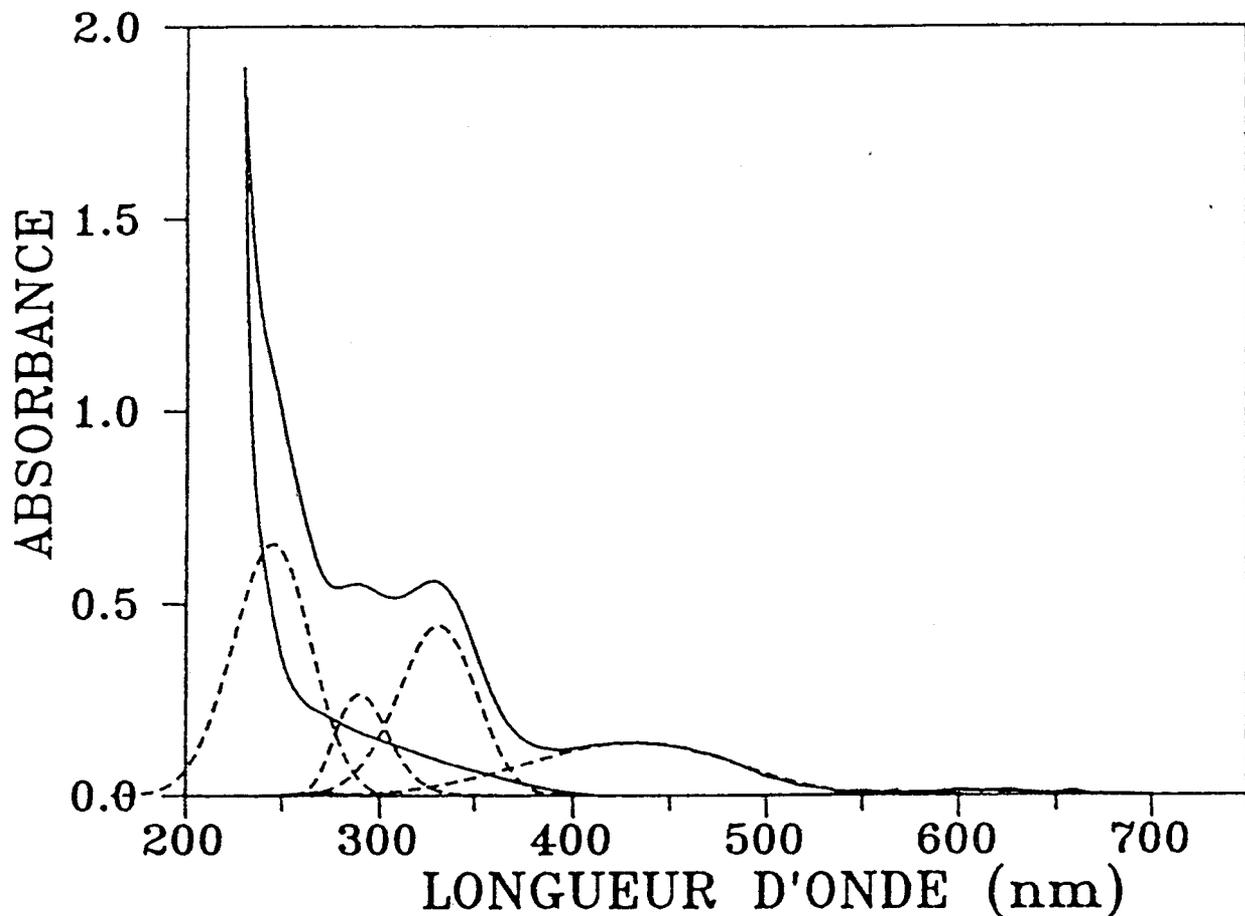


Fig. III.6 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $1,15 \times 10^{-3}$  M) à 225 K (chemin optique 0,5 mm). On représente :

- le spectre expérimental et la bande du solvant : trait continu
- les bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  : ---
- les bandes de  $\text{S}_3^-$  : - - -
- le résidu est présenté sur une échelle 12 fois plus expansée que celle du spectre.

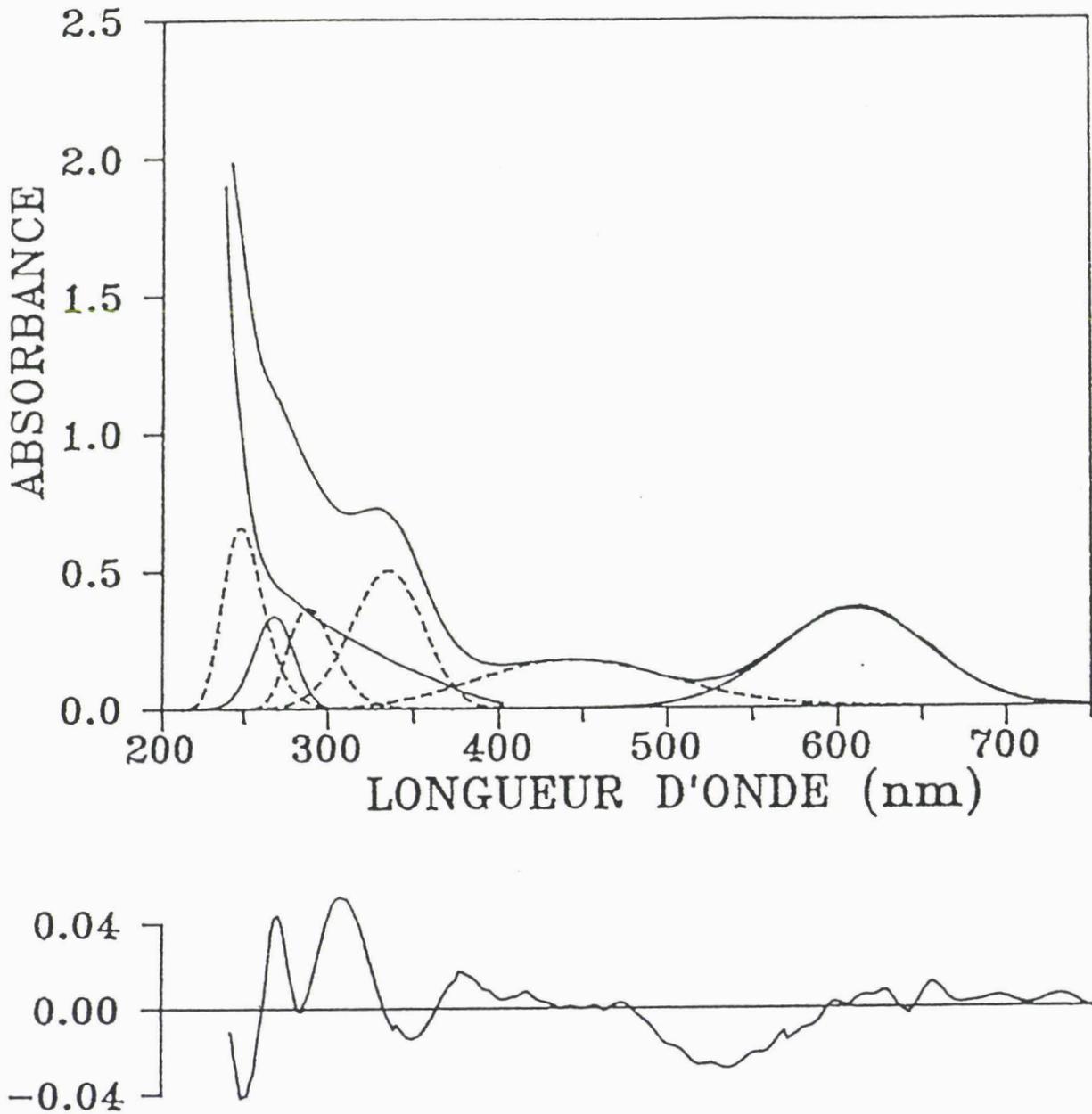


Fig. III.7 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $2,25 \times 10^{-3}$  M) à 275 K (chemin optique 0,5 mm). On représente :

- le spectre expérimental et la bande du solvant : trait continu
- les bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  : ---
- les bandes de  $\text{S}_3^-$  : - · -
- le résidu est présenté sur une échelle 8 fois plus expansée que celle du spectre.

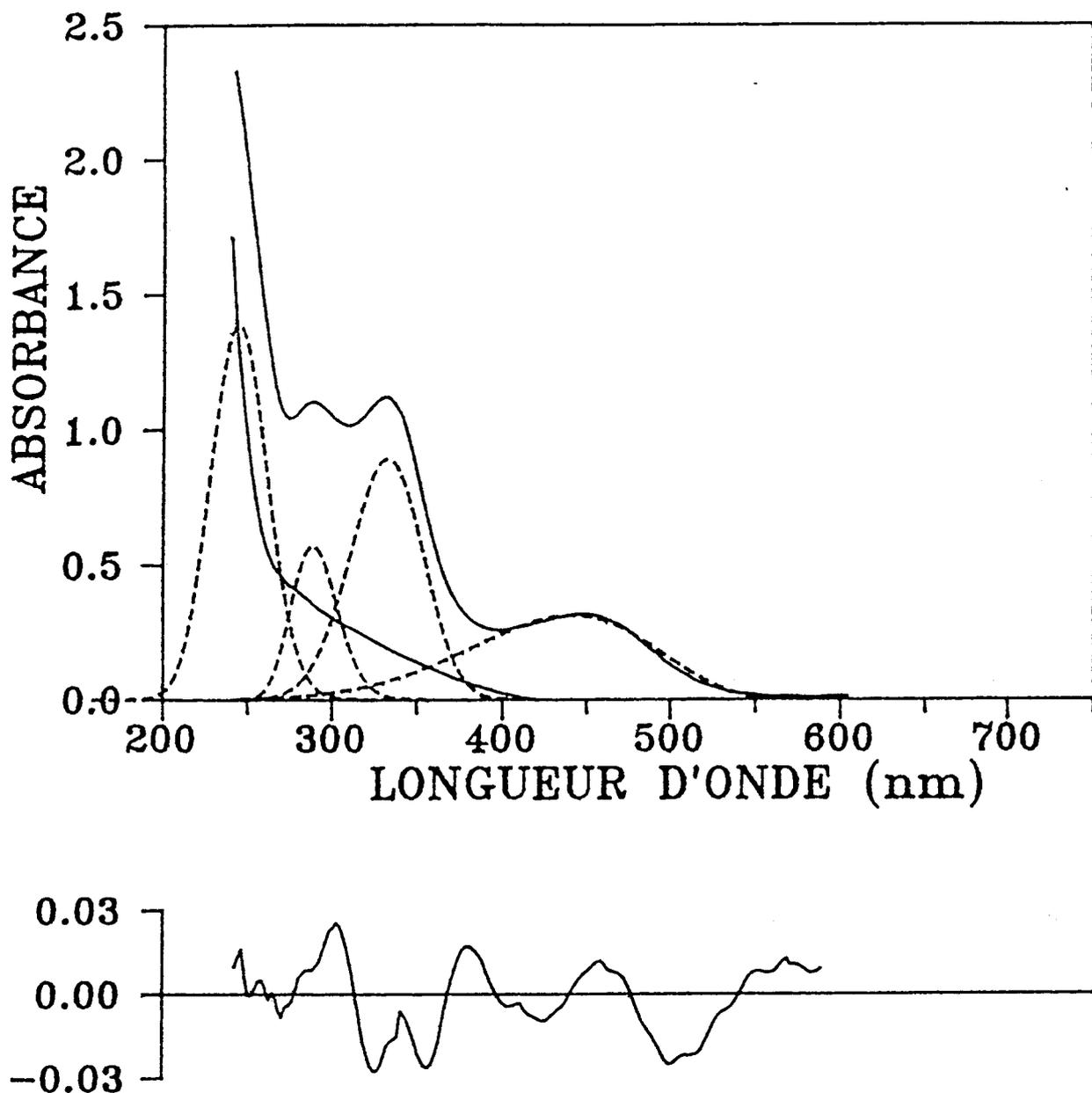


Fig. III.8 : Décomposition du spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $2,25 \times 10^{-3}$  M) à 215 K (chemin optique 0,5 mm). On représente :

- le spectre expérimental et la bande du solvant : trait continu
- les bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  :---
- le résidu est présenté sur une échelle 10 fois plus expansée que celle du spectre.

Tableau III.1

Paramètres des bandes obtenues après décomposition

Position nm	Position ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	Largeur ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	Asymétrie
610	$16,4 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,02$
440	$22,7 \pm 0,3$	$5 \pm 0,5$ ; $T \geq 260 \text{ K}$ $6 \pm 0,5$ ; $T < 260 \text{ K}$	$0,2 \pm 0,05$ $0,4 \pm 0,1$
330	$30,3 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,5$	$0,25 \pm 0,02$
288	$34,7 \pm 0,25$	$3,5 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,05$
268	$37,3 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,5$	$0,15 \pm 0,05$
244	$41 \pm 0,7$	$6 \pm 1$	$0,15 \pm 0,05$

## III.3.2. Attribution et calcul des coefficients d'extinction des bandes

III.3.2.1. Bandes de  $S_6^{2-}$ 

Pour les trois solutions considérées, on trace  $A(440)$ ,  $A(330)$ ,  $A(288)$  et  $A(244)$  en fonction de  $A(610)$  (Figs. III.9 à III.11). Les variations obtenues sont linéaires conformément à l'équation III.3. L'ordonnée à l'origine permet le calcul du coefficient d'extinction des bandes à 440, 330, 288 et 244 nm ; la pente des droites obtenues permet le calcul du coefficient d'extinction de la bande à 610 nm de  $S_3^-$ . Le tableau III.2 résume les résultats.

Tableau III.2

Coefficient d'extinction molaire des bandes de  $S_6^{2-}$  et de  $S_3^-$ 

	$C = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$		$C = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$C = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	
Position des bandes	$\epsilon(S_6^{2-})$	$\epsilon(610)$	$\epsilon(S_6^{2-})$	$\epsilon(610)$	$\epsilon(S_6^{2-})$	$\epsilon(610)$
440 nm	2205	4890	2230	3789	2400	4196
330 nm	6136	4568	7120	4059	6898	4297
288 nm	4190	5068	4590	4324	4401	4245
244 nm	9757	4767	9900	3600	9520	3870

Pour chaque solution, les valeurs des coefficients d'extinction molaire des bandes d'absorption de  $S_3^-$  à 610 nm et de  $S_6^{2-}$  à 440 nm sont proches des résultats déjà publiés dans la littérature et rappelés au début

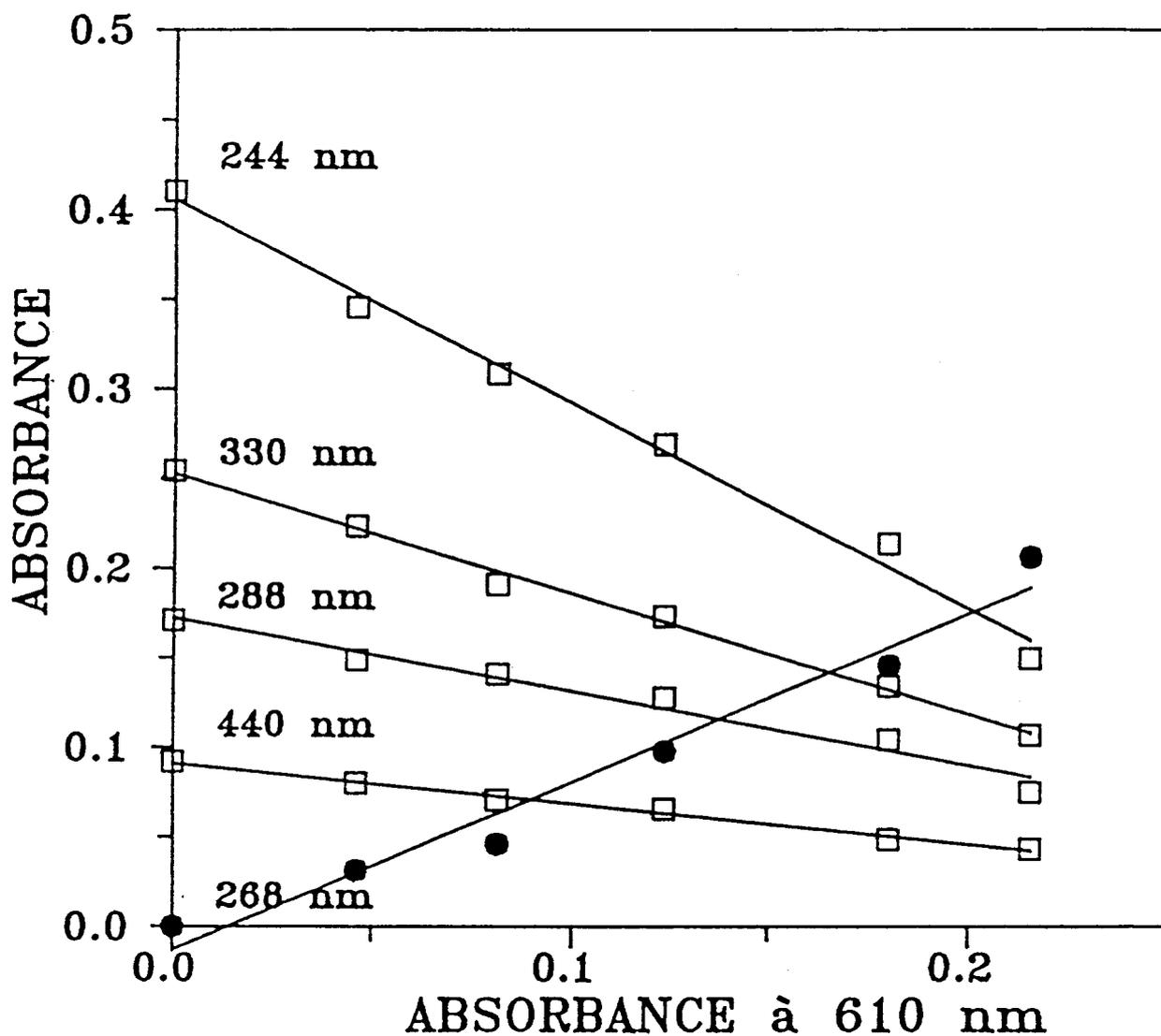


Fig. III.9 : Variation de l'absorbance des bandes de  $S_6^{2-}$  (□) et de la bande de  $S_3^-$  à 268 nm (●) en fonction de l'absorbance de la bande de  $S_3^-$  à 610 nm pour la solution  $Li_2S_6-NH_3$  ( $8,2 \times 10^{-4}$  M). Les valeurs d'absorbance sont corrigées de la densité du solvant pur et le chemin optique est de 0,5 mm.

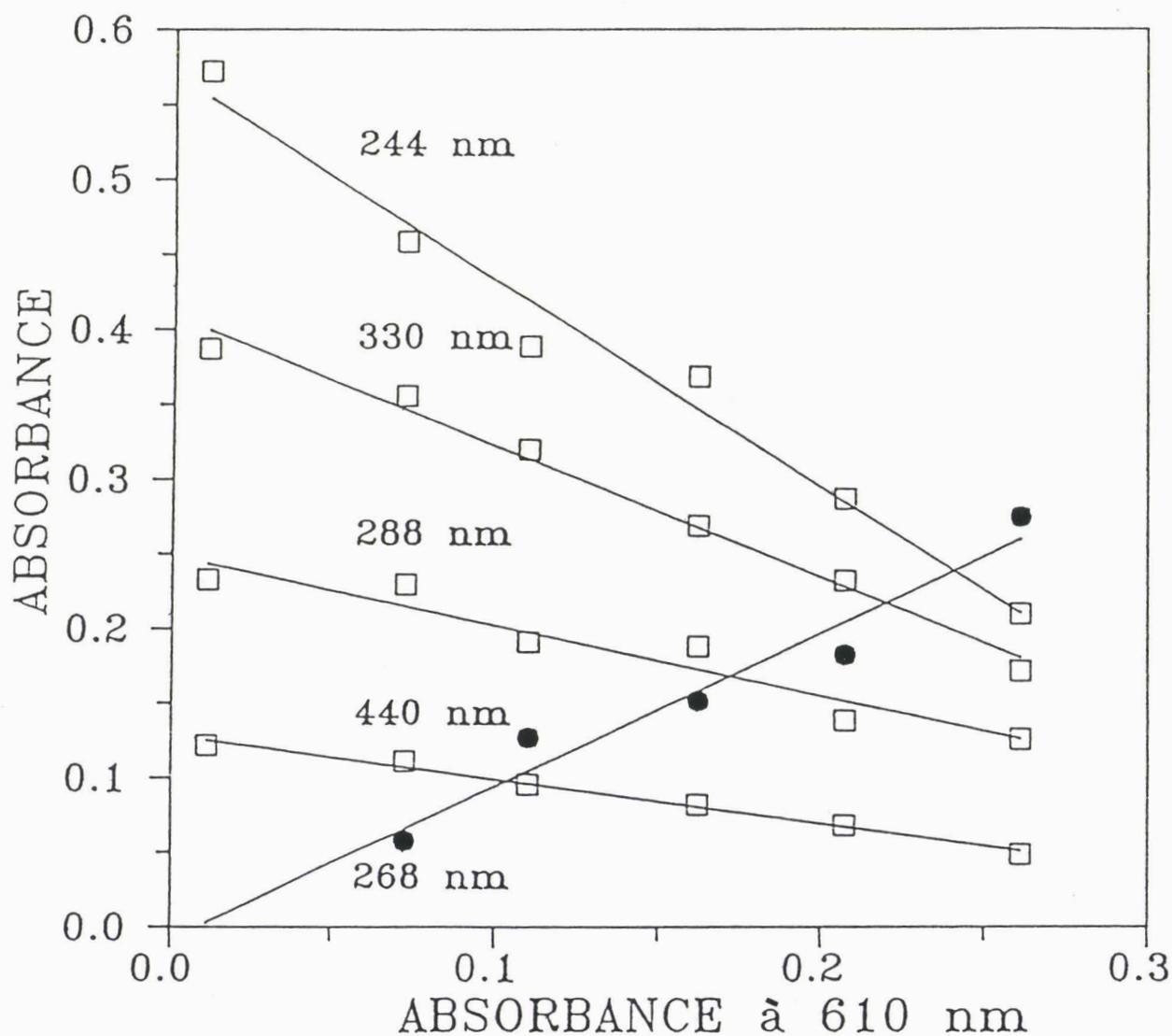
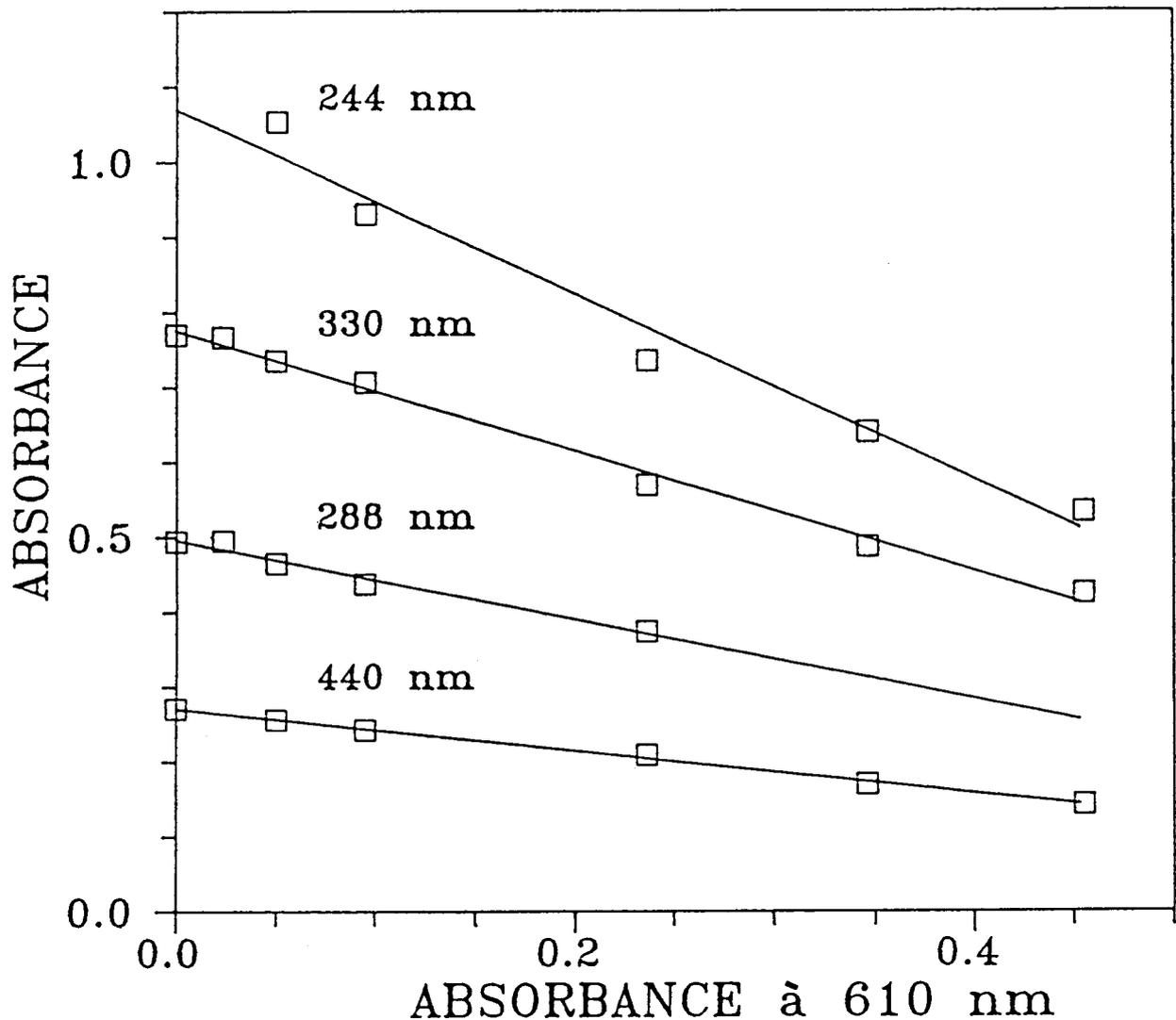


Fig. III.10 : Variation de l'absorbance des bandes de  $S_6^{2-}$  (□) et de la bande de  $S_3^-$  à 268 nm (●) en fonction de l'absorbance de la bande de  $S_3^-$  à 610 nm pour la solution  $Li_2S_6-NH_3$  ( $1,15 \times 10^{-3}$  M). Les valeurs d'absorbance sont corrigées de la densité du solvant pur et le chemin optique est de 0,5 mm.



**Fig. III.11 :** Variation de l'absorbance des bandes de  $S_6^{2-}$  ( $\square$ ) en fonction de la bande de  $S_3^-$  à 610 nm pour la solution  $Li_2S_6-NH_3$  ( $2,25 \times 10^{-3}$  M). Les valeurs d'absorbance sont corrigées de la densité du solvant pur et le chemin optique est de 0,5 mm. Pour les calculs de décomposition, l'absorbance à 268 nm a été calculée à chaque température par comparaison à l'absorbance mesurée à 610 nm.

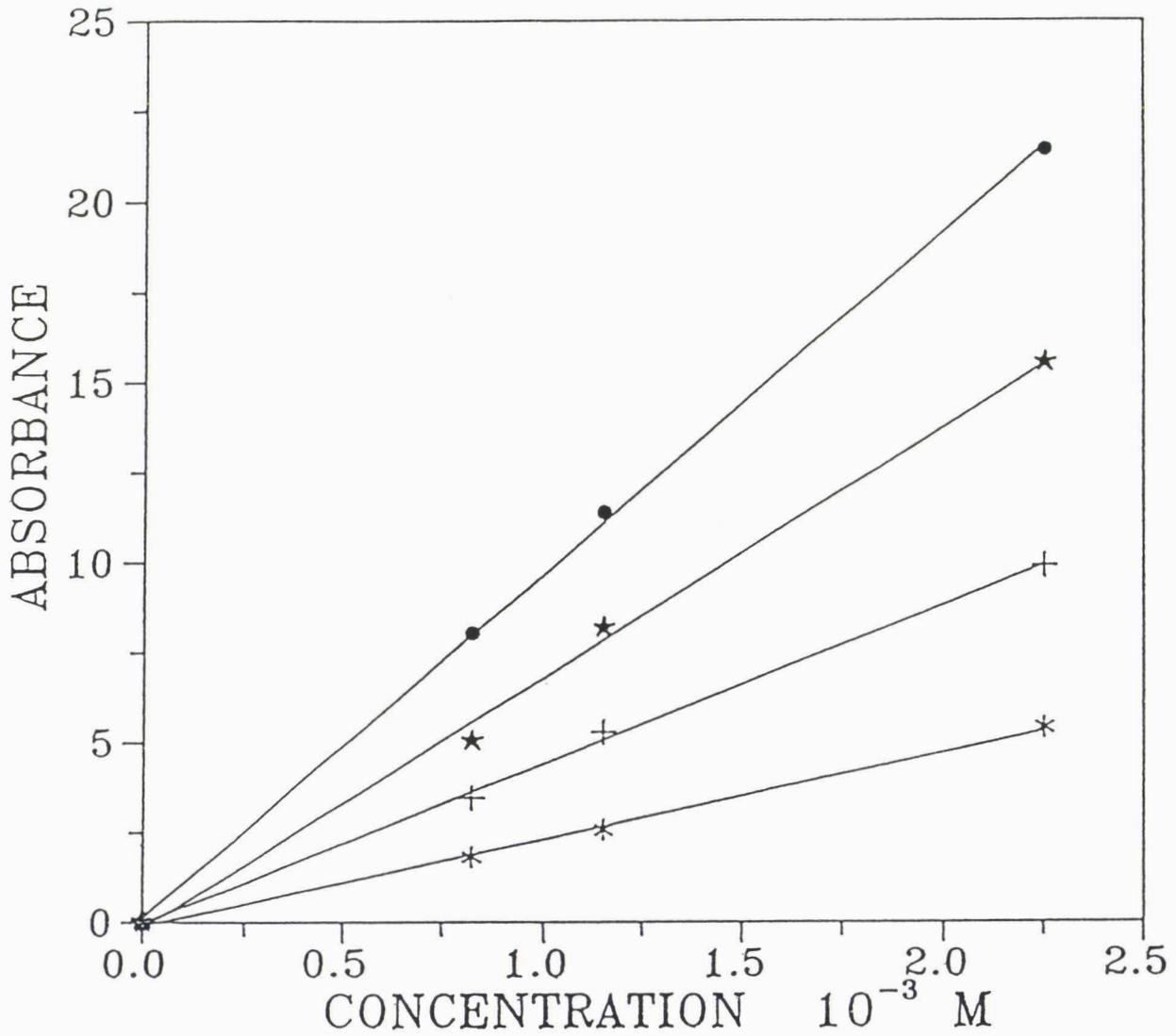


Fig. III.12 : Tracé de la loi de BEER-LAMBERT,  $A = \epsilon \ell C$ , pour les quatre bandes de  $S_6^{2-}$  à 200 K.

● bande à 244 nm

★ bande à 330 nm

+ bande à 288 nm

\* bande à 440 nm

Les absorbances sont normalisées à un chemin optique de 1 cm.

de ce chapitre. Les trois bandes à 330, 288 et 244 nm conduisent à une valeur  $\epsilon(610)$  proche de celle obtenue à partir de la bande à 440 nm. La cohérence de ces résultats permet d'affirmer que les bandes situées à 244, 288, 330 et 440 nm doivent être attribuées à  $S_6^{2-}$ . Sur la figure III.12, on observe que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée pour ces quatre bandes, et la pente de chaque droite permet de calculer le coefficient d'extinction molaire de chaque bande. On obtient :

$$\epsilon(440 \text{ nm}) = 2410 \pm 90 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(330 \text{ nm}) = 6960 \pm 280 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(288 \text{ nm}) = 4425 \pm 120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon(244 \text{ nm}) = 9520 \pm 160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

### III.3.2.2. Bandes de $S_3^-$

La variation de l'absorbance à 268 nm en fonction de l'absorbance à 610 nm (Figs. III.9, III.10) est linéaire et la droite passe près de l'origine. Ce résultat est satisfaisant compte tenu des difficultés de décomposition de cette région du spectre.

Les deux bandes sont donc dues à la même espèce  $S_3^-$  ; la pente de la droite est proche de 1 et ces deux bandes ont donc un coefficient d'extinction molaire très voisin.

La détermination du coefficient d'extinction molaire de la bande de  $S_3^-$  à 610 nm ne peut se faire simplement car  $S_3^-$  ne varie pas linéairement en fonction de  $C_0$  (Eq. III.6). Afin d'obtenir une estimation plus précise de  $\epsilon(610)$ , nous avons décomposé partiellement entre 800 et 400 nm des spectres de solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ce qui a permis de tracer les variations linéaires entre  $A(440)$  et  $A(610)$  et de calculer  $\epsilon(610)$  et  $\epsilon(440)$  en utilisant l'équation III.4. Le tableau III.3 résume ces résultats.

Tableau III.3.

Concentration $10^{-3}$ M	6,86	6,78	4,84	4,03	4	3,6	2,77	2,25
$\epsilon(610) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	4105	4200	4139	4427	4440	4556	4029	4196
$\epsilon(440) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	2546	2450	2313	2330	2550	2576	2383	2400

Finalemment :  $\epsilon(610) = 4300 \pm 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

On peut alors donner la valeur du coefficient d'extinction molaire de la bande de  $S_3^-$  dans l'UV :  $\epsilon(268 \text{ nm}) = 4000 \pm 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### III.4. CALCUL DE LA CONSTANCE D'EQUILIBRE ENTRE $S_6^{2-}$ ET $S_3^-$

#### III.4.1. Variation de l'absorbance à 610 nm en fonction de la température

En utilisant l'équation III.6, on peut exprimer l'absorbance de la bande de  $S_3^-$  à 610 nm en fonction de la constante d'équilibre  $K(T)$ , de la concentration  $C_0$  de la solution et du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon(610)$  par :

$$A(610) = \frac{\epsilon(610) K(T) \ell}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (\text{III.7})$$

Pour des solutions assez concentrées, on peut faire l'approximation :

$$\left( 1 + \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \simeq \left( \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ lorsque } 16 C_0 \gg K(T)$$

L'équation III.7 s'écrit alors simplement :

$$A(610) = \epsilon(610) \ell \{C_0 K(T)\}^{\frac{1}{2}} = \epsilon(610) \ell (C_0 K_0)^{\frac{1}{2}} \exp \left( - \frac{\Delta H}{2RT} \right)$$

Les variations de  $\ln A(610)$  en fonction de  $1/T$  doivent donc être linéaires avec une pente égale à  $(-\Delta H/2R)$ . La figure III.13 présente les variations obtenues pour différentes concentrations  $C_0$ . On constate que pour les solutions les plus diluées, les valeurs expérimentales s'écartent de la variation linéaire près de la température ambiante parce que l'approximation  $16 C_0 \gg K(T)$  perd alors de sa validité. En effet, on sait déjà (3) qu'à 290 K, la constante d'équilibre est comprise entre 4 et  $5 \times 10^{-3}$  M. A cette température, l'approximation mentionnée n'est donc valable que pour des solutions de concentration  $C_0 \gg 3 \times 10^{-4}$  M. A basse température, cette approximation est beaucoup plus facilement satisfaite parce que la constante d'équilibre décroît rapidement quand la température diminue.

La valeur de la constante d'équilibre déterminée à partir des différentes solutions a été trouvée égale à  $4,4 \times 10^{-3}$  M à 290 K. La détermination de la pente conduit à une valeur de  $\Delta H/R$  égale à

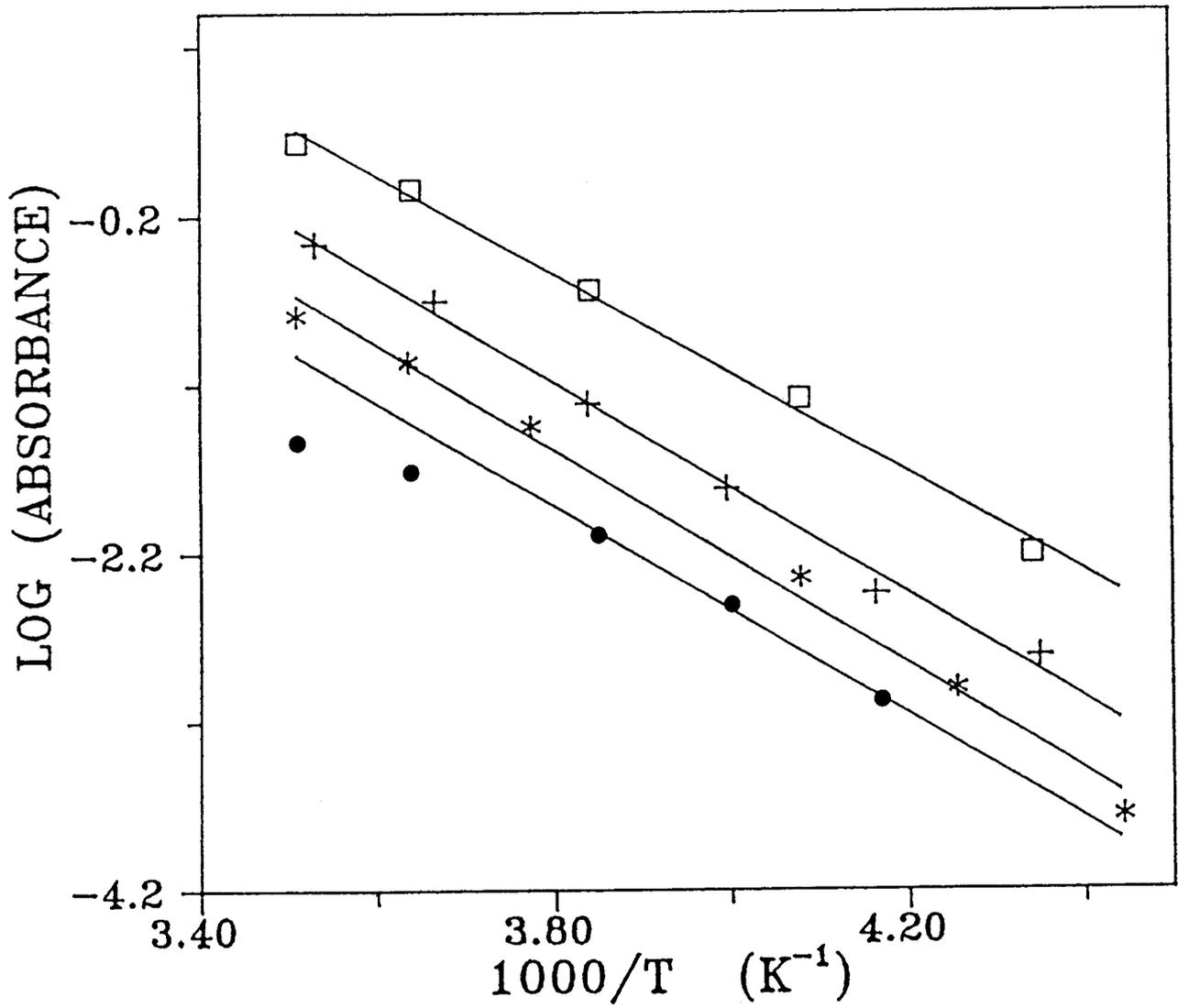


Fig. III.13 : Log de l'absorbance à 610 nm en fonction de  $1/T$  pour les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  :  $10^{-2}$  M ( $\square$ ),  $4 \times 10^{-3}$  M ( $+$ ),  $2,25 \times 10^{-3}$  M ( $*$ ),  $8,2 \times 10^{-4}$  M ( $\bullet$ ).  
La pente des droites est égale à  $\left(-\frac{\Delta H}{2R}\right)$ .

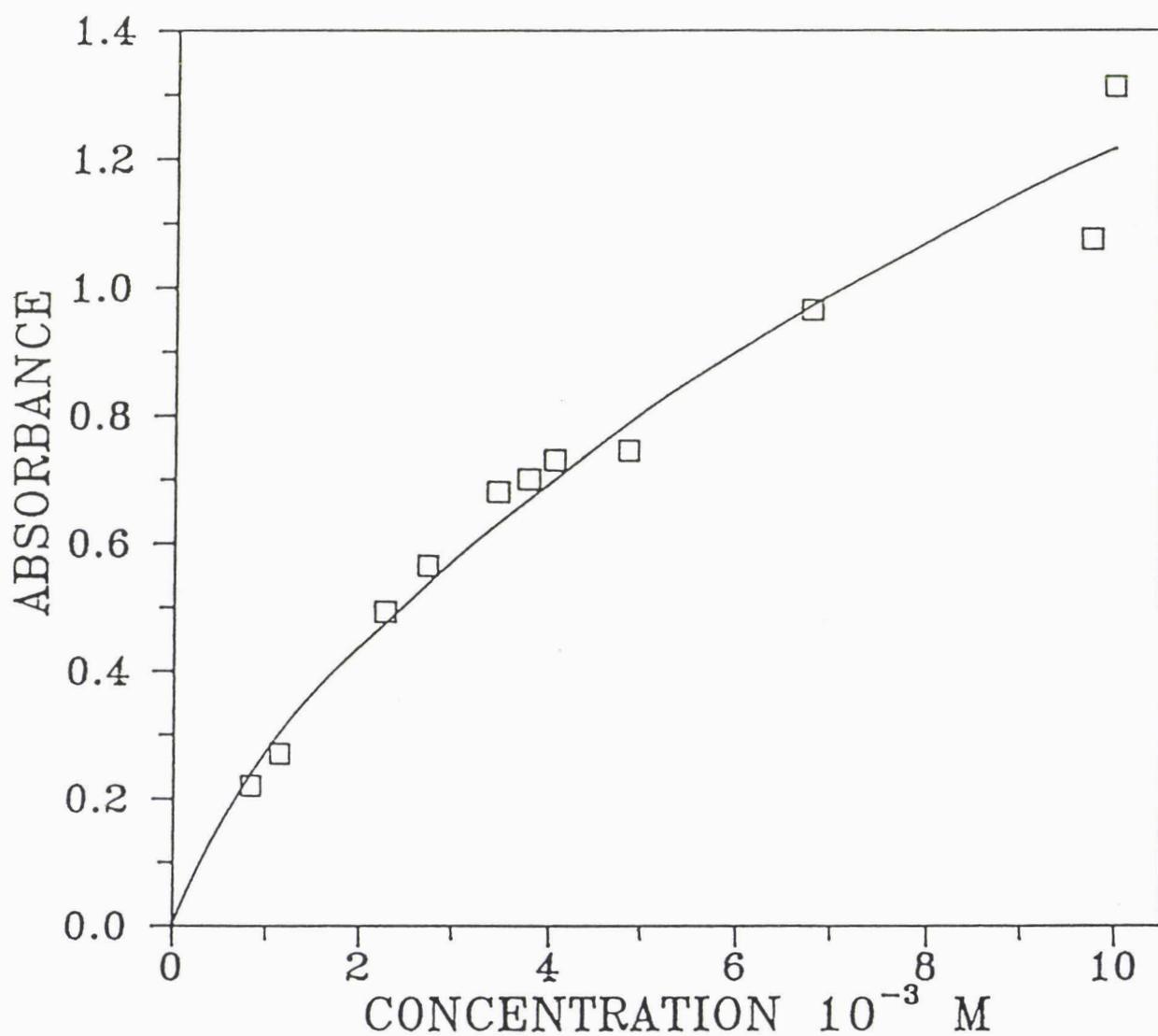


Fig. III.14 : Variation de l'absorbance à 610 nm en fonction de la concentration  $C_0$  de la solution à 290 K.  
 Les points expérimentaux correspondent à un chemin optique de 0,5 mm.  
 La courbe théorique (trait continu) est issue de l'équation III.7 avec  $\varepsilon = 4300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $K(290) = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\ell = 0,05 \text{ cm}$ .

$5900 \pm 200 \text{ K}^{-1}$ , c'est-à-dire à une énergie d'activation  $\Delta H$  égale à  $49,1 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cette énergie d'activation avait été trouvée égale à  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  par DUBOIS et al. (3) dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ , et à  $47,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  par SEEL et al (6) dans le DMF.

#### III.4.2. Variation de A(610) en fonction de $C_0$

Le paragraphe ci-dessus a montré que A(610) varie en fonction de la température suivant l'équation III.7. Nous vérifions maintenant que A(610) varie aussi avec la concentration suivant cette équation. Sur la figure III.14, nous avons porté les valeurs obtenues pour A(610), à 290 K, pour les différentes concentrations étudiées. Sur cette figure, nous avons tracé la courbe correspondant à l'équation III.7, pour un chemin optique  $\ell$  égal à 0,05 cm, en utilisant pour la constante d'équilibre et le coefficient d'extinction molaire les résultats obtenus dans les paragraphes précédents, c'est-à-dire  $\varepsilon(610) = 4300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $K(290) = 4.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ . On constate qu'un excellent accord existe entre la courbe théorique et les résultats expérimentaux.

#### III.5. CONCLUSION

Nous avons montré que les spectres de solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  se décomposent en 6 bandes dans le domaine spectral compris entre 800 et 230 nm ; 4 bandes sont dues à  $\text{S}_6^{2-}$  et 2 à  $\text{S}_3^-$ . Jusqu'à présent  $\text{S}_6^{2-}$  et  $\text{S}_3^-$  n'étaient caractérisés en solution que par une bande située à 440 nm et à 610 nm respectivement.  $\text{S}_6^{2-}$  absorbe donc aussi à 330, 288, 244 nm et  $\text{S}_3^-$  à 268 nm. L'existence d'une seconde bande d'absorption de  $\text{S}_3^-$  à 268 nm est compatible avec l'étude de CHIVERS et DRUMMOND (7) des solutions de polysulfures de sodium dans l'HMPA. Leurs spectres présentent deux bandes intenses : une à 610 nm qu'ils attribuent à  $\text{S}_3^-$  et une à 277 nm qu'ils n'attribuent pas, et une très faible à 450 nm. La bande intense à 610 nm indique que le polysulfure en solution est sous la forme de  $\text{S}_3^-$  ; la bande à 277 nm d'intensité comparable à la bande à 610 nm ne peut être due qu'à  $\text{S}_3^-$ . D'autre part, des calculs effectués par COTTON (9) sur la structure électronique de l'espèce  $\text{S}_3^-$  conduisent à l'existence de deux bandes à 772 et 440 nm pour cette espèce.

Les résultats de la décomposition montrent que le spectre peut

s'interpréter uniquement avec les deux espèces  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  et confirment donc que  $S_6^{2-}$  n'est pas dismuté en milieu lithium.

Une détermination précise de la constante d'équilibre a pu être réalisée ; elle confirme les résultats de DUBOIS (3).

L'ensemble de ces résultats est indispensable pour l'étude des autres types de solutions. En effet, dans toutes les solutions où les espèces  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$  sont présentes, on soustraira leurs bandes d'absorption suivant les caractéristiques déterminées dans ce chapitre.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 26, 1897, 1987.
2. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
3. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
4. T. FUJINAGA, T. KUWAMOTO, S. OKAZAKI, M. HOJO  
Bull. Chem. Soc. Jpn, 53, 2851, 1980.
5. R. MARTIN, W. DOUB, J. ROBERTS, D.T. SAWYER  
Inorg. Chem., 12, 1921, 1973.
6. F. SEEL, H.J. GUTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI  
Pure Appl. Chem., 45, 49, 1977.
7. T. CHIVERS, I. DRUMMOND  
Inorg. Chem., 11, 2525, 1972.
8. J. PARIS, V. PLICHON  
Electrochim. Acta, 26, 1823, 1981.
9. F.A. COTTON, J.B. HARMON, R.M. HEDGES  
J. Am. Chem. Soc., 98, 1417, 1976.



## CHAPITRE IV

ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS S-NH<sub>3</sub>  
ET DES SOLUTIONS S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>

## IV.1. INTRODUCTION

IV.2. ESTIMATION DU NOMBRE DE BANDES DANS LES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS S-NH<sub>3</sub> ET S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>IV.3. DECOMPOSITION DES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS S-NH<sub>3</sub> ET S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>IV.3.1. Détermination de l'absorbance de S<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>6</sub><sup>2-</sup> et S<sub>4</sub>N<sup>-</sup>.

IV.3.2. Décomposition des spectres des solutions concentrées.

IV.3.3. Etude du spectre d'absorption des solutions S-NH<sub>3</sub> diluées.IV.3.4. Etude du spectre d'absorption des solutions S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>.

## IV.4. ETUDE DE LA DISMUTATION DU SOUFRE DANS L'AMMONIAC

IV.4.1. Proportion des différentes espèces en solution à l'équilibre.

IV.4.2. Recherche du spectre Raman de S<sub>am</sub>.

IV.4.3. Discussion.

## IV.5. CONCLUSION



#### IV.1. INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre une étude quantitative détaillée des spectres d'absorption des solutions de soufre et d'heptasulfurimide dans l'ammoniac ( $S-NH_3$  et  $S_7NH-NH_3$ ). Cette étude va fournir une caractérisation plus complète des espèces présentes dans ces solutions, ainsi que leur concentration relative. Les études antérieures ont montré l'existence des espèces chimiques suivantes dans les solutions de soufre dans l'ammoniac :  $S_4N^-$  et  $S_3N^-$  qui sont deux formes oxydées du soufre ;  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  qui sont deux formes réduites du soufre (au même degré de réduction) ; et une espèce contenant du soufre au degré d'oxydation zéro et que nous noterons  $S_{am}$  dans la plus grande partie de ce chapitre.

DUBOIS (1) a étudié le spectre d'absorption des solutions  $S-NH_3$  en fonction de la concentration et de la température. Il attribue la bande la plus intense de la région visible située à environ 580 nm à la somme des contributions de  $S_4N^-$  (580 nm) et de  $S_3^-$  (610 nm). Il observe que l'autre bande de la région visible, située vers 460 nm pour les solutions les plus diluées, se déplace progressivement vers 420 nm pour les solutions plus concentrées. DUBOIS fait l'hypothèse que cette bande résulte des contributions de  $S_3N^-$  et de  $S_6^{2-}$ . Dans la région UV, la bande située vers 300 nm était attribuée à  $S_{am}$  parce qu'elle disparaît quand on ajoute un amidure alcalin en solution, ce qui augmente la dismutation de cette espèce et provoque sa disparition progressive.

Les spectres d'absorption que nous avons obtenus (Fig. IV.1) confirment ceux de DUBOIS (1). Ils sont plus complets dans l'UV car nous utilisons un spectrophotomètre plus performant. Sur la figure IV.1, trois spectres relatifs aux solutions  $S-NH_3$  montrent une influence importante de la concentration et de la température. Nous interpréterons cette figure au paragraphe suivant. Les spectres de la figure IV.2, entre 350 et 550 nm, à 250 K, pour 4 concentrations différentes mettent en évidence le déplacement de la bande la moins intense de la région visible. Nous montrerons dans ce chapitre que trois espèces ( $S_3N^-$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_{am}$ ) qui absorbent à 462, 440 et 420 nm respectivement, contribuent à cette bande. La position du maximum apparent dépend de la proportion de ces trois espèces, et cette proportion dépend de la concentration de la solution.

SEELERT (2) a également étudié les spectres d'absorption de ces solutions, mais en associant une détection spectrophotométrique à une technique de chromatographie HPLC. Cette méthode lui permet de séparer les espèces et d'observer les différentes bandes situées entre 800 et 250 nm

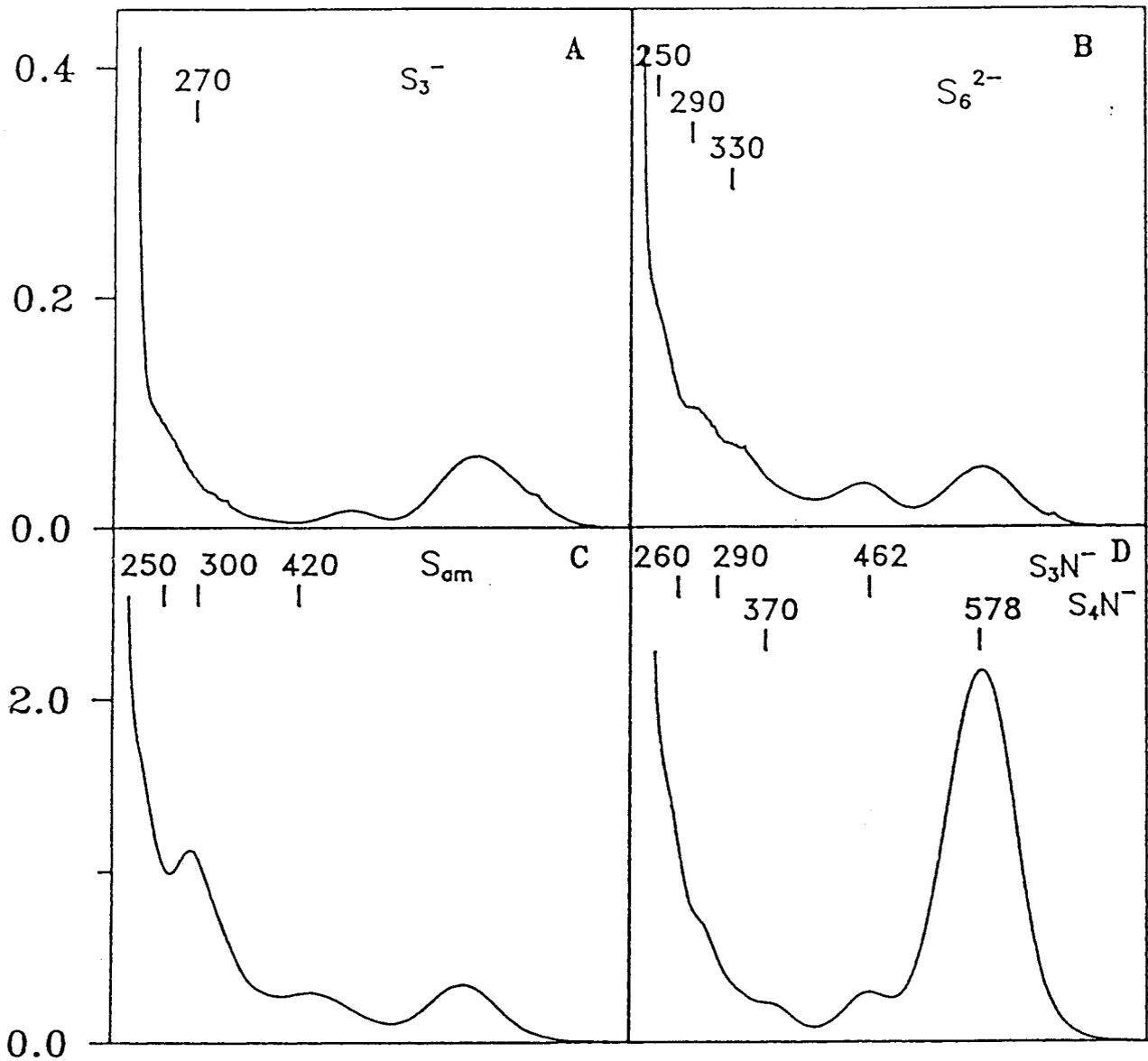
qui doivent être associées à une espèce donnée. Il observe ainsi que  $S_4N^-$  possède, en plus de la bande intense à 580 nm, au moins deux bandes peu intenses situées vers 380 nm et vers 250 nm. Il trouve que  $S_3N^-$  absorbe à 462, 290 et 260 nm, et  $S_{am}$  à 300 et 420 nm. La technique de SEELERT semble inadaptée à une séparation chromatographique satisfaisante des formes réduites du soufre, car il ne met pas en évidence le polysulfure  $S_6^{2-}$  dans les différentes solutions étudiées. Il caractérise cependant la présence de  $S_3^-$  dans les solutions S-NH<sub>3</sub> par trois bandes situées à 610, 330 et 270 nm. La décomposition des spectres d'absorption des solutions Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-NH<sub>3</sub> (Chap. III) nous montre que la bande située à 330 nm n'est pas attribuable à  $S_3^-$  mais à  $S_6^{2-}$ . Pour les autres espèces, la méthode de SEELERT apporte des informations utiles sur les différentes bandes d'absorption appartenant à une espèce donnée.

Parallèlement à l'étude des solutions S-NH<sub>3</sub>, nous avons effectué celle des solutions S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>. DUBOIS (3) a déjà obtenu le spectre d'absorption de ces solutions, et après une étude qualitative de ces spectres, il a conclu que l'ion  $S_7N^-$  est complètement dismuté dans l'ammoniac pour donner essentiellement  $S_4N^-$  et l'espèce  $S_{am}$ . Nous avons voulu examiner si une étude quantitative des spectres conduisait à la même caractérisation de  $S_{am}$  dans les deux types de solution. Les résultats que nous présentons dans ce chapitre indiquent que c'est bien le cas.

Avant de présenter la décomposition des spectres d'absorption, nous allons d'abord essayer de déterminer le nombre de bandes présentes sur ces spectres.

#### IV.2. ESTIMATION DU NOMBRE DE BANDES DANS LES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS S-NH<sub>3</sub> ET S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>

Pour commencer la décomposition d'un spectre, il est nécessaire d'estimer le nombre de bandes présentes sur ce spectre. Nous effectuons ici cette estimation en analysant qualitativement les spectres que nous avons obtenus et en tenant compte des résultats de DUBOIS et SEELERT. La figure IV.1 présente le spectre d'une solution S-NH<sub>3</sub> ( $1,4 \times 10^{-4}$  M) à 280 K (spectre a) et à 200 K (spectre b), ainsi que le spectre d'une solution S-NH<sub>3</sub> plus concentrée ( $9 \times 10^{-2}$  M) à 280 K (spectre c), et finalement le spectre d'une solution S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub> ( $3 \times 10^{-4}$  M) à 286 K (spectre d). La bande intense de la région visible, due à  $S_4N^-$  (578 nm) et à  $S_3^-$  (610 nm) a un



**Fig. IV.1 :** Spectres d'absorption de solutions de soufre et d'heptasulfuramide dans l'ammoniac entre 220 et 750 nm :

A : Solution S-NH<sub>3</sub>, C<sub>0</sub> = 1,4 × 10<sup>-4</sup> M, à 280 K ;  
Chemin optique : 5 mm.

B : Solution S-NH<sub>3</sub>, C<sub>0</sub> = 1,4 × 10<sup>-4</sup> M, à 200 K ;  
Chemin optique : 5 mm.

C : Solution S-NH<sub>3</sub>, C<sub>0</sub> = 0,09 M, à 280 K ;  
Chemin optique : 0,1 mm.

D : Solution S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>, C<sub>0</sub> = 3 × 10<sup>-4</sup> M, à 286 K ;  
Chemin optique : 5 mm.

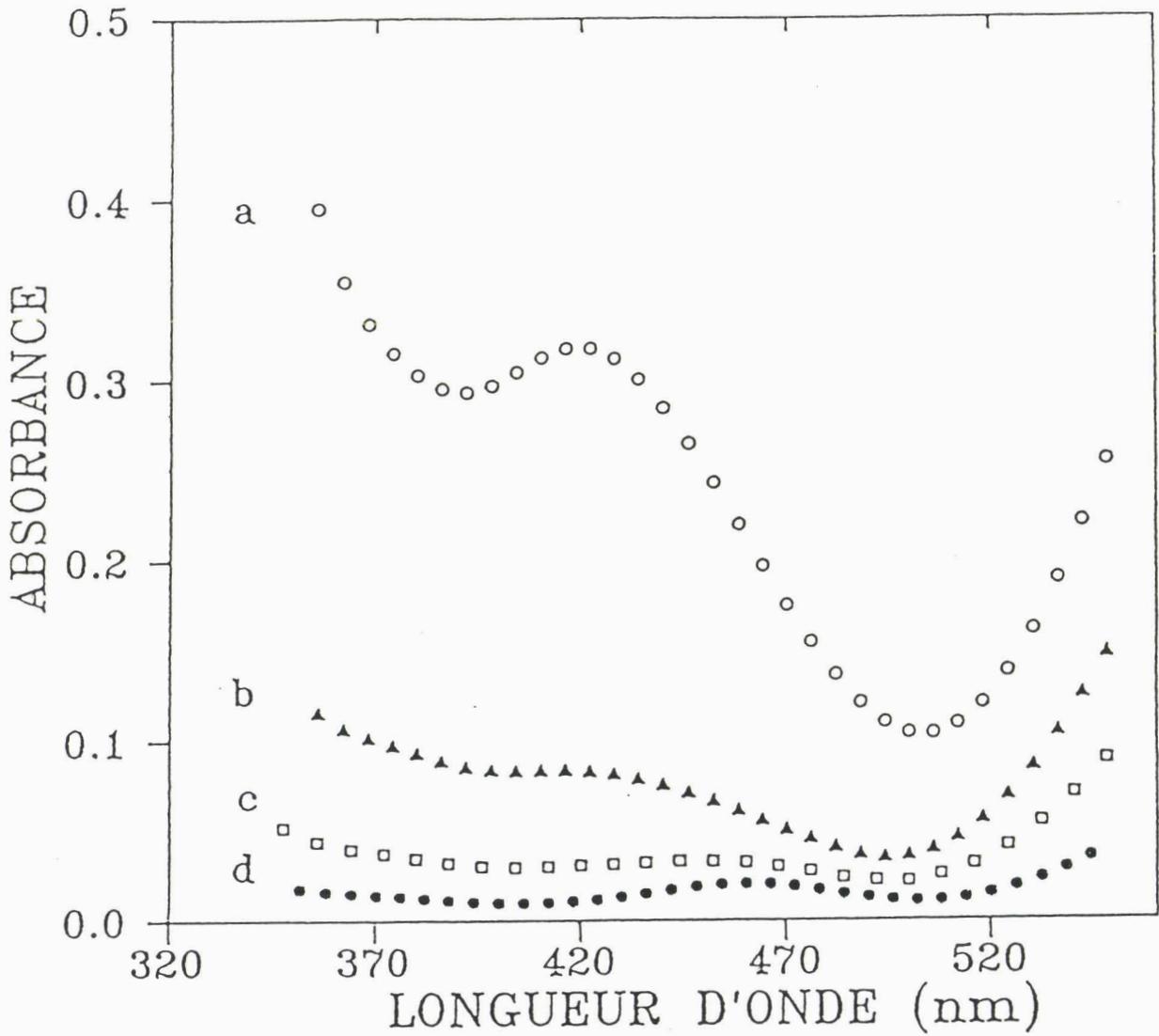


Fig. IV.2 : Spectre d'absorption entre 350 et 550 nm, à 250 K, pour 4 solutions S-NH<sub>3</sub> de concentration C<sub>0</sub> différente :

- a : C<sub>0</sub> = 9 x 10<sup>-2</sup> M.
- b : C<sub>0</sub> = 7,2 x 10<sup>-3</sup> M.
- c : C<sub>0</sub> = 9,7 x 10<sup>-4</sup> M.
- d : C<sub>0</sub> = 1,4 x 10<sup>-4</sup> M.

maximum dont la position dépend de la proportion des deux espèces. Sur le spectre (a), obtenu pour une solution très diluée à la température ambiante, le maximum est situé à 593 nm parce que la concentration relative de  $S_3^-$  est élevée ; ce dernier point est confirmé par la présence d'un épaulement vers 270 nm, attribuable aussi à  $S_3^-$ , conformément à nos résultats du chapitre III. Le spectre (b) a aussi été obtenu avec la même solution très diluée, mais à 200 K. A cette température,  $S_3^-$  est complètement dimerisé en  $S_6^{2-}$ . La bande intense de la région visible est alors due uniquement à  $S_4N^-$ , et sur le spectre (b) elle est bien située à 578 nm ; dans la région UV, on observe trois épaulements à 330, 290 et 250 nm qui sont attribuables à  $S_6^{2-}$  (Chap. III). Le spectre (c) est relatif à une solution assez concentrée ( $9 \times 10^{-2}$  M) dans laquelle la concentration relative de  $S_{am}$  est importante (1) ; on observe sur ce spectre deux bandes à 300 et 420 nm, et un épaulement vers 250 nm. Les observations de SEELERT (2) nous conduisent à les attribuer à  $S_{am}$ . Le spectre (d) a été obtenu pour une solution  $S_7NH-NH_3$  ; on y observe dans la région visible la bande intense de  $S_4N^-$  à 578 nm et une autre bande située à 462 nm, attribuée à  $S_3N^-$  par DUBOIS (3) ; les résultats de SEELERT (2) conduisent donc à attribuer à  $S_3N^-$  les épaulements observés à 290 et 260 nm, et à  $S_4N^-$  celui qui est observé à 370 nm.

Pour confirmer l'attribution des bandes de  $S_4N^-$ ,  $S_3N^-$  et  $S_{am}$ , nous avons éclairé en lumière blanche, à la température ambiante, une solution  $S_7NH-NH_3$ . Il a en effet été montré (2,4) que  $S_4N^-$  est une espèce photosensible dans les solutions  $S-NH_3$  et  $S_7NH-NH_3$ . Cette photosensibilité, provoquée par la rupture d'une liaison S-S, conduit à l'augmentation de la concentration de  $S_3N^-$  et de  $S_{am}$ . La figure IV.3 donne la différence du spectre après éclairissement et du spectre avant éclairissement. On constate que l'éclairissement provoque la diminution de l'absorbance à 578 et 370 nm et une augmentation à 460, 410, 295 et 260 nm, c'est-à-dire une diminution de la concentration de  $S_4N^-$  et une augmentation de la concentration de  $S_3N^-$  (460 et 260 nm) et de  $S_{am}$  (410 nm). L'augmentation de l'absorbance vers 295 nm est attribuable à l'augmentation de la concentration de  $S_3N^-$  et de  $S_{am}$ . Les résultats de cette expérience de photosensibilité confirment l'attribution des bandes de  $S_4N^-$ ,  $S_3N^-$  et  $S_{am}$ .

En tenant compte des résultats de DUBOIS et de SEELERT et de nos résultats relatifs à  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$ , les bandes et épaulements observables dans les solutions  $S-NH_3$ , dans différentes conditions de concentration et de température, peuvent donc être attribuées à l'une des espèces suivantes :

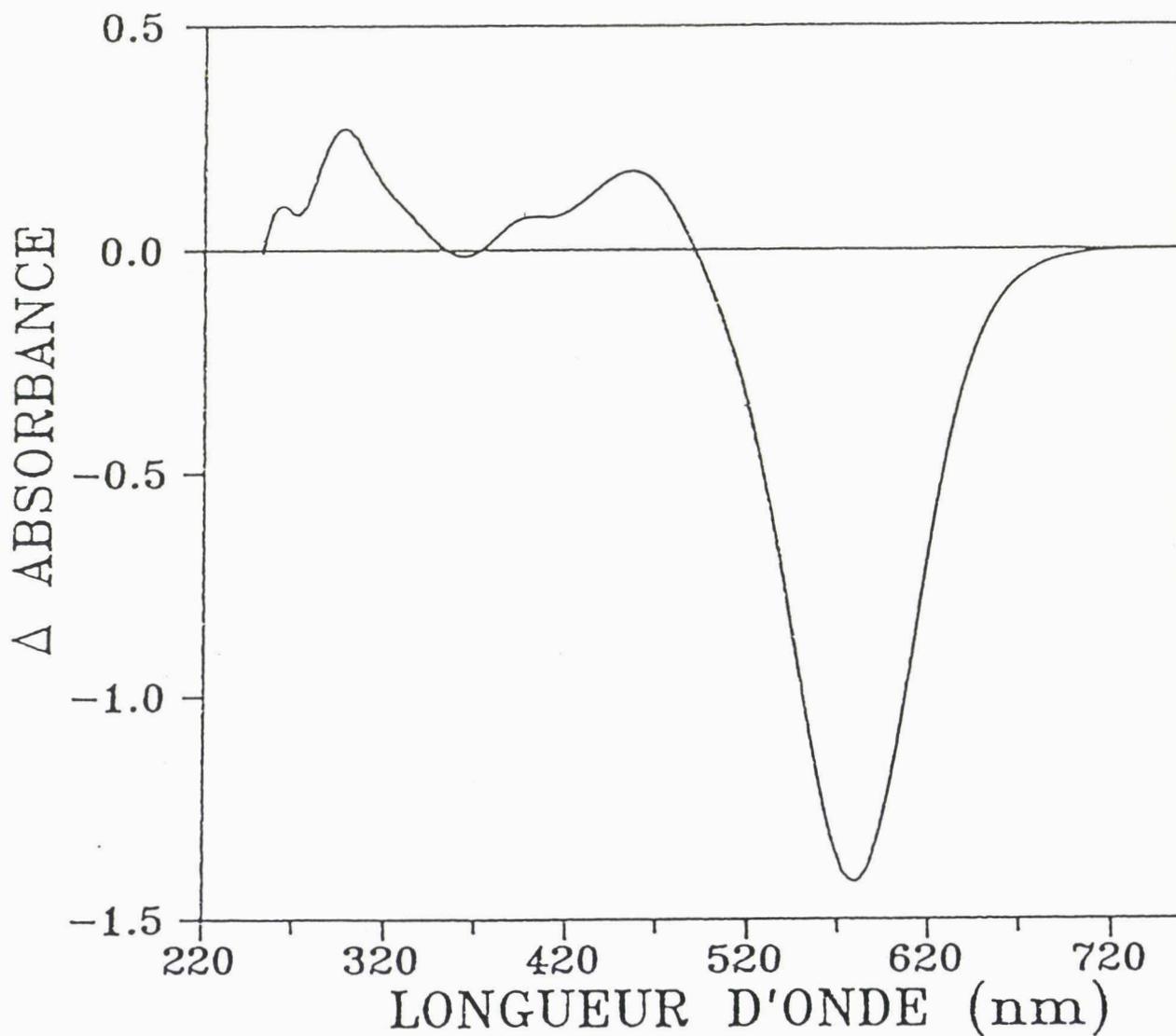


Fig. IV.3 : Différence entre les spectres d'absorption d'une solution  $S_7NH-NH_3$ ,  $C_0 = 3 \times 10^{-4}$  M à 290 K, après et avant éclairage en lumière blanche. La durée de l'éclairage est de 5 minutes et le spectre est enregistré aussitôt après l'arrêt de l'éclairage.

$S_3^-$ ,  $S_6^{2-}$ ,  $S_4N^-$ ,  $S_3N^-$  et  $S_{am}$ . Il n'y a pas d'indication de la présence d'une bande qui serait attribuable à une autre espèce. Le spectre d'absorption des solutions S-NH<sub>3</sub> se compose donc, au maximum, de 14 bandes attribuables aux espèces suivantes :

- . 2 bandes de  $S_3^-$  : 610 et 268 nm ;
- . 4 bandes de  $S_6^{2-}$  : 440, 330, 288 et 244 nm ;
- . 3 bandes de  $S_3N^-$  : 462, 290 et 260 nm ;
- . 2 bandes de  $S_4N^-$  : 578 et 370 nm ;
- . 3 bandes de  $S_{am}$  : 420, 300 et 250 nm.

Le spectre d'absorption comprend aussi le front de montée de la bande du solvant situé vers 225 nm. En tenant compte des analyses qualitatives développées ci-dessus, nous allons maintenant procéder à la décomposition des spectres d'absorption.

#### IV.3. DECOMPOSITION DES SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS S-NH<sub>3</sub> ET S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>

La décomposition complète de ces spectres est très complexe à cause du nombre élevé de bandes, de la proximité de certaines (il y a 9 bandes entre 250 et 400 nm), et parce que sur les spectres expérimentaux il n'y a que 4 ou 5 bandes assez apparentes. Pour résoudre ce problème, nous avons dû d'abord étudier les solutions assez concentrées pour que la concentration de  $S_3N^-$  soit négligeable ; pour ces solutions nous avons d'abord décomposé la région comprise entre 400 et 800 nm, ce qui nous permet de déterminer la concentration de  $S_3^-$ ,  $S_4N^-$  et  $S_6^{2-}$ . La décomposition de la région comprise entre 250 et 400 nm permet alors d'étudier les contributions de  $S_{am}$ . La caractérisation de ces différentes espèces effectuée sur des solutions assez concentrées nous a permis d'étudier ensuite les solutions S-NH<sub>3</sub> diluées et les solutions S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>.

Rappelons ici (Chap. II) que la prise en compte de la contribution du solvant s'effectue de manière empirique pour les solutions S-NH<sub>3</sub> : on considère que l'absorbance aux plus courtes longueurs d'onde est due au solvant et on déplace le front de montée du solvant pur pour le superposer au spectre mesuré aux plus courtes longueurs d'onde. On peut alors soustraire la contribution du solvant.

#### IV.3.1. Détermination de l'absorbance de $S_3^-$ , $S_6^{2-}$ et $S_4N^-$

Pour déterminer la contribution de ces espèces, nous avons décomposé les spectres des solutions entre 800 et 400 nm. Nous imposons la présence d'une bande à 610 nm ( $S_3^-$ ) et à 578 nm ( $S_4N^-$ ), mais en ne fixant que le paramètre position, sans fixer les paramètres largeur, asymétrie et absorbance. La décomposition montre la présence d'une troisième bande située entre 420 et 460 nm suivant la concentration des solutions étudiées ; cette bande n'est cependant pas prise en considération à ce stade et le spectre pour les longueurs d'onde inférieures à 500 nm sera analysé à nouveau. Le premier stade de la décomposition a pour but de caractériser  $S_4N^-$  et  $S_3^-$ . La concentration de ces espèces est obtenue en utilisant leur coefficient d'extinction.

Le coefficient d'extinction de  $S_4N^-$  à 578 nm a été déterminé par CHIVERS et al. (5) dans l'acétonitrile, et trouvé égal à  $16000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur a été confirmée par des expériences de PRESTEL (6) et SEELERT (2) qui ont étudié un composé de  $S_4N^-$  ( $PPN^+ S_4N^-$ ) dans l'ammoniac. Nous avons montré au chapitre III que le coefficient d'extinction de  $S_3^-$  à 610 nm est égal à  $4300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons vu au chapitre III, par l'étude des solutions  $Li_2S_6-NH_3$ , que l'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  dépend fortement de la température, que la concentration (et donc l'absorbance) de  $S_3^-$  est nulle à 200 K et qu'elle augmente avec la température. L'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  est également présent dans les solutions  $S-NH_3$  et il doit présenter les mêmes caractéristiques. Nous l'avons vérifié en étudiant, en fonction de la température, les variations de l'absorbance à 610 nm, due à  $S_3^-$ , après décomposition des bandes. Nous avons vu, au chapitre III, que la quantité  $A(610)$  est donnée par l'expression :

$$A(610) = \frac{1}{4} \varepsilon(610) \ell K(T) \left\{ \left( 1 + \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

avec :  $\varepsilon(610) = 4300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$K(T) = K_0 \exp - \left( \frac{\Delta H}{RT} \right) ; K(290) = 4,4 \times 10^{-3} \text{ M} ; \frac{\Delta H}{R} = 5900 \text{ K}^{-1}.$$

$$C_0 = S_6^{2-} + \frac{1}{2} S_3^-$$

Cette dernière équation exprime la concentration de  $S_6^{2-}$  à toute température. (Notons que cette équation n'est valable que si la dismutation de  $S_{am}$  est indépendante de la température ; c'est ce qu'indiquent les

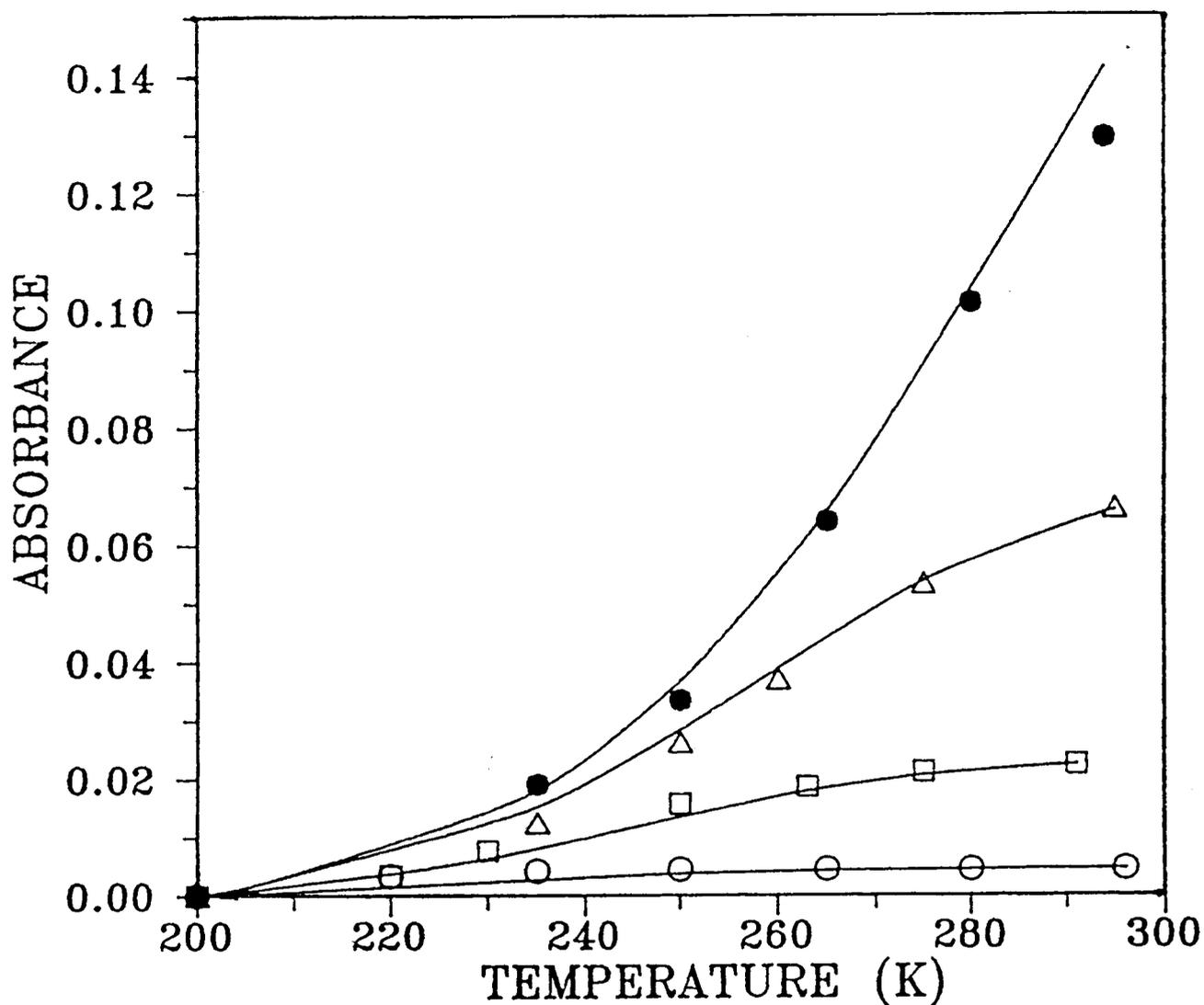


Fig. IV.4 : Variation de l'absorbance à 610 nm en fonction de la température pour 4 solutions S-NH<sub>3</sub> :  $9 \times 10^{-2}$  M (●),  $7,2 \times 10^{-3}$  M (Δ),  $9,7 \times 10^{-4}$  M (□),  $1,4 \times 10^{-4}$  M (○). Le chemin optique est de 0,5 mm pour les trois solutions les plus diluées et de 0,1 mm pour la plus concentrée. Les courbes en trait continu représentent les variations théoriques.

résultats expérimentaux). Pour comparer les résultats expérimentaux et les valeurs calculées de  $A(610)$ , il faut connaître  $C_0$  qui est beaucoup plus faible que la concentration de la solution  $S-NH_3$ . La concentration  $C_0$  est déterminée à partir de la quantité  $A(610)$  mesurée à la plus haute température étudiée. Sur la figure IV.4, pour la solution la plus diluée, l'absorbance est constante aux températures supérieures à 250 K, pour la raison suivante : pour ces températures et une concentration très faible de la solution, la quantité  $\frac{16 C_0}{K(T)}$  est beaucoup plus petite que 1, ce qui permet d'écrire :

$$A(610) \simeq \frac{1}{4} \varepsilon(610) \ell K(T) \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{16 C_0}{K(T)} - 1 \right\}$$

$$\cong \varepsilon(610) \ell \times 2 C_0$$

Pour des solutions très diluées et des températures assez élevées,  $S_6^{2-}$  est totalement dissocié en  $S_3^-$  dont la concentration est alors égale à  $2 C_0$  ; l'absorbance de  $S_3^-$  est alors indépendante de la température. Le bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de  $A(610)$  (Fig. IV.4) à toutes températures pour des concentrations différentes, montre que la constante d'équilibre définie entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  dans  $Li_2S_6-NH_3$  est aussi applicable dans les solutions  $S-NH_3$ . Ce résultat va être utilisé pour la décomposition des spectres : il nous autorise à déduire la concentration de  $S_6^{2-}$ , et l'absorbance des quatre bandes de  $S_6^{2-}$ , de la concentration de  $S_3^-$  mesurée à 610 nm, ce qui donne :

$$A(S_6^{2-}) = \varepsilon(S_6^{2-}) \ell [S_6^{2-}] = \varepsilon(S_6^{2-}) \ell \cdot \frac{[S_3^-]^2}{K(T)}$$

$$= \varepsilon(S_6^{2-}) \ell \frac{1}{K(T)} \left( \frac{A(610)}{\varepsilon(610) \cdot \ell} \right)^2$$

Rappelons que les coefficients d'extinction molaire  $\varepsilon(S_6^{2-})$  des quatre bandes de  $S_6^{2-}$  ont été déterminés au chapitre III.

Nous avons constaté que l'absorbance de  $S_6^{2-}$ , est pratiquement négligeable à 290 K dans les solutions  $S-NH_3$ , parce que  $S_6^{2-}$  est alors fortement dissocié. Quand la température décroît, la contribution de  $S_6^{2-}$  devient significative surtout dans les solutions diluées pour lesquelles la concentration relative de  $S_3^-$  est importante à la température ambiante, comme nous le verrons plus loin.

L'étude du spectre d'absorption entre 400 et 800 nm permet de déterminer l'absorbance de  $S_4N^-$  à 578 nm et de  $S_3^-$  à 610 nm ; ceci permet

d'en déduire l'absorbance de la seconde bande de  $S_3^-$  à 268 nm et des quatre bandes de  $S_6^{2-}$ . A ce stade, on connaît donc la contribution de 7 bandes. Pour étudier le spectre complet, on soustrait donc la contribution de ces 7 bandes, ainsi que celle du solvant. Rappelons encore que dans les solutions S-NH<sub>3</sub> la contribution du solvant est déterminée en déplaçant le front de montée de la bande du solvant pur pour le superposer au front de montée du spectre d'une solution donnée.

#### IV.3.2. Décomposition des spectres des solutions concentrées

La décomposition du spectre des solutions concentrées présente moins de difficulté que celle des solutions diluées, parce qu'il n'y a aucune indication de l'existence d'une concentration significative de  $S_3N^-$ . Après soustraction des contributions de  $S_6^{2-}$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4N^-$  et du solvant, le spectre résiduel se compose de trois bandes à 420, 300 et 250 nm. Les deux solutions les plus concentrées que nous ayons étudiées ( $9 \times 10^{-2}$  M et  $7,2 \times 10^{-3}$  M) sont caractérisées par ces bandes.

La figure IV.5 présente le spectre, à 280 K, de la solution de concentration  $9 \times 10^{-2}$  M ainsi que les différentes bandes obtenues après décomposition. Les bandes obtenues à 420, 300 et 250 nm doivent être attribuées à la même espèce, parce que pour des solutions différentes, elles gardent la même intensité relative. Elles sont intenses et doivent être attribuées à une espèce dont la concentration relative est importante. Les résultats de DUBOIS et de SEELERT, qui ont été rappelés précédemment, conduisent à attribuer ces bandes à l'espèce  $S_{am}$ . On va maintenant déterminer les coefficients d'extinction de ces bandes. Il faut, pour cela, connaître la concentration de l'espèce  $S_{am}$ , ou la proportion du soufre solubilisé contenu dans cette espèce. On doit donc effectuer un bilan de la proportion du soufre solubilisé suivant les différentes espèces, pour en déduire la proportion contenue dans  $S_{am}$ . Comme la concentration de  $S_3N^-$  est négligeable dans ces solutions, on a :

$$100 = \%(S_3^-) + \%(S_6^{2-}) + \%(S_4N^-) + \%(S_{am}) \quad (IV.1)$$

où  $\%(X_n)$  représente le pourcentage du soufre solubilisé sous la forme de l'espèce  $X_n$  qui contient n atomes de soufre. On a donc :

$$\%(X_n) = \frac{n[X_n]}{C} \times 100 \quad (IV.2)$$

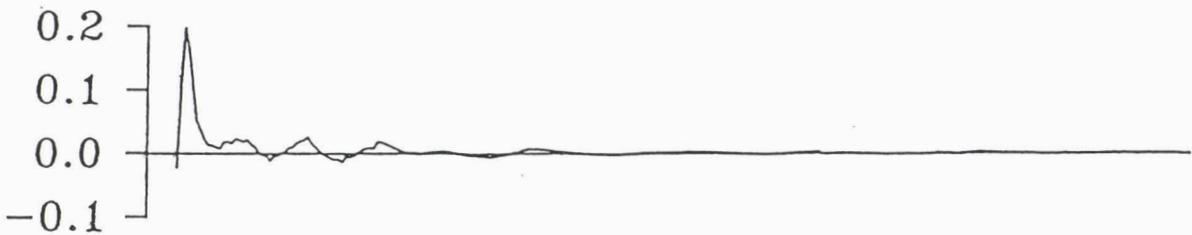
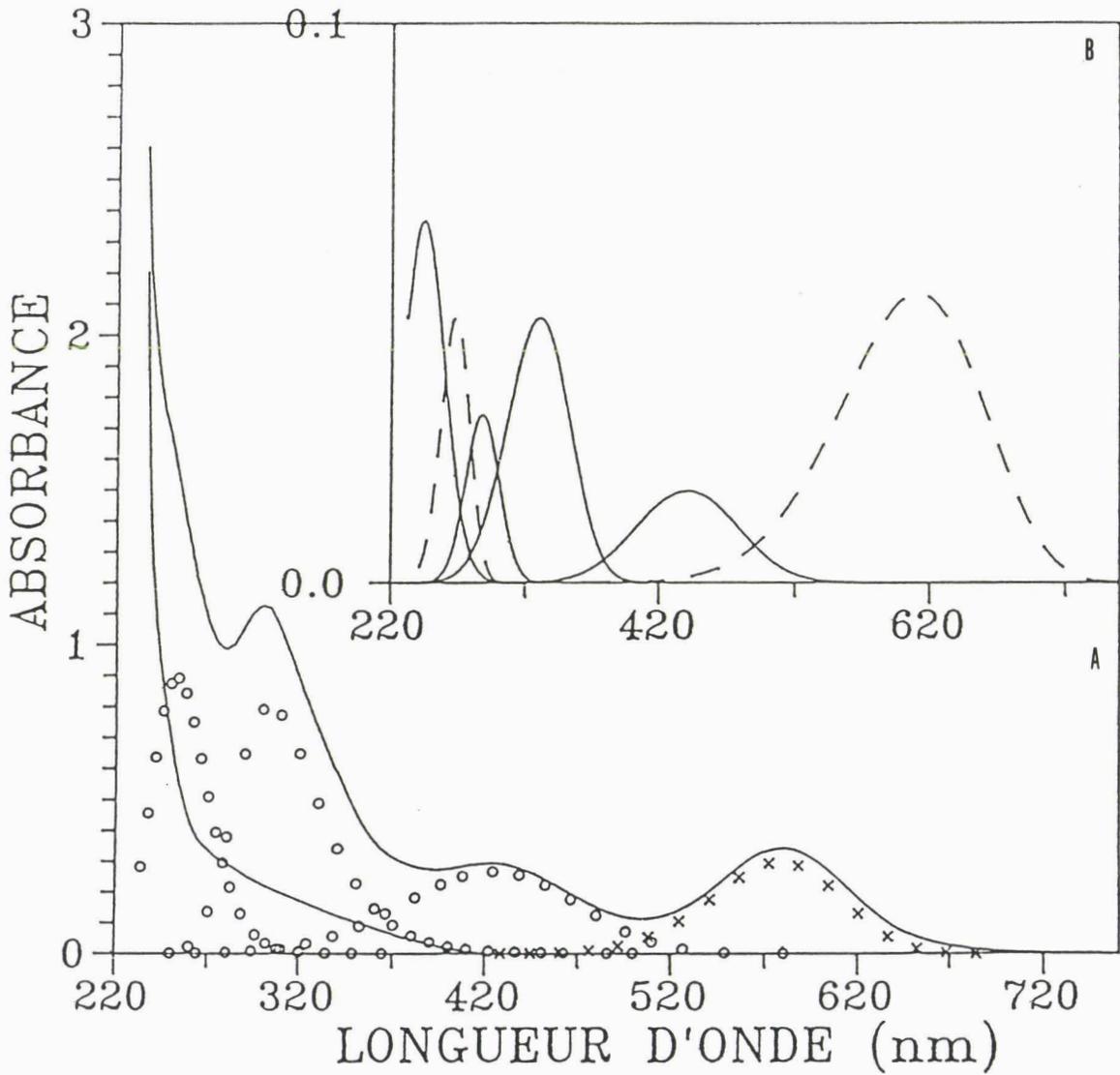


Fig. IV.5 : Spectre d'absorption décomposé de la solution  $S-NH_3$ ,  $9 \times 10^{-2}$  M, à 280 K avec son résidu :

- bandes de  $S_{am}$       O      A
- bandes de  $S_6^{2-}$       —      B
- bandes de  $S_3$       ---      B
- spectre expérimental et bande du solvant      —
- bande de  $S_4N^-$       X      A

Le chemin optique est de 0,1 mm.

où C est la concentration en soufre de la solution. En utilisant les coefficients d'extinction déjà mentionnés, nous avons obtenu :

a) pour  $9 \times 10^{-2}$  M

$$100 = 5 + 3,5 + 8,5 + \%(S_{am}) \rightarrow \%(S_{am}) = 83$$

b) pour  $7,2 \times 10^{-3}$  M

$$100 = 12,5 + 1,5 + 13 + \%(S_{am}) \rightarrow \%(S_{am}) = 73$$

On peut alors calculer le coefficient d'extinction des bandes situées à 420, 300 et 250 nm, mais ce coefficient ne peut être déterminé que par atome de soufre contenu dans  $S_{am}$  :

$$\varepsilon(S_{am}) = \frac{A(S_{am})}{\ell[S_{am}]} = \frac{A(S_{am}) \times n}{\ell C \%(S_{am})}$$

Nous avons trouvé en moyennant les résultats obtenus pour les deux solutions étudiées :

$$\begin{aligned} \varepsilon(420) &= (310 \pm 40) \cdot n & M^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon(300) &= (980 \pm 100) \cdot n & M^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon(250) &= (1120 \pm 60) \cdot n & M^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Nos résultats sont proches de ceux de SEELERT, qui donne, par atome de soufre dans  $S_{am}$  :

$$\varepsilon(420) = 270 M^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ et } \varepsilon(300) = 1110 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Pour SEELERT,  $S_{am}$  contient 4 atomes de soufre et s'écrit  $S_4NH_2^-$ . Nous discuterons ci-dessous ses résultats. Nos résultats montrent la présence d'une concentration relative importante de  $S_{am}$  dans les solutions S-NH<sub>3</sub>. Ils établissent l'existence de trois bandes d'absorption pour cette espèce.

Le coefficient d'extinction molaire de la bande de  $S_{am}$  située à 420 nm est faible. Ceci permet de comprendre que la bande située vers 420 pour les solutions assez concentrées, se déplace vers 460 nm quand la concentration diminue, la position de cette bande n'est plus alors attribuable à  $S_{am}$ . Il faut que 50 % au moins du soufre solubilisé soit sous forme  $S_{am}$  pour que cette bande soit proche de 420 nm. Le déplacement vers 460 nm est dû à  $S_3N^-$ , qui absorbe à 462 nm avec un coefficient d'extinction de  $6500 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (6) ; nous verrons ci-dessous que la concentration

relative de  $S_3N^-$  augmente quand la concentration de la solution diminue, c'est-à-dire quand la concentration de  $S_{am}$  diminue. Il faut mentionner que, à 440 nm, se trouve une bande de  $S_6^{2-}$  ; son coefficient d'extinction molaire est égal à  $2410 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Chap. III). Dans la région comprise entre 420 et 460 nm, l'absorbance de  $S_6^{2-}$  n'est jamais prépondérante ; elle n'influence cette région qu'à basse température pour des solutions de concentration égale ou inférieure à  $10^{-3} \text{ M}$ , c'est-à-dire pour des solutions diluées, dont nous allons maintenant étudier la décomposition des spectres d'absorption.

#### IV.3.3. Etude du spectre d'absorption des solutions S-NH<sub>3</sub> diluées

Nous avons étudié le spectre d'absorption de deux solutions S-NH<sub>3</sub> très diluées ( $9,7 \times 10^{-4} \text{ M}$  et  $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Sur les spectres relatifs à la solution de concentration  $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ , on voit la bande à 462 nm caractéristique de  $S_3N^-$  ; nous avons vu que le spectre est alors constitué de 15 bandes. La décomposition de la région comprise entre 400 et 800 nm, à 290 K, est effectuée avec trois bandes : on impose la présence d'une bande à 578 et à 610 nm ; la décomposition conduit à la présence d'une troisième bande à 462 nm. Cette décomposition partielle fournit donc la concentration relative de  $S_3^-$ , de  $S_4N^-$ , et de  $S_3N^-$ . Nous écrivons comme précédemment l'équation globale du bilan en soufre :

$$100 = \% (S_3^-) + \% (S_6^{2-}) + \% (S_4N^-) + \% (S_3N^-) + \% (S_{am}) \quad (\text{IV.3})$$

Nous avons indiqué au paragraphe IV.3.1. que la concentration de  $S_6^{2-}$  est nulle à 290 K, parce que, pour des concentrations très faibles,  $S_6^{2-}$  est totalement dissocié en  $S_3^-$ . L'application de l'équation IV.3 à 290 K conduit donc à :

$$100 = 44,5 + 0 + 15,4 + 16,1 + \% (S_{am})$$

Dans la solution considérée, 24 % du soufre solubilisé est sous la forme de  $S_{am}$ . On peut aussi appliquer l'équation IV.3 à 200 K ; la concentration de  $S_3^-$  est alors nulle ; la proportion de soufre sous la forme de  $S_6^{2-}$  est aussi trouvée égale à 44,5 %, ce qui conduit à la même concentration de  $S_{am}$  ; ceci signifie que la dismutation de  $S_{am}$  est indépendante de la température. Pour cette solution, la proportion du soufre solubilisé sous la forme de  $S_{am}$  est supérieure à celle qui est sous la forme de  $S_3N^-$  ; la bande de  $S_{am}$  à 420 nm n'est cependant pas apparente car le rapport des coefficients d'extinction molaire de la bande à 462 nm de  $S_3N^-$  et de celle de  $S_{am}$  à

420 nm est de l'ordre de 7, en faisant l'hypothèse que  $S_{am}$  contient 4 atomes de soufre. Nous avons calculé la contribution de  $S_{am}$  dans la solution très diluée à partir de son pourcentage. Les caractéristiques des bandes de  $S_{am}$  (position, largeur, asymétrie, coefficient d'extinction) ont déjà été déterminées par la décomposition de solutions plus concentrées. Nous avons donc pu reconstituer le spectre d'absorption complet de la solution  $1,4 \times 10^{-4}$  M, à 200 K, en sommant l'absorbance due à  $S_6^{2-}$  (4 bandes), à  $S_3N^-$  (3 bandes),  $S_4N^-$  (1 bande), et  $S_{am}$  (3 bandes) (Fig. IV.6, a et b). La comparaison du spectre reconstitué et du spectre expérimental montre la présence d'une bande située à 370 nm. Cette bande est attribuée à  $S_4N^-$ . SEELERT (2) a en effet observé une bande peu intense de  $S_4N^-$  à cette longueur d'onde. Nos propres observations confirment cette attribution. Lorsque l'absorbance de  $S_4N^-$  à 578 nm est importante par rapport au reste du spectre, on observe toujours un épaulement à 370 nm ; ceci est en particulier observé dans les solutions  $S_7NH-NH_3$ . L'éclairement, en lumière blanche, des solutions  $S-NH_3$  ou  $S_7NH-NH_3$  qui conduit à la diminution de l'absorbance à 578 nm, conduit aussi à la diminution de l'absorbance vers 370 nm. Cette bande de  $S_4N^-$  à 370 nm n'est pas mise en évidence dans les solutions  $S-NH_3$  plus concentrées, car elle a une absorbance négligeable par rapport aux bandes de  $S_{am}$  qui l'encadrent.

La méthode utilisée pour étudier le spectre d'absorption d'une solution  $S-NH_3$  très diluée était inévitable, à cause de la proximité de certaines bandes. Par exemple, les bandes à 300 nm ( $S_{am}$ ), 290 nm ( $S_3N^-$ ) et 288 nm ( $S_6^{2-}$ ) sont très proches ; ou encore, les bandes à 260 nm ( $S_3N^-$ ), 250 nm ( $S_{am}$ ) et 244 nm ( $S_6^{2-}$ ). La décomposition du spectre dans la région UV ne peut donner des résultats satisfaisants qu'en fixant la position de chaque bande et son coefficient d'extinction. Ceci revient pratiquement à la méthode que nous avons présentée ci-dessus.

L'étude du spectre de la solution  $9,7 \times 10^{-4}$  M, à 290 K, entre 400 et 800 nm, en imposant une bande à 578 et à 610 nm, met en évidence une troisième bande à 445 nm, qui résulte des contributions de  $S_{am}$ , de  $S_3N^-$  et de  $S_6^{2-}$ . L'étude de cette solution est plus difficile car la décomposition partielle entre 400 et 800 nm ne permet pas de déterminer la contribution de  $S_{am}$  ou celle de  $S_3N^-$ . La position de la bande située à 445 nm est pratiquement indépendante de la température. La position de cette bande peut laisser croire à une contribution importante de  $S_6^{2-}$  qui absorbe à 440 nm. Ce n'est pas le cas à 290 K. Ceci est obtenu en déduisant la contribution de  $S_6^{2-}$  de celle de  $S_3N^-$ . Le bilan en soufre déduit de la décomposition partielle entre 400 et 800 nm permet seulement de déduire la

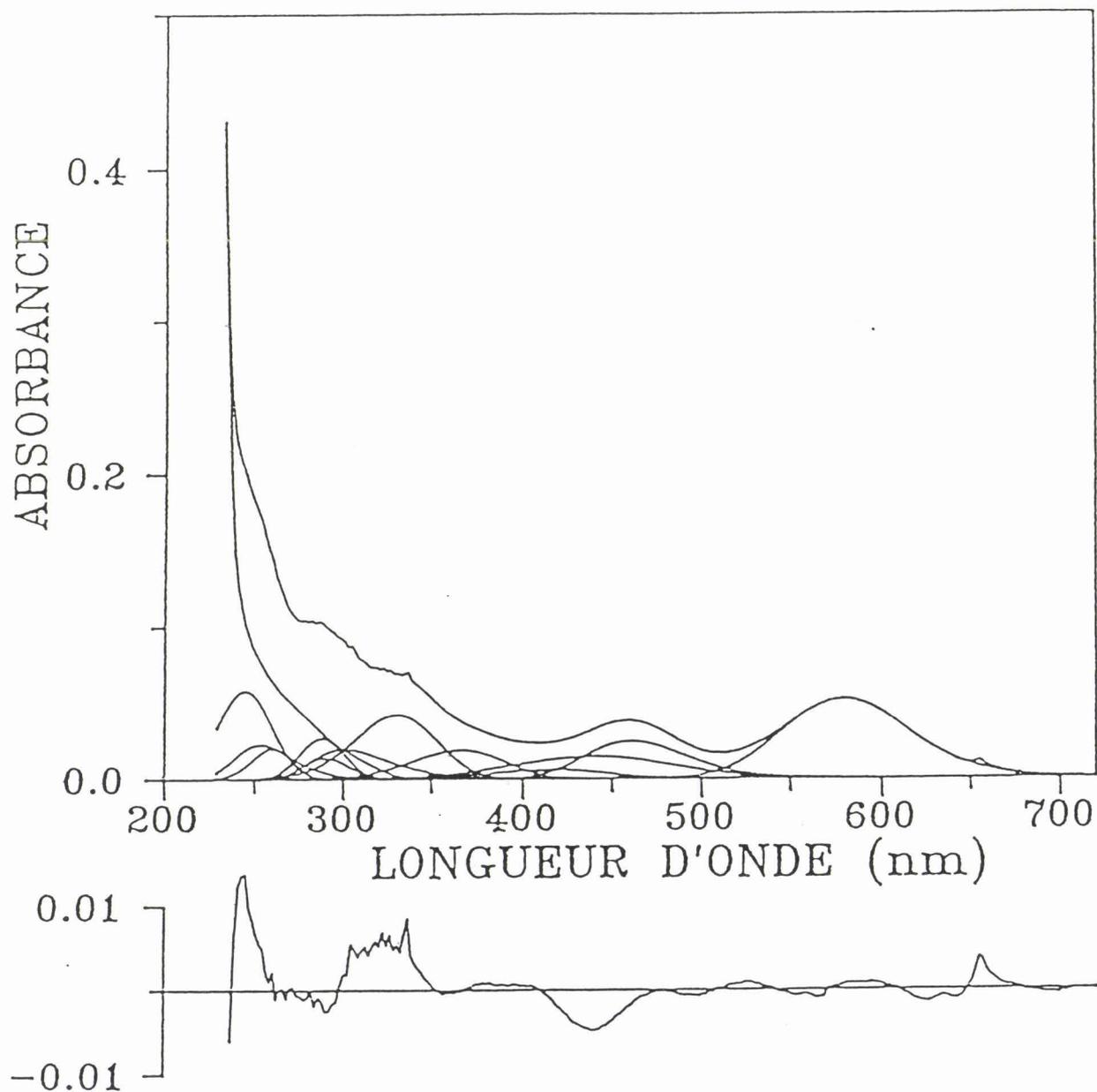


Fig. IV.6.a : Spectre d'absorption reconstitué de la solution  $S-NH_3$   $1,4 \times 10^{-4}$  M, à 200 K, avec son résidu. Sur la figure sont représentés le spectre expérimental, la bande du solvant et les bandes de  $S_4N^-$ ,  $S_{am}$ ,  $S_3N^-$  et  $S_6^{2-}$ . Le chemin optique est de 5 mm. Le résidu est présenté sur une échelle 5 fois plus expansée que le spectre.

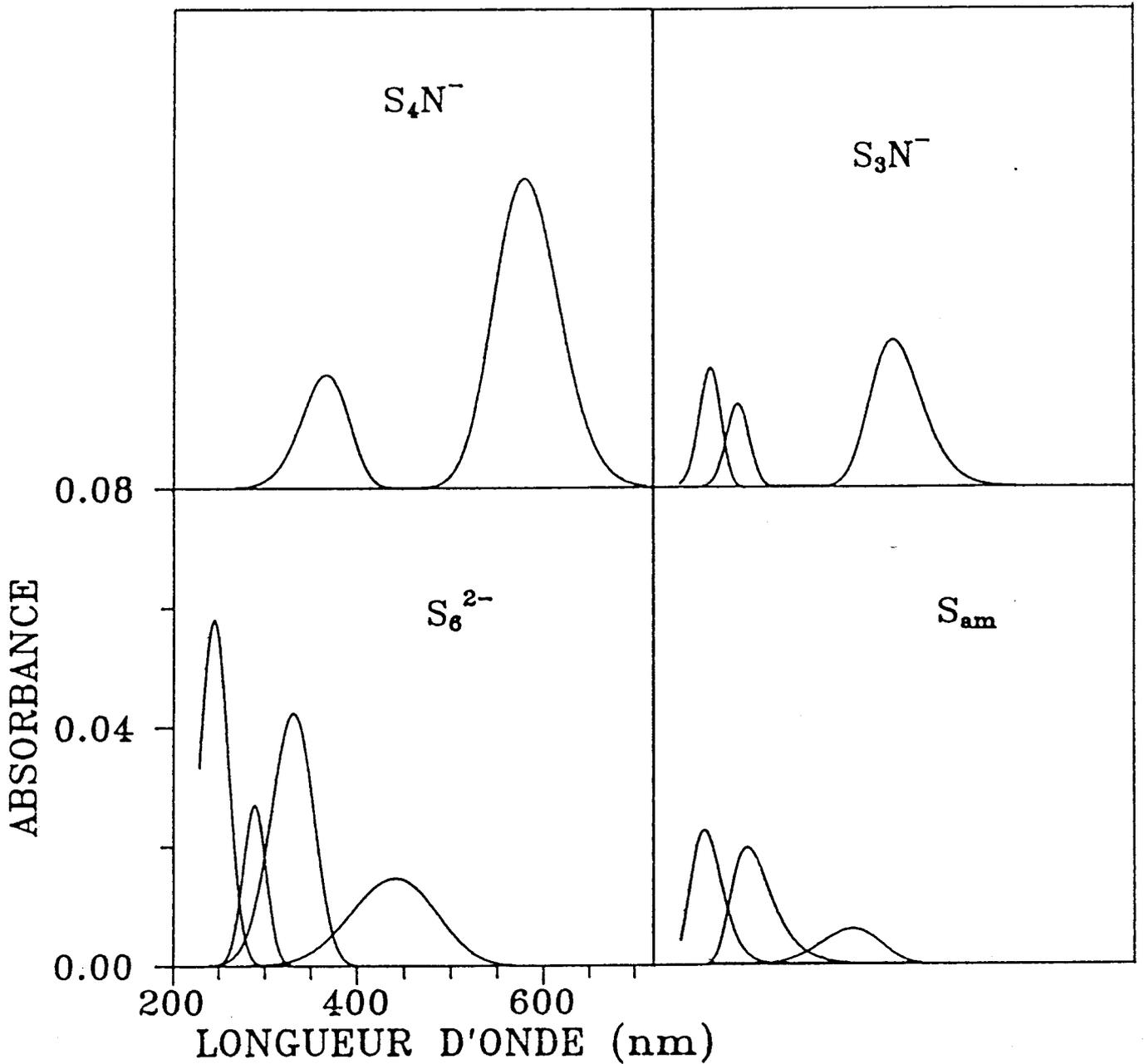


Fig. IV.6.b : Représentation détaillée pour chaque espèce chimique des bandes d'absorption du spectre de la figure IV.6.a. Les échelles en abscisse et en ordonnée sont identiques pour les quatre graphes.

somme de la proportion de  $S_{am}$  et de  $S_3N^-$ . Cependant, en faisant varier la proportion de chacune de ces espèces, on détermine par tâtonnement les proportions qui permettent de reconstituer la bande située à 445 nm. A 290 K, nous avons obtenu le bilan suivant en soufre :

$$100 = \% S_3^- + \% S_6^{2-} + \% S_4N^- + \% S_3N^- + \% S_{am}$$

$$100 = 32 + 1 + 20 + 6 + 41$$

Les contributions à l'absorbance de la bande située à 445 nm sont les suivantes :

$$S_3N^- : A(462) = 0,063 \text{ à } 290 \text{ et à } 200 \text{ K}$$

$$S_6^{2-} : A(440) = 0,0019 \text{ à } 290 \text{ K et } 0,062 \text{ à } 200 \text{ K}$$

$$S_{am} : A(420) = 0,062 \text{ à } 290 \text{ et à } 200 \text{ K.}$$

A 290 K,  $S_3N^-$  et  $S_{am}$  ont la même absorbance et il est donc logique que le maximum apparent à 445 nm soit pratiquement équidistant de 420 et de 462 nm. A 200 K,  $S_6^{2-}$  absorbe autant que  $S_3N^-$  et  $S_{am}$ , mais comme cette espèce absorbe à 440 nm, le maximum apparent est situé à la même longueur d'onde qu'à 290 K.

#### IV.3.4. Etude du spectre d'absorption des solutions $S_7NH-NH_3$

Nous avons préparé des solutions  $S_7NH-NH_3$  en utilisant le composé  $S_7NH$  synthétisé suivant la méthode de BOJES et al. (7), par DERAM et DUBOIS en 1987 et conservé en atmosphère inerte.

L'étude du spectre d'absorption des solutions  $S_7NH-NH_3$  est similaire à celle effectuée pour les solutions  $S-NH_3$ . On tient compte de la contribution du solvant comme dans les solutions  $S-NH_3$ . La proportion de  $S_3N^-$  est toujours significative et la décomposition partielle entre 400 et 800 nm avec deux bandes fixes à 578 et 610 nm donne toujours une troisième bande à 462 nm attribuable à  $S_3N^-$ . Cette décomposition partielle permet donc de calculer les concentrations de  $S_4N^-$ ,  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$ , et  $S_3N^-$ . Comme dans les solutions  $S-NH_3$  diluées, il n'est pas possible de décomposer la partie UV des spectres : on procède donc par reconstitution.

On calcule d'abord la concentration du soufre qui n'est pas sous la forme  $S_4N^-$ ,  $S_3^-$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_3N^-$  : (solution  $S_7NH-NH_3$   $3 \times 10^{-4}$  M à 286 K). Nous

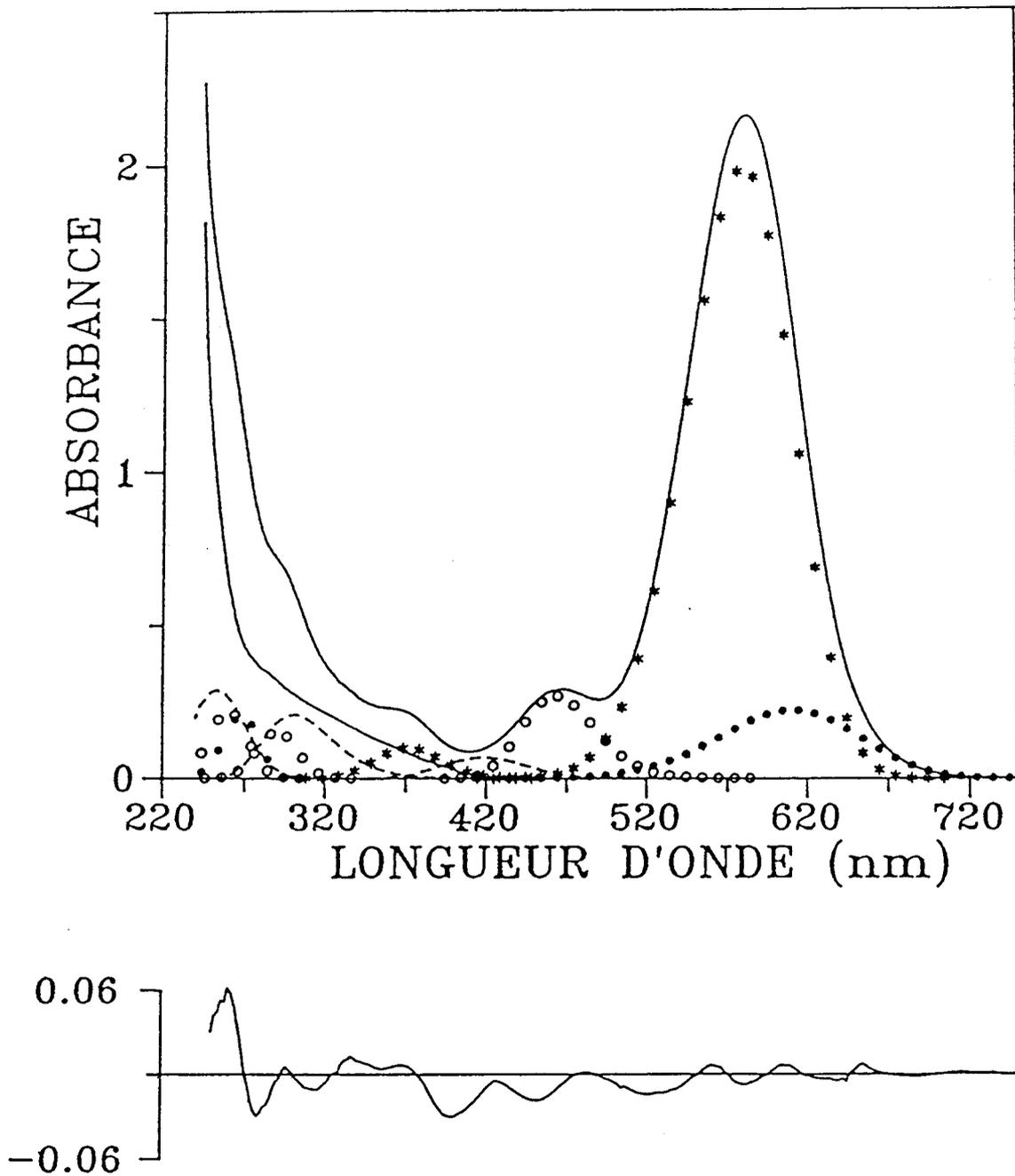


Fig. IV.7 : Spectre d'absorption reconstitué de la solution  $S_7NH-NH_3$ ,  $3 \times 10^{-4}$  M, à 280 K avec son résidu. Le chemin optique est de 5 mm. L'absorbance due à  $S_6^{2-}$  est négligeable :

- bandes de  $S_3^-$      •
- bandes de  $S_4N^-$    \*
- bandes de  $S_3N^-$    o
- bandes de  $S_{am}$     ---
- spectre expérimental et bande du solvant \_\_\_\_\_

Le résidu est présenté sur une échelle 5 fois plus expansée.

faisons l'hypothèse que ce soufre se trouve sous la forme de  $S_{am}$ .

$$\begin{aligned}
 100 &= \% (S_3^-) + \% (S_6^{2-}) + \% (S_4N^-) + \% (S_3N^-) + \% (S_{am}) \\
 &= 15 + 1 + 47,5 + 12 + \% (S_{am})
 \end{aligned}$$

On trouve donc que, pour cette solution, 24,5 % du soufre en solution est sous la forme de  $S_{am}$ . En attribuant à ces espèces les caractéristiques spectrales déterminées dans les solutions S-NH<sub>3</sub>, on peut alors reconstituer le spectre d'absorption de la solution S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub> considérée. Les contributions des différentes espèces sont portées sur la figure IV.7, sauf celles de  $S_6^{2-}$  qui n'ont pas été représentées car elles sont négligeables à cette température. On montre ainsi qu'une solution S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub> se compose des mêmes espèces chimiques qu'une solution S-NH<sub>3</sub>. Le spectre d'absorption est compatible avec l'hypothèse d'une dismutation complète de  $S_7N^-$ . Le spectre d'absorption indique que  $S_{am}$  a les mêmes caractéristiques que dans les solutions S-NH<sub>3</sub> : c'est bien la même espèce qui est présente dans les solutions S-NH<sub>3</sub> et S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>.

#### IV.4. ETUDE DE LA DISMUTATION DU SOUFRE DANS L'AMMONIAC

##### IV.4.1. Proportion des différentes espèces en solution à l'équilibre

L'étude des spectres d'absorption des solutions S-NH<sub>3</sub> nous a permis d'établir, pour quatre concentrations différentes, la proportion de soufre dans chaque espèce. Le tableau IV.1 donne ces valeurs et la figure IV.8 présente les résultats obtenus

Tableau IV.1.

Répartition du soufre solubilisé en fonction  
de la concentration de la solution

C <sub>0</sub> (M)	0,09	0,0072	0,00097	0,00014	
S <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	290 K	3,5	1,5	1	0
	200 K	8,5	14	33	44,5
S <sub>3</sub> <sup>-</sup>	290 K	5	12,5	32	44,5
	200 K	0	0	0	0
S <sub>4</sub> N <sup>-</sup>	8,5	13	20	15,4	
S <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	≈ 0	≈ 0	6	16,1	
S <sub>am</sub>	83	73	41	24	

Le tableau IV.1 et la figure IV.8 montrent que la plus grande fraction du soufre solubilisé se trouve sous la forme de S<sub>am</sub> dans les solutions concentrées, et sous la forme de S<sub>6</sub><sup>2-</sup> ou S<sub>3</sub><sup>-</sup> dans les solutions très diluées. On constate aussi que S<sub>3</sub>N<sup>-</sup> a une concentration significative dans les solutions diluées, mais n'est plus observable dans les solutions plus concentrées.

Nous allons maintenant présenter les essais que nous avons effectués pour obtenir le spectre Raman de S<sub>am</sub>.

##### IV.4.2. Recherche du spectre Raman de S<sub>am</sub>

Notre étude, comme celles de DUBOIS et SEELERT, montre l'existence, dans les solutions S-NH<sub>3</sub>, des espèces S<sub>3</sub>N<sup>-</sup>, S<sub>4</sub>N<sup>-</sup>, S<sub>6</sub><sup>2-</sup>, S<sub>3</sub><sup>-</sup> et S<sub>am</sub>. Notre travail a permis de montrer que S<sub>am</sub> est l'espèce majoritaire dans les solutions assez concentrées. La nature de cette espèce est cependant très

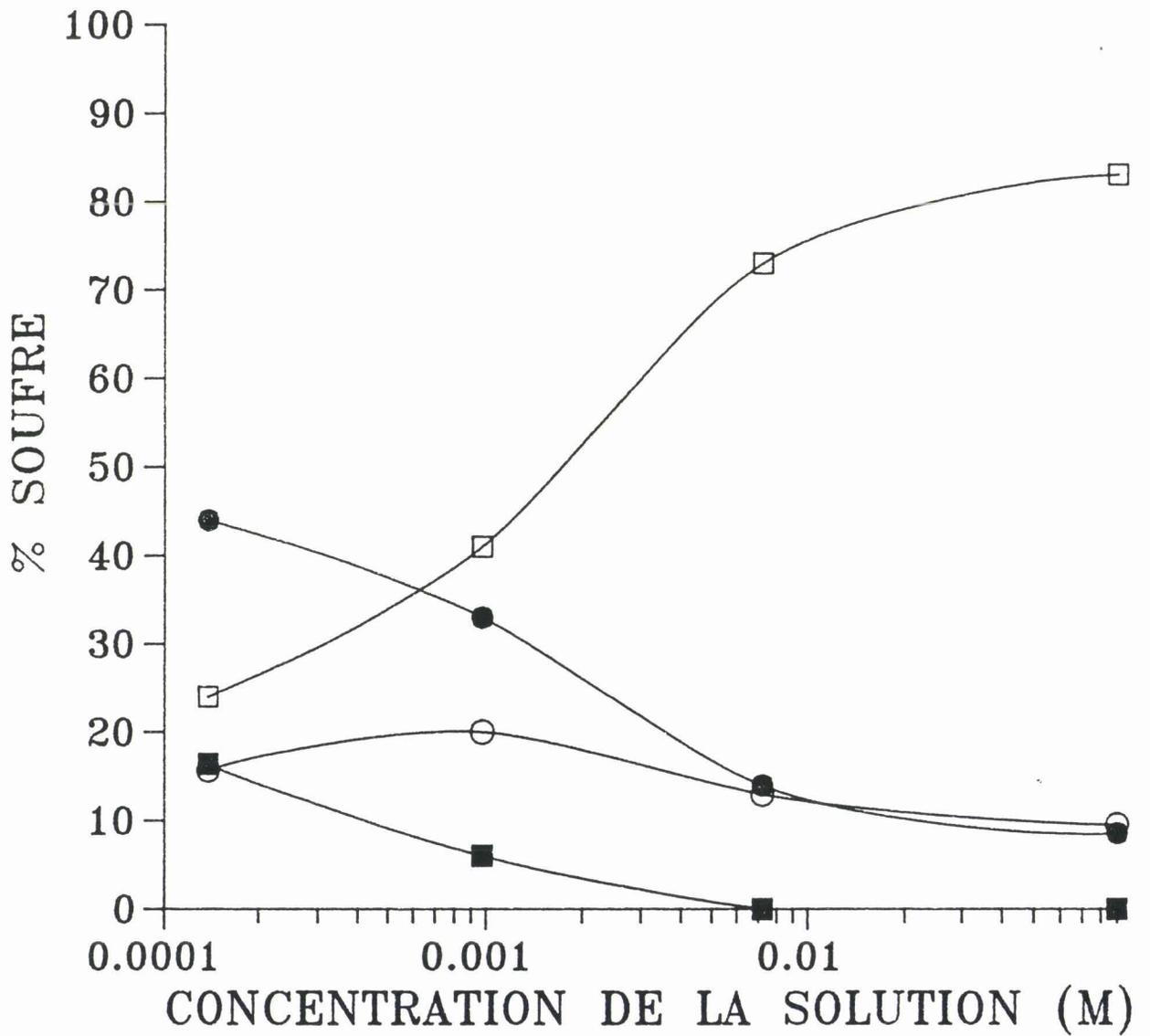


Fig. IV.8 : Proportion de soufre sous la forme  $S_{am}^{-}$  ( $\square$ ),  $S_3^{-}$  et  $S_6^{2-}$  ( $\bullet$ ),  $S_4N^{-}$  ( $\circ$ ) et  $S_3N^{-}$  ( $\blacksquare$ ), en fonction de la concentration de la solution.

incertaine, et nous la discuterons dans le prochain paragraphe. Pour développer la connaissance de cette espèce, nous avons effectué des expériences de spectroscopie Raman. Les expériences de spectroscopie Raman de DUBOIS avaient permis d'identifier dans ces solutions le spectre Raman de  $S_3N^-$ ,  $S_4N^-$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  avec les excitatrices situées à 647,1 , 514,5 ou 457,9 nm. Au début de notre étude, nous savions seulement que  $S_{am}$  absorbe vers 300 nm et nous pensions alors qu'il n'avait pu être caractérisé par spectroscopie Raman à cause de l'utilisation d'excitatrices de longueur d'onde peu favorables car trop éloignées de sa bande d'absorption à 300 nm. Nous avons donc cherché à réaliser des spectres dans des conditions de résonance ou de prérésonance. Nous avons recherché ces spectres avec le spectromètre RAMANOR HG2 du LASIR (à THIAIS), en utilisant des excitatrices situées à 354,7 et 420 nm. Pour être dans des conditions expérimentales favorables, nous avons réalisé des cellules tournantes pour améliorer le rapport signal sur bruit. Nous avons réalisé des cellules en quartz à fond plat, pouvant résister à la pression de vapeur de l'ammoniac à 25° C, c'est-à-dire à une dizaine d'atmosphères. Ces expériences ont été réalisées dans une grande gamme de concentration de solutions  $S-NH_3$  et  $S_7NH-NH_3$ . Nous n'avons pas obtenu de raie pouvant être attribuée à  $S_{am}$ . Il est donc possible que les modes de vibration de cette espèce ne soient pas actifs en spectroscopie Raman. Nos spectres d'absorption ayant montré que cette espèce possède une bande d'absorption à 420 nm, si cette espèce possédait des modes de vibration actifs en spectroscopie Raman, ceux-ci auraient été observés avec les excitatrices utilisées par DUBOIS.

#### IV.4.3. Discussion

La discussion détaillée du mécanisme de solubilisation du soufre dans l'ammoniac et de l'état d'équilibre de ces solutions est difficile parce que la composition de l'espèce  $S_{am}$  n'est pas clarifiée : doit-elle être écrite  $S_2NH_3$  ou  $S_4NH_2^-$  comme le proposent respectivement DUBOIS et SEELERT. L'hypothèse de DUBOIS repose sur l'observation que  $NH_2^-$  accélère la réaction du soufre et de l'ammoniac et que  $NH_4^+$  la ralentit. L'hypothèse de SEELERT repose sur le fait que cette espèce doit être négativement chargée, à cause des caractéristiques de la séparation chromatographique qu'il a utilisée.

Deux idées distinctes existent pour la première étape de la mise en solution du soufre, c'est-à-dire pour l'ouverture du cycle  $S_8$ . La première proposée par CHIVERS (8) consiste en une ouverture du cycle  $S_8$  par attaque

nucléophile de  $\text{NH}_2^-$  :



La concentration de  $\text{NH}_2^-$  est très faible dans l'ammoniac et ne peut expliquer la forte solubilité du soufre. DUBOIS (4) a alors proposé comme étape suivante une réaction où l'amidure serait régénéré par une réaction d'échange :



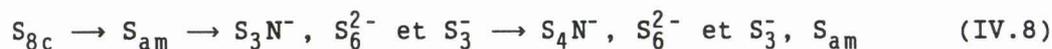
La seconde idée a été proposée par SATO et al. (9). Elle consiste en une ouverture du cycle  $\text{S}_8$  par attaque de  $\text{NH}_3$  :



La possibilité du second mécanisme est confirmée par l'observation expérimentale de la réaction du soufre avec l'ammoniac gazeux qui est en équilibre avec l'ammoniac liquide à la température ambiante.

Les deux réactions (IV.4 et IV.6) peuvent être concurrentes. On comprend alors qu'avec un ajout d'amidure la solubilisation de  $\text{S}_{8c}$  est plus rapide car l'attaque par  $\text{NH}_2^-$  est plus facile que par  $\text{NH}_3$ , et qu'avec un ajout d'un sel d'ammonium elle est plus lente car la réaction (IV.4) n'a plus lieu. En solution  $\text{S-NH}_3$ , sans ajout d'amidure ou d'ammonium, la première étape est donc une ouverture du cycle  $\text{S}_8$  par  $\text{NH}_2^-$  et  $\text{NH}_3$  avec une prédominance pour ce dernier car la quantité de  $\text{NH}_2^-$  est faible.

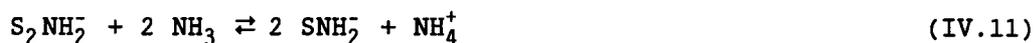
Les étapes suivantes de la solubilisation doivent faire apparaître les espèces  $\text{S}_{am}$ ,  $\text{S}_3\text{N}^-$ ,  $\text{S}_4\text{N}^-$ ,  $\text{S}_6^{2-}$  et  $\text{S}_3^-$  qui sont présentes à l'équilibre. Leur apparition s'effectue suivant la chronologie :



D'après les deux mécanismes proposés, des espèces apparaissent dès l'ouverture du cycle  $\text{S}_8$  :  $\text{S}_8\text{NH}_3$  et  $\text{S}_8\text{NH}_2^-$ . Ces réactions (Eqs. IV.5 et 7) sont des équilibres acide-base entre  $\text{S}_8\text{NH}_3/\text{S}_8\text{NH}_2^-$  et  $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$  ou  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

Comme les solutions S-NH<sub>3</sub> forment un milieu acide, l'existence de S<sub>8</sub>NH<sub>3</sub> est favorisée. Nous suggérons que S<sub>8</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> se décompose pour donner les espèces oxydées et réduites du soufre et des ions ammonium. La formation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> déplace l'équilibre IV.7 vers la gauche : on atteint un état d'équilibre et il reste du soufre au degré d'oxydation zéro sous la forme S<sub>8</sub>NH<sub>3</sub>. On comprend ainsi que la proportion relative de S<sub>am</sub> augmente avec la concentration des solutions parce que la concentration de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> augmente avec la concentration de la solution. L'équation IV.7 explique aussi que l'ajout d'amidure augmente la dismutation de S<sub>am</sub> (4) : on déplace l'équilibre vers la droite, ce qui favorise S<sub>8</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> et donc les espèces qui résultent de sa dismutation.

Il faut admettre que dans S<sub>x</sub>NH<sub>3</sub> et S<sub>x</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, la valeur de x peut être inférieure à 8. Ces valeurs pourraient être obtenues par le mécanisme proposé par SATO et al (9). Ceux-ci proposent que S<sub>8</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> réagit avec NH<sub>3</sub> pour former des espèces S<sub>x</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> de petites chaînes :



Les S<sub>x</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> peuvent aussi donner suivant l'équation IV.7 des espèces S<sub>x</sub>NH<sub>3</sub> comportant de petites chaînes S-S. L'existence de ces espèces avec des valeurs de x faibles est certainement utile à la formation de S<sub>3</sub>N<sup>-</sup> et S<sub>3</sub><sup>-</sup>. Après ces différentes considérations, nous pensons que la structure de S<sub>am</sub> est S<sub>x</sub>NH<sub>3</sub> avec une valeur de x correspondant à sa forme la plus stable. Cette conclusion est en contradiction avec celle de SEELERT qui affirme que S<sub>am</sub> est ionique. Nous pensons que sa méthode de séparation sur une colonne anionique favorise le déplacement de l'équilibre décrit par l'équation IV.7. Il observe ainsi l'espèce S<sub>x</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> au lieu de S<sub>x</sub>NH<sub>3</sub>. Il mentionne en outre que S<sub>am</sub> est très instable ce qui est sans aucun doute le cas pour S<sub>x</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Considérons maintenant les solutions de S<sub>7</sub>NH dans l'ammoniac. Les solutions S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub> sont à l'équilibre composées des mêmes espèces que les solutions S-NH<sub>3</sub> : S<sub>am</sub>, S<sub>6</sub><sup>2-</sup>, S<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>4</sub>N<sup>-</sup> et S<sub>3</sub>N<sup>-</sup>. L'espèce S<sub>7</sub>N<sup>-</sup> n'y est pas observée ; elle est complètement dismutée. On peut écrire la première étape de la mise en solution de S<sub>7</sub>NH comme pour S-NH<sub>3</sub> par une attaque de NH<sub>3</sub> :



La dismutation de  $S_7N^-$  donne pour commencer  $S_3N^-$  et  $S_{am}$  (3).  $S_{am}$  a les mêmes caractéristiques spectrophotométriques que celles observées dans  $S-NH_3$  ; il doit être sous la même forme  $S_xNH_3$ . L'équation la plus simple à écrire est avec  $x = 4$  :



Les absorbances mesurées montrent que des réactions comparables à celles observées dans  $S-NH_3$  se produisent ; c'est-à-dire que  $S_{am}$  se dismute en  $S_3N^-$  et  $S_3^-$  et ensuite  $S_3N^-$  donne  $S_4N^-$  avec les mêmes constantes d'équilibre.

#### IV.5. Conclusion

L'étude des spectres d'absorption des solutions  $S-NH_3$  a permis de démontrer que, seules, les espèces suivantes sont présentes en solution :  $S_4N^-$ ,  $S_3N^-$ ,  $S_{am}$ ,  $S_6^{2-}$ , et  $S_3^-$ . Les modifications importantes du spectre d'absorption en fonction de la concentration et de la température sont interprétées de manière satisfaisante. Nous avons bien identifié l'espèce  $S_{am}$  formée de soufre au degré d'oxydation zéro en la caractérisant par trois bandes d'absorption. Ceci nous a permis de montrer que cette espèce existe dans les solutions  $S_7NH-NH_3$  et  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  (Chap. V). Les connaissances spectrophotométriques sur  $S_{am}$  ne nous renseignent pas sur sa composition. Une espèce de la forme  $S_xNH_3$  semble assez probable.

Il est maintenant indispensable de déterminer la composition de cette espèce pour décrire de manière satisfaisante les étapes de la mise en solution du soufre et l'état d'équilibre de ces solutions.

Tableau IV.1

Caractéristiques des bandes d'absorption des différentes espèces  
dans les solutions S-NH<sub>3</sub> (notre travail)

! Espèces :	! $\lambda$ (nm)	! au maximum :	! Largeur $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) :	! asymétrie d :	! $\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) :
!	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	!	!	!	!
! S <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	! 462	!	!	!	!
!	! 2,164 . 10 <sup>4</sup>	!	! 3.0 10 <sup>3</sup>	! 0,3	! 6500
!	! -----	!	!	!	!
!	! 290	!	!	!	!
!	! 3,448 . 10 <sup>4</sup>	!	! 3.5 10 <sup>3</sup>	! 0,1	! 3700
!	! -----	!	!	!	!
!	! 260	!	!	!	!
!	! 3,846 . 10 <sup>4</sup>	!	! 4.0 10 <sup>3</sup>	! 0,15	! 5300
!	! -----	!	!	!	!
! S <sub>4</sub> N <sup>-</sup>	! 578	!	!	!	!
!	! 1,73 . 10 <sup>4</sup>	!	! 2.3 10 <sup>3</sup>	! 0,21	! 16000
!	! -----	!	!	!	!
! S <sub>am</sub>	! 420	!	!	!	!
!	! 2,381 . 10 <sup>4</sup>	!	! 6.0 10 <sup>3</sup>	! 0,3	! 310
!	! -----	!	!	!	!
!	! 300	!	!	!	!
!	! 3,33 . 10 <sup>4</sup>	!	! 5.5 10 <sup>3</sup>	! - 0,1	! 980
!	! -----	!	!	!	!
!	! 253	!	!	!	!
!	! 3,95 . 10 <sup>4</sup>	!	! 6.0 10 <sup>3</sup>	! 0,1	! 1100
!	! -----	!	!	!	!
! S <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	! Les caractéristiques de ces bandes sont données au chapitre III				!
! S <sub>3</sub> <sup>-</sup>	! (Tableau III.1).				!

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 26, 1897, 1987.
2. S. SEELERT  
Thèse, Université de Karlsruhe, 1989.
3. P. DUBOIS  
Thèse de Doctorat, N° 184, Lille, 1987.
4. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 28, 195, 1989.
5. T. CHIVERS, W.G. LAIDLAW, R.T. OAKLEY, M. TRSIC  
J. Am. Chem. Soc., 102, 5774, 1980.
6. H. PRESTEL  
Thèse, Université de Karlsruhe, 1986.
7. J. BOJES, T. CHIVERS  
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1715, 1975.
8. T. CHIVERS, C. LAU  
Inorg. Chem., 1982, 21, 453.
9. a. R. SATO, K. ARAYA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIZAWA, S. OAE  
Phosphorus and Sulfur, 5, 245, 1978.  
b. R. SATO, T. SATO, K. SEGAWA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIZAWA, S. OAE  
Phosphorus and sulfur, 7, 217, 1979.  
c. R. SATO, K. ARAYA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIZAWA, S. OAE  
Phosphorus and sulfur, 7, 281, 1979.  
d. R. SATO, T. GOTO, K. KAKUTA, Y. TAKIKAWA, S. TAKIZAWA, S. OAE  
Phosphorus and sulfur, 7, 289, 1979.

## CHÂPITRE V

ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTIONDES SOLUTIONS DE POLYSULFURES DANS L'AMMONIAC

## V.1. INTRODUCTION

V.2. LES SOLUTIONS  $\text{Li}_2\text{S}_3\text{-NH}_3$  ET  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{-NH}_3$ V.3. LES SOLUTIONS  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ V.4. LES SOLUTIONS  $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-NH}_3$ V.5. LES SOLUTIONS  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ 

## V.6. CONCLUSION



## V.1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre III pour l'étude de  $S_6^{2-}$  et de  $S_3^-$ , les caractérisations spectrophotométriques des polysulfures en solution sont très partielles et se limitent généralement à une seule bande d'absorption par espèce. Dans les différents solvants où ces polysulfures ont été identifiés, on admet que  $S_8^{2-}$  absorbe vers 500 nm (1,2,3,4,5),  $S_4^{2-}$  entre 390 et 420 nm (1,2,6,7),  $S_2^{2-}$  à 285 nm (6) et  $S^{2-}$  à 290 nm (8). Des polysulfures comme  $S_5^{2-}$  ou  $S_3^{2-}$  n'ont jamais été identifiés en solution. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences et des calculs qui avaient pour objectif de déterminer les bandes d'absorption des différents polysulfures dans l'ammoniac, à l'exception de  $S_8^{2-}$  dont on sait déjà qu'il n'existe pas dans ce solvant (6). La difficulté de cet objectif provient du recouvrement des bandes d'absorption de ces polysulfures qui se situent surtout dans la région UV. Nous avons réalisé les spectres d'absorption de polysulfures de lithium dans l'ammoniac ( $Li_2S_5$ ,  $Li_2S_4$ ,  $Li_2S_3$ ,  $Li_2S_2$ ). Rappelons ici que notre étude des solutions  $Li_2S_6-NH_3$  (Chap. III) a permis la caractérisation des bandes de  $S_6^{2-}$  et de  $S_3^-$ . Notre choix s'est porté sur les polysulfures de lithium plutôt que sur ceux d'ammonium car on sait (7) que dans ces derniers les dismutations sont plus importantes ; la coexistence de plusieurs polysulfures dans une même solution ne facilite évidemment pas la détermination des bandes de chacun d'eux. L'étude de solutions  $Li_2S_n-NH_3$  avec n compris entre 2 et 5 nous a permis d'identifier les bandes d'absorption attribuables à  $S_5^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$  et  $S_2^{2-}$  entre 800 et 230 nm. A la fin de ce chapitre, nous présenterons aussi une étude des solutions  $(NH_4)_2S_6-NH_3$ . On sait que  $S_6^{2-}$  est dismuté en milieu ammonium (7). Cette étude a permis de montrer que l'espèce plus oxydée que  $S_6^{2-}$ , qui résulte de sa dismutation, est l'espèce  $S_{am}$  identifiée dans les solutions  $S-NH_3$  et dans les solutions  $S_7NH-NH_3$  (Chap. IV).

Dans ce chapitre, on tient compte de la bande du solvant comme nous l'avons décrit au chapitre II pour les solutions de polysulfures. L'absorbance du solvant est corrigée d'un facteur multiplicatif qui dépend de la concentration et du type de solution. Sa position correspond en fonction de la température à celle du solvant pur.

Dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-NH}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ , nous observons à 610 nm la bande d'absorption de  $\text{S}_3^-$  qui est en équilibre avec  $\text{S}_6^{2-}$ . Nous avons évidemment admis que la constante d'équilibre  $K(T)$  entre  $\text{S}_6^{2-}$  et  $\text{S}_3^-$  dans ces solutions est la même que dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ ; la concentration de  $\text{S}_6^{2-}$  peut ainsi être déduite de l'absorbance  $A(610)$  de  $\text{S}_3^-$  :

$$[\text{S}_6^{2-}] = \frac{(A(610))^2}{(\epsilon(610))^2 \ell^2 K(T)} \quad (\text{V.1.})$$

où  $\epsilon(610)$  est le coefficient d'extinction molaire de  $\text{S}_3^-$  à 610 nm, et  $\ell$  est le chemin optique donnant l'absorbance  $A(610)$ . Il est nécessaire de déterminer ainsi la concentration de  $\text{S}_6^{2-}$  parce que l'absorbance de cette espèce à 440 nm contient généralement des contributions d'autres polysulfures.

Les concentrations de  $\text{S}_3^-$  et de  $\text{S}_6^{2-}$  sont habituellement les seules qui peuvent être déterminées facilement dans les solutions; elles permettent d'évaluer la dismutation et les concentrations des autres polysulfures. L'hypothèse que la constante d'équilibre entre  $\text{S}_6^{2-}$  et  $\text{S}_3^-$  est la même dans les différentes solutions est naturelle. L'expérience permet facilement de mesurer l'énergie d'activation  $\Delta H$  de cet équilibre dans les différentes solutions. On constate (Tableau V.1) que cette énergie est comparable à celle qui a été déterminée dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ .

Tableau V.1

Energie d'activation  $\Delta H$  mesurée dans les différentes solutions

Solution dans $\text{NH}_3$	$\text{Li}_2\text{S}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$	$\text{Li}_2\text{S}_5$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$
$\Delta H(\text{kJ/mole})$	49,1	46,5	51	47,7

La méthode de calcul de l'énergie d'activation  $\Delta H$  a été présentée au chapitre III. Cette valeur correspond à la pente de la droite obtenue en traçant  $\text{Log } A(610)$  en fonction de  $1/T$ . Indiquons que dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ , la valeur mesurée de  $\Delta H$  est plus faible que dans les autres solutions. Pour une solution  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ , de concentration égale à  $3 \times 10^{-3}$  M, nous avons obtenu 34,8 kJ/mole. Dans cette solution, la concentration de  $\text{S}_3^-$  à 290 K est égale à environ  $2 \times 10^{-4}$  M. Pour une si faible concentration, la variation de  $\text{S}_3^-$  en fonction de la température devrait être comparable à ce qui a été observé pour les solutions  $\text{S-NH}_3$  diluées (chap. IV). La courbe de  $\text{Log } A(610)$  en fonction de  $1/T$  devrait en

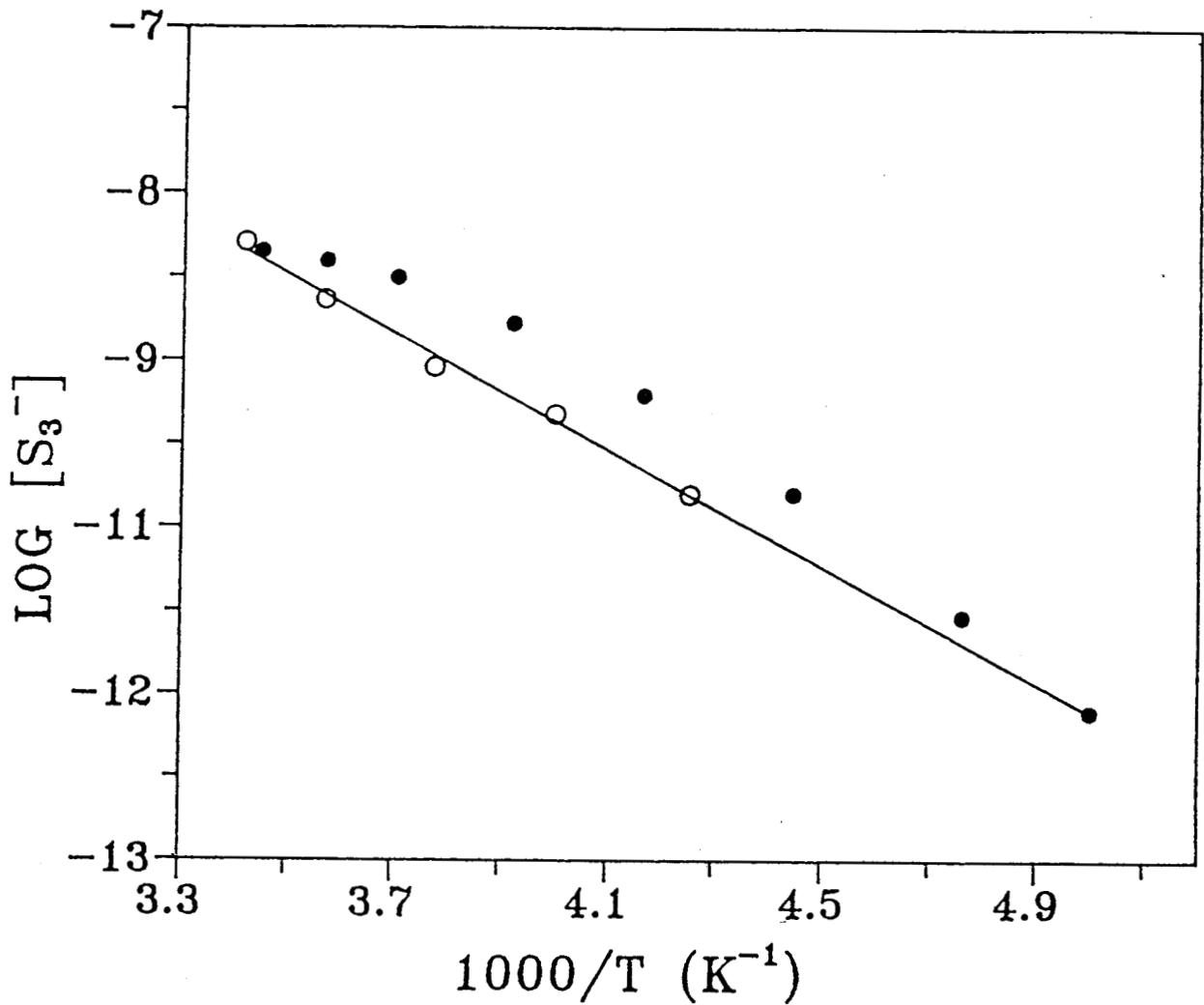


Fig. V.1 : Variation du Log  $[S_3^-]$  en fonction de  $1/T$  pour une solution  $Li_2S_4-NH_3$  de concentration  $3 \times 10^{-3}$  M. Sur la figure sont représentés les points expérimentaux (○), l'ajustement par une droite de ces points (-) et les valeurs théoriques de  $S_3^-$  (●) calculées à partir de la constante d'équilibre entre  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$  déterminée au chapitre III et de la concentration de  $S_3^-$  à haute température.

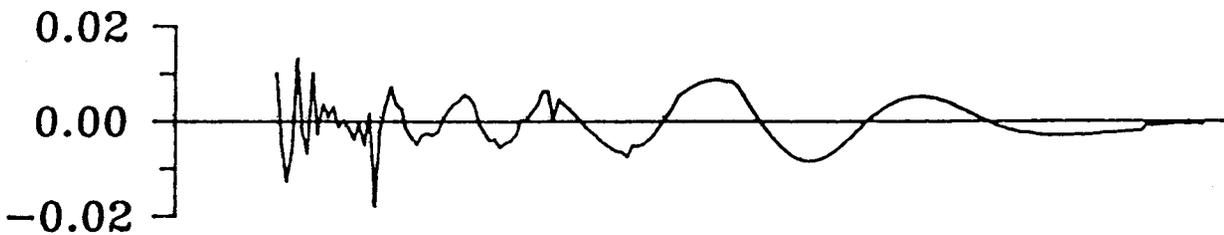
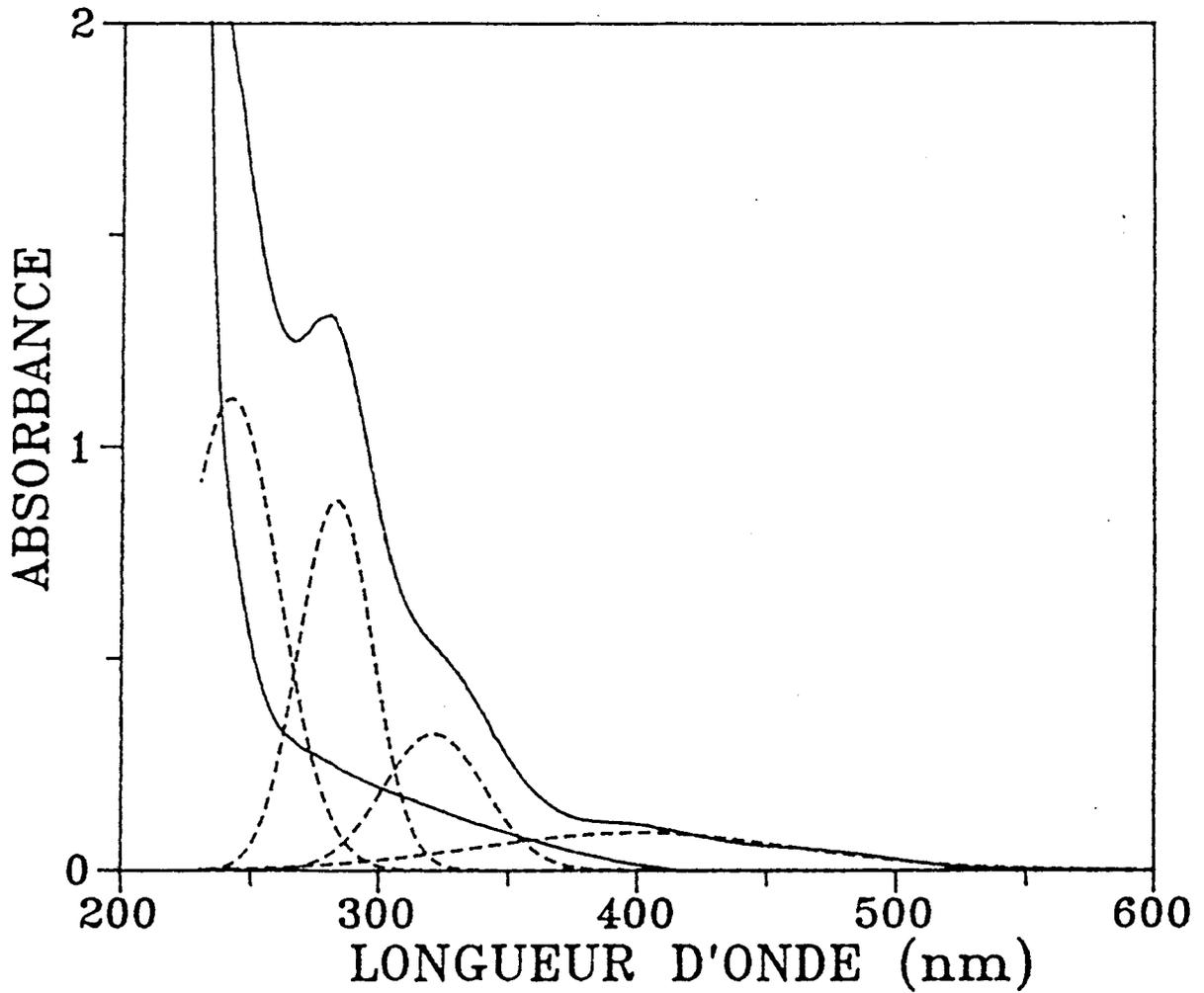
effet présenter un écart à la linéarité. Les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  présente toujours une variation linéaire (Fig. V.1). Ce résultat est attribuable à la variation de la dismutation de  $\text{S}_4^{2-}$  avec la température. Ce résultat est confirmé par des expériences de RPE. Nous reviendrons dans ce chapitre sur la dismutation de  $\text{S}_4^{2-}$ . Nous allons d'abord présenter l'étude des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_3$  et  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{-NH}_3$  avant de présenter l'étude des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4$  puis  $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-NH}_3$ .

## V.2. LES SOLUTIONS $\text{Li}_2\text{S}_3\text{-NH}_3$ et $\text{Li}_2\text{S}_2\text{-NH}_3$

Les polysulfures de lithium  $\text{Li}_2\text{S}_n$  pour lesquels  $n$  est inférieur ou égal à 3 sont très peu solubles dans  $\text{NH}_3$ . La limite de solubilité n'a pas été déterminée avec précision mais une solution  $\text{Li}_2\text{S}_3\text{-NH}_3$  de concentration  $3,6 \times 10^{-2}$  M est saturée, ainsi qu'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{-NH}_3$  de concentration  $3 \times 10^{-3}$  M. Pour étudier ces solutions, nous n'avons pu, par manque de temps, réaliser de nombreuses expériences. Nos expériences indiquent que  $\text{S}_3^{2-}$  et  $\text{S}_2^{2-}$  ne sont pas dismutés en milieu lithium.

La non-dismutation de  $\text{S}_3^{2-}$  en milieu lithium repose essentiellement sur la non-observation de  $\text{S}_3$  dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_3\text{-NH}_3$ . La dismutation de  $\text{S}_3^{2-}$  produirait  $\text{S}_4^{2-}$ , et donc  $\text{S}_3$ . Dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_3\text{-NH}_3$ , le radical  $\text{S}_3$  n'a jamais été observé, par spectrophotométrie, RPE ou spectroscopie Raman. On peut en conclure que la concentration de  $\text{S}_3$  dans ces solutions est certainement inférieure à  $5 \times 10^{-5}$  M. Il n'y a pas non plus dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_3\text{-NH}_3$  de bandes d'absorption qui pourraient être attribuées à  $\text{S}_4^{2-}$  (celles-ci seront caractérisées dans la suite de ce chapitre). Nous en concluons qu'il n'y a pas d'indication expérimentale d'une éventuelle dismutation de  $\text{S}_3^{2-}$ . Sur les spectres d'absorption, les bandes sont donc toutes attribuables à  $\text{S}_3^{2-}$  : elles sont au nombre de 4 comme l'indique la figure V.2. Les bandes situées à 399 et à 322 nm ont un coefficient d'extinction molaire égal respectivement à 540 et 1980  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

L'étude du spectre d'absorption en fonction de la température montre que les deux autres bandes, situées à des longueurs d'onde plus courtes sont Cts. Pour l'une, la position du maximum d'absorbance se déplace de 285 à 265 nm quand la température décroît de 285 à 200 K ; pour l'autre, le maximum d'absorbance se déplace de 248 à 233 nm. Ayant mis en évidence la non-dismutation de  $\text{S}_3^{2-}$  en solution, nous avons ensuite



**Fig. V.2 :** Spectre d'absorption décomposé d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_3\text{-NH}_3$  de concentration  $3 \times 10^{-3}$  M à 260 K. Le chemin optique est de 0,5 mm. Le résidu est présenté sur une échelle 11 fois plus expansée que le spectre.

recherché le spectre Raman de  $S_3^{2-}$ . Nous avons utilisé des excitatrices de longueur d'onde égale à 417 et 354 nm. Aucun résultat positif n'a pu être obtenu. DUBOIS (6) avait également échoué dans cette recherche avec une excitatrice de longueur d'onde égale à 641 nm. Ces échecs doivent probablement être attribués à la faible solubilité de  $S_3^{2-}$ .

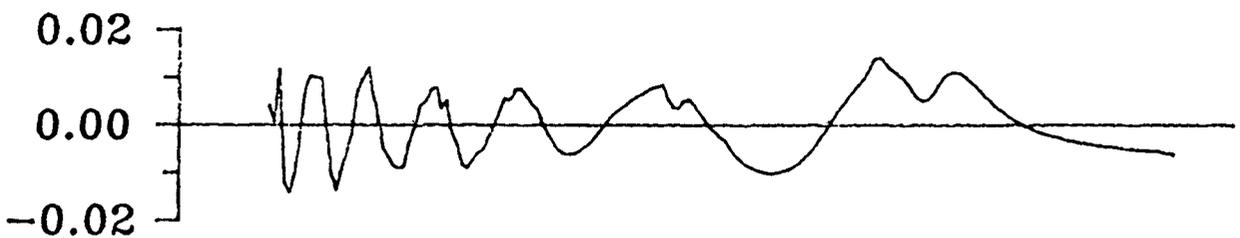
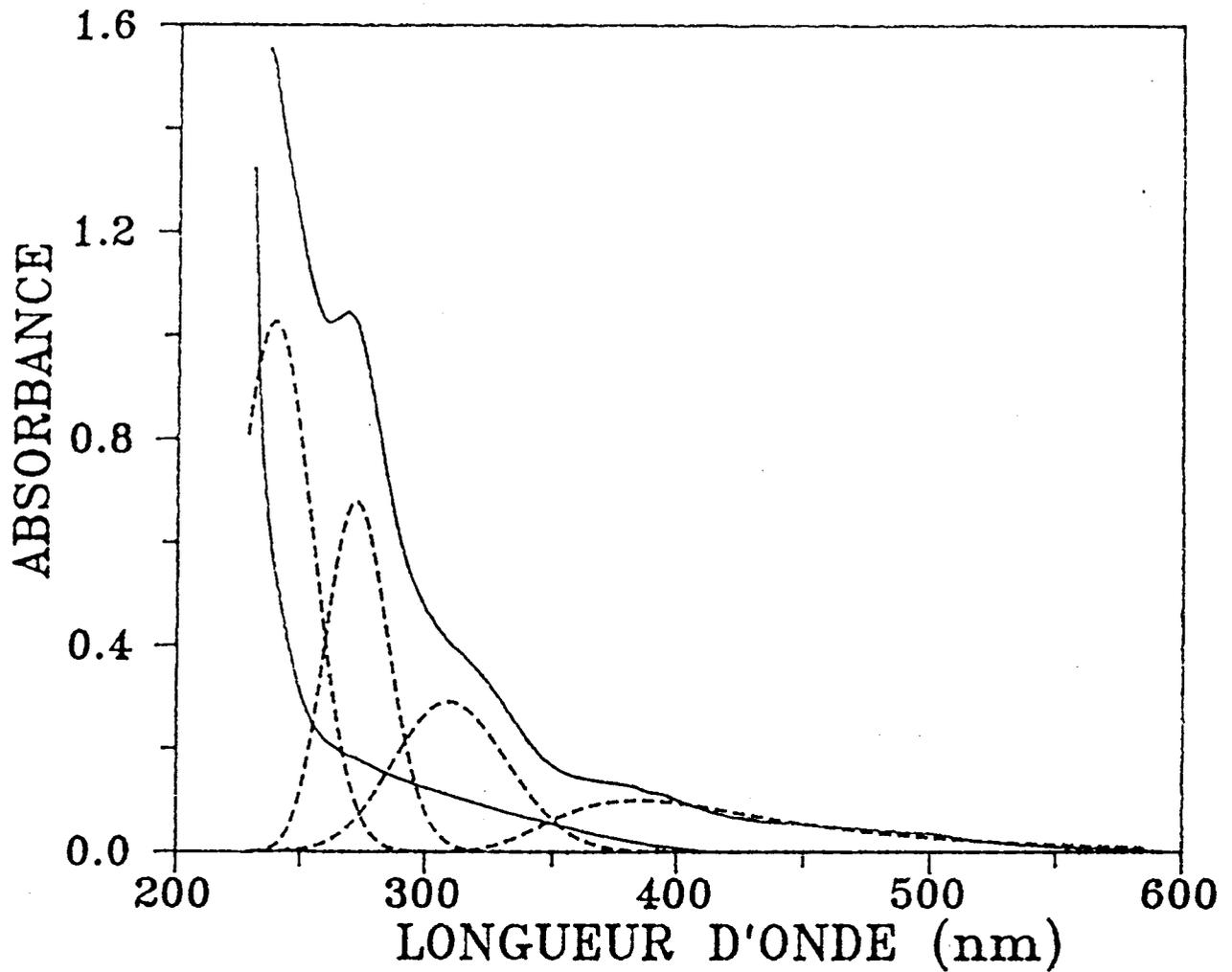
Nos expériences relatives aux solutions  $Li_2S_2-NH_3$  suggèrent que  $S_2^{2-}$  n'est pas dismuté en milieu lithium. La dismutation de  $S_2^{2-}$  devrait donner  $S^{2-}$  et  $S_3^{2-}$ . Le sulfure  $S^{2-}$  est caractérisé par une bande située à 290 nm à 290 K et à 270 nm à 200 K. Les bandes de  $S_3^{2-}$  viennent d'être mises en évidence. Elles sont proches de celles de  $S_2^{2-}$  mais on peut les distinguer les unes des autres. Nous avons donc conclu à la non-dismutation de  $S_2^{2-}$  en milieu lithium. Le spectre d'absorption d'une solution  $Li_2S_2-NH_3$  présente quatre bandes (Fig. V.3), comme le spectre d'une solution  $Li_2S_3-NH_3$ . Sur la figure V.3, on observe deux bandes à 383 et 309 nm ; les deux autres bandes sont du type transfert de charge au solvant (CTTS) ; l'une se déplace de 287 à 270 nm lorsque la température décroît de 280 à 200 K, tandis que l'autre se déplace de 246 à 237 nm. La concentration de la solution étudiée, déterminée par la procédure de préparation, était de  $3 \times 10^{-3}$  M, mais cette solution était saturée. La concentration de  $S_2^{2-}$  en solution était donc inconnue, mais inférieure à  $3 \times 10^{-3}$  M. Ceci ne nous a pas permis de calculer les coefficients d'extinction des bandes situées à 383 et 309 nm.

### V.3. Les solutions $Li_2S_4-NH_3$

Sur les spectres d'absorption des solutions  $Li_2S_4-NH_3$ , on observe toujours à 290 K la bande de  $S_3^-$  à 610 nm. Ceci établit que le polysulfure  $S_4^{2-}$  est dismuté. Cette dismutation avait déjà été mise en évidence par DUBOIS (6) en utilisant la spectrophotométrie et la spectroscopie Raman. Nos expériences de RPE (Chap. VII) confirment ce résultat, ainsi que des expériences d'Electrochimie effectuées par C. JEHOULET (9). Toutes les expériences indiquent que  $S_4^{2-}$  n'est que partiellement dismuté. L'équation de dismutation la plus simple qui puisse être proposée s'écrit :



Cette équation repose sur les deux hypothèses suivantes :  $S_3^{2-}$  n'est pas dismuté en milieu lithium, ce qui vient d'être établi au paragraphe



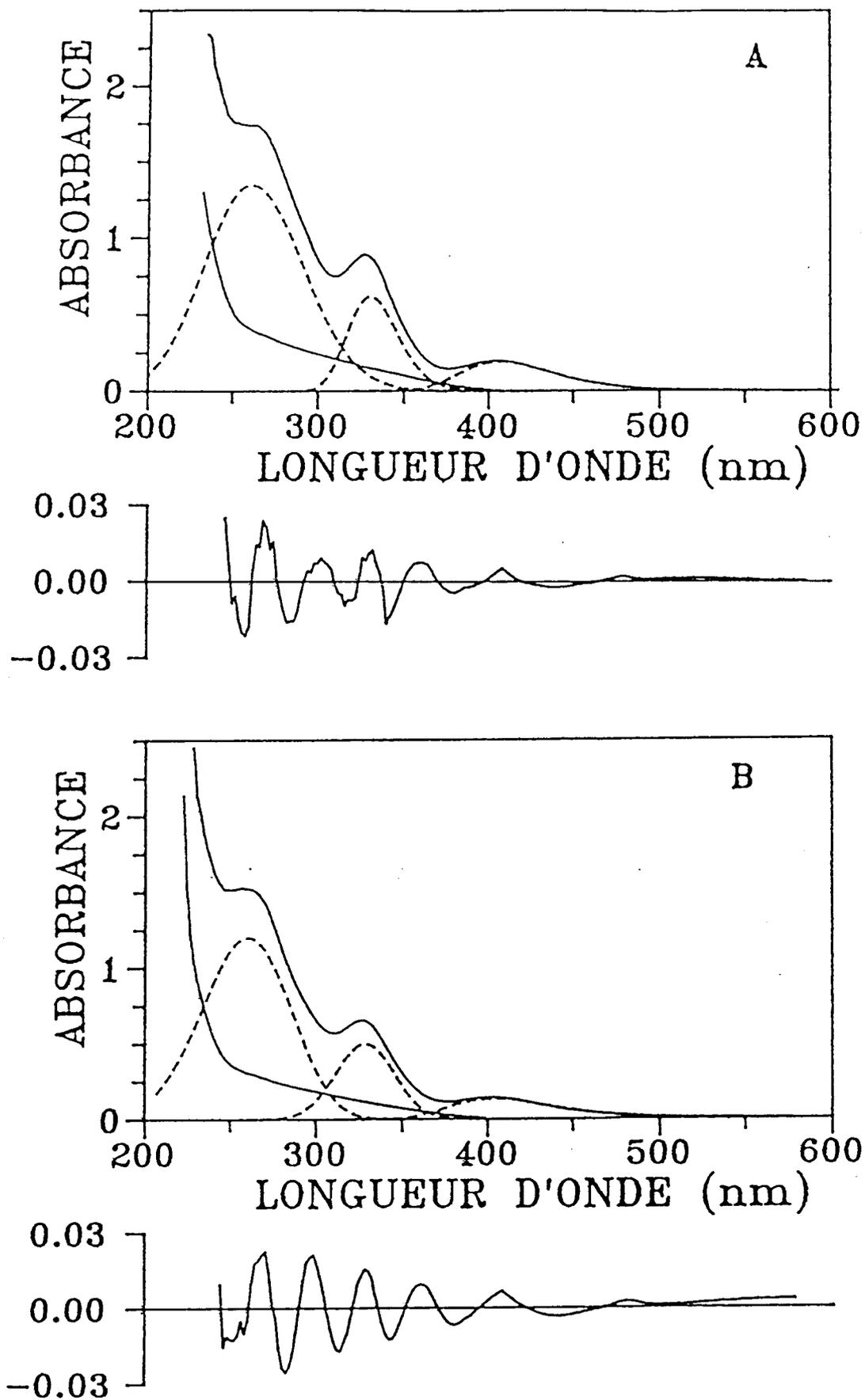
**Fig. V.3 :** Spectre d'absorption décomposé d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{-NH}_3$  de concentration  $3 \times 10^{-3}$  M à 200 K. La solution est saturée. Le chemin optique est de 0,5 mm. Le résidu est présenté sur une échelle 9 fois plus expansée que le spectre.

précédent ;  $S_5^{2-}$  est totalement dismuté, ce qui n'est pas exact comme l'indiquent les expériences présentées au paragraphe suivant. L'équation V.2 est donc une approximation pour décrire l'état d'équilibre.

Les expériences montrent que la dismutation de  $S_4^{2-}$  dépend de la température, et qu'à 200 K,  $S_4^{2-}$  n'est plus dismuté. Lorsque la température décroît la bande d'absorption de  $S_3$  décroît, et elle n'est plus observable à 200 K, comme dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$ . La pente des variations de  $\log A(610)$  en fonction de  $1/T$  est cependant différente de ce qui est observée dans une solution  $S-NH_3$  ou  $Li_2S_6-NH_3$  présentant la même concentration de  $S_3$  à 290 K. On observe dans  $Li_2S_4-NH_3$  une variation linéaire correspondant à un  $\Delta H$  plus faible que celui qui correspond au déplacement de l'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3$  : on obtient environ 35 kJ/mole dans les solutions  $Li_2S_4-NH_3$ , alors que le  $\Delta H$  associé à l'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3$  est proche de 50 kJ/mole. Cette différence est attribuée à la dépendance en température de l'équilibre de dismutation de  $S_4^{2-}$  : cet équilibre est de moins en moins déplacé lorsque la température décroît. Nous considérons qu'à 200 K,  $S_4^{2-}$  n'est pas dismuté. Cette hypothèse repose en particulier sur la non observation des bandes Raman de  $S_6^{2-}$  à 200 K dans les solutions  $Li_2S_4-NH_3$ . La décomposition du spectre d'absorption d'une solution  $Li_2S_4-NH_3$ , à 200 K, permet d'obtenir des bandes d'absorption qui caractérisent  $S_4^{2-}$ . Cette décomposition s'effectue dans de bonnes conditions à 200 K ; des difficultés apparaissent aux températures supérieures.

La figure V.4 présente la décomposition des spectres d'absorption à 200 K de deux solutions  $Li_2S_4-NH_3$  de concentration différente. Ces décompositions aboutissent à des résultats cohérents. On observe trois bandes à 406, 329 et 269 nm. Les coefficients d'extinction de ces bandes sont respectivement égaux à 1080, 3460 et 7510  $M^{-1} cm^{-1}$  en considérant que la concentration de  $S_4^{2-}$  à 200 K est égale à la concentration de la solution.

La décomposition du spectre d'absorption des solutions  $Li_2S_4-NH_3$  à 290 K est difficile. Elle ne pose pas de problème pour les bandes à 610, 406 et 329 nm. Par contre, la région UV entre 290 et 240 nm n'est pas attribuable à une seule bande. Le maximum apparent dans cette région est situé vers 280 nm ; son absorbance est importante, et elle est certainement due en grande partie à  $S_4^{2-}$  qui est la seule espèce de concentration relative élevée dans la solution. Il est probable que la bande de  $S_4^{2-}$  observée à 260 nm à 200 K est une bande CTTS. Les difficultés de décomposition du spectre rencontrées à 290 K sont liées à la présence des



**Fig. V.4 :** Spectre d'absorption décomposé pour deux solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  à 200 K.

A :  $C_0 = 3 \times 10^{-3}$  M et le chemin optique est de 0,5 mm.

B :  $C_0 = 1,2 \times 10^{-3}$  M et le chemin optique est de 1 mm.

Les résidus sont présentés sur une échelle 16 fois plus expansée que les spectres.

espèces qui résultent de la dismutation de  $S_4^{2-}$  c'est-à-dire  $S_3^{2-}$ ,  $S_5^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$ . Ces espèces représentent ensemble 15 % environ de la concentration de la solution à 290 K. Pour ces quatre espèces, seule la bande de  $S_3^-$  à 610 nm est observable sur les spectres bruts et son absorbance est très faible par rapport au reste du spectre.

La diminution de la dismutation de  $S_4^{2-}$  quand la température décroît rend plus faible l'influence des polysulfures qui résultent de cette dismutation. Ceci explique que la décomposition soit facile à 200 K. Paradoxalement, les difficultés de décomposition rencontrées à 290 K résultent de la faible dismutation de  $S_4^{2-}$  : il est difficile de bien prendre en compte des espèces dont la concentration relative est faible, mais pas négligeable.

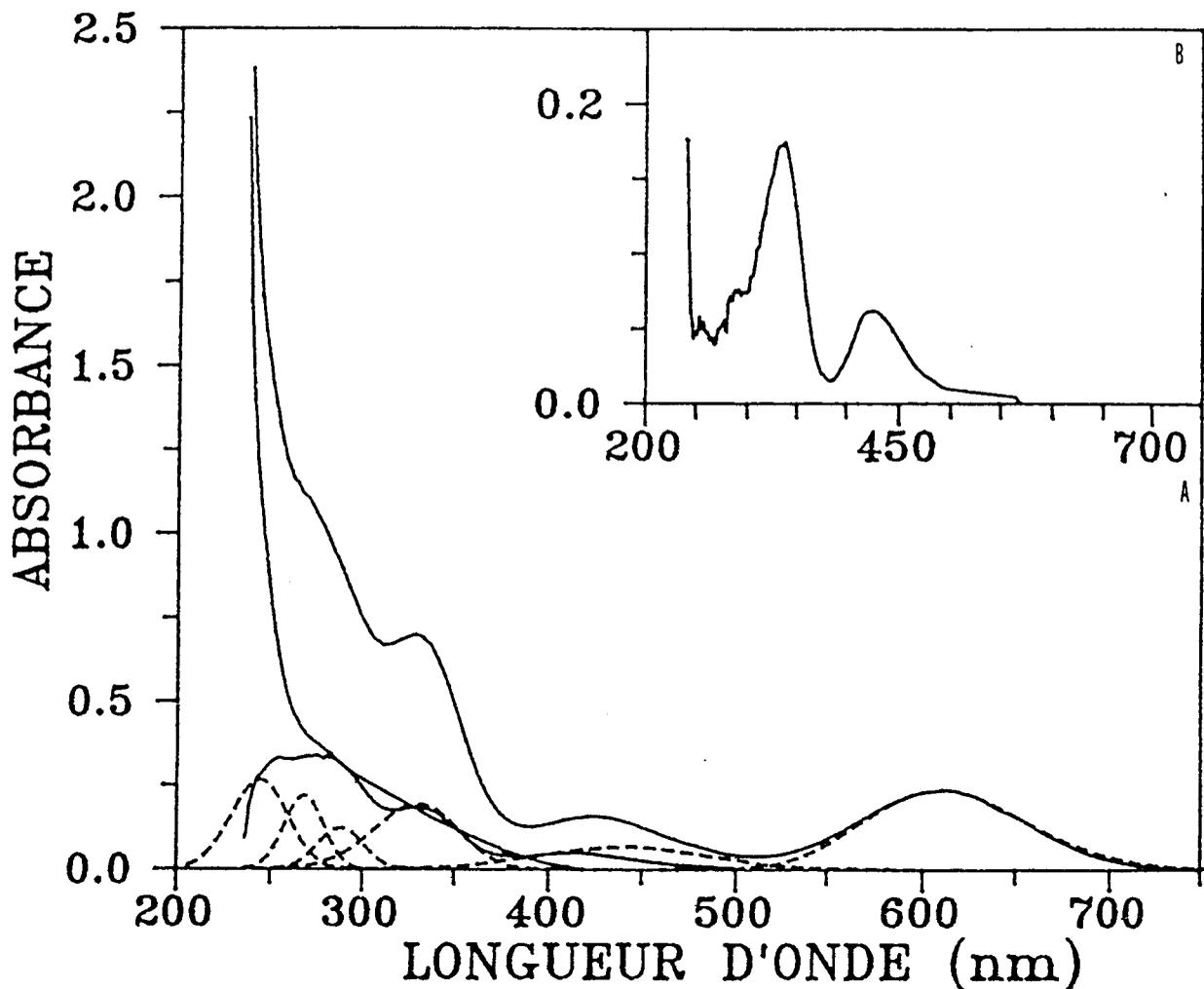
#### V.4. LES SOLUTIONS $Li_2S_5-NH_3$

Sur les spectres d'absorption des solutions  $Li_2S_5-NH_3$ , on observe deux bandes d'absorption dans la région visible : une bande située à 610 nm évidemment attribuable à  $S_3^-$ , sa présence indique que  $S_5^{2-}$  est dismuté, et une autre bande 420-425 nm. DUBOIS (5) avait déjà abordé le problème de l'existence de  $S_5^{2-}$  en solution et sa conclusion était que  $S_5^{2-}$  est fortement ou totalement dismuté. C'est à cette question que nous allons essayer de répondre. Nos expériences indiquent que  $S_5^{2-}$  est fortement dismuté, mais pas totalement. Nous avons montré qu'en milieu lithium,  $S_6^{2-}$  n'est pas dismuté et que  $S_4^{2-}$  l'est faiblement. L'équation la plus simple qui puisse être proposée pour la dismutation de  $S_5^{2-}$  est :



$S_6^{2-}$  absorbe à 440 nm et  $S_4^{2-}$  à 406 nm, mais le coefficient d'extinction molaire de  $S_6^{2-}$  à 440 nm est le double de celui de  $S_4^{2-}$  à 406 nm. Si la dismutation de  $S_5^{2-}$  était totale suivant l'équation V.3, la bande d'absorption d'une solution  $Li_2S_5-NH_3$  devrait être située à une longueur d'onde un peu plus élevée que 420-425 nm, qui est la position de la bande expérimentalement observée. Ceci est déjà une indication que la dismutation de  $S_5^{2-}$  n'est pas complète. Nous allons maintenant le montrer quantitativement.

Pour mettre en évidence les bandes de  $S_5^{2-}$  dans le spectre d'absorption d'une solution  $Li_2S_5-NH_3$ , nous avons d'abord soustrait la



**Fig. V.5 :** Spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-NH}_3$  de concentration  $2,4 \times 10^{-3} \text{ M}$  à 285 K. Le spectre A représente le spectre brut (—), la bande du solvant (---) et les différentes contributions de  $\text{S}_6^{2-}$  (— · —),  $\text{S}_3$  (— — —) et  $\text{S}_4^{2-}$  (— · · —). Le spectre B correspond à l'absorbance obtenue après soustraction des bandes de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_3$  et  $\text{S}_4^{2-}$  du spectre expérimental.

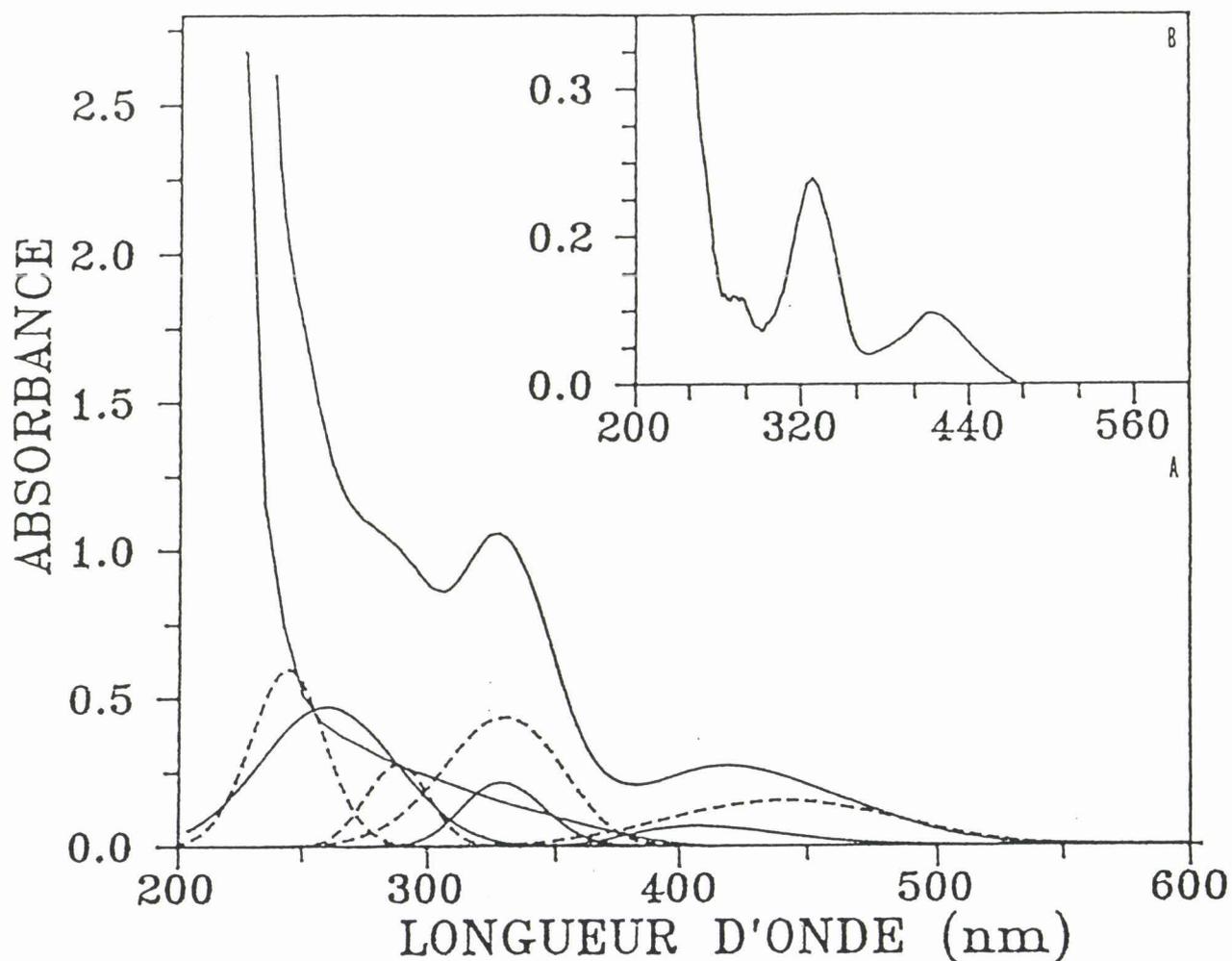


Fig. V.6 : Spectre d'absorption d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-NH}_3$  de concentration  $2,4 \times 10^{-3}$  M à 200 K. Le spectre A représente le spectre brut (—), la bande du solvant (---) et les contributions de  $\text{S}_6^{2-}$  (---) et de  $\text{S}_4^{2-}$  (—). Le spectre B correspond à l'absorbance obtenue après soustraction des bandes de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}_6^{2-}$  et  $\text{S}_4^{2-}$  du spectre expérimental.

contribution du solvant, et celles de  $S_6^{2-}$ ,  $S_3^-$  et  $S_4^{2-}$ . La concentration de  $S_6^{2-}$  est déduite de l'absorbance de  $S_3^-$  à 610 nm en utilisant l'équation V.1. La concentration totale de  $S_6^{2-}$  (c'est-à-dire  $[S_6^{2-}] + \frac{1}{2} [S_3^-]$ ) peut être déterminée. Elle représente 44 % de la concentration analytique de la solution. En prenant l'équation V.3 comme hypothèse de dismutation de  $S_5^{2-}$ , nous avons donc :

$$[S_4^{2-}] = [S_6^{2-}]$$

Les caractéristiques des bandes de  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  ont été établies au chapitre III, celles de  $S_4^{2-}$  ont été établies au paragraphe V.3. Nous avons effectué la décomposition des spectres d'absorption obtenus à 285 et à 200 K pour une solution  $Li_2S_5-NH_3$  de concentration  $C_0$  égale à  $2,4 \times 10^{-3}$  M. Les décompositions à ces deux températures conduisent au même résultat :  $S_5^{2-}$  possède deux bandes d'absorption situées à 417 et à 329 nm (Figs. V.5 et 6).

La décomposition à 200 K ne pose pas de problème car les bandes de  $S_6^{2-}$  et  $S_4^{2-}$  sont bien définies. Par contre, nous avons vu au paragraphe précédent que les bandes de  $S_4^{2-}$  ne sont pas bien caractérisées aux températures élevées. Pour décomposer le spectre d'absorption d'une solution  $Li_2S_5-NH_3$  à 285 K nous avons d'abord soustrait les contributions de  $S_3^-$  et de  $S_6^{2-}$  ; nous avons pris en compte les contributions de  $S_4^{2-}$  en faisant l'approximation que celle-ci était égale au spectre d'une solution  $Li_2S_4-NH_3$  de concentration égale à la concentration de  $S_4^{2-}$  dans la solution étudiée. Nous avons donc considéré que la contribution de  $S_4^{2-}$  était égale au spectre d'une solution  $Li_2S_4-NH_3$  de concentration égale à 44 % x  $2,4 \times 10^{-3}$  M. Cette démarche surestime probablement les contributions de  $S_4^{2-}$ .

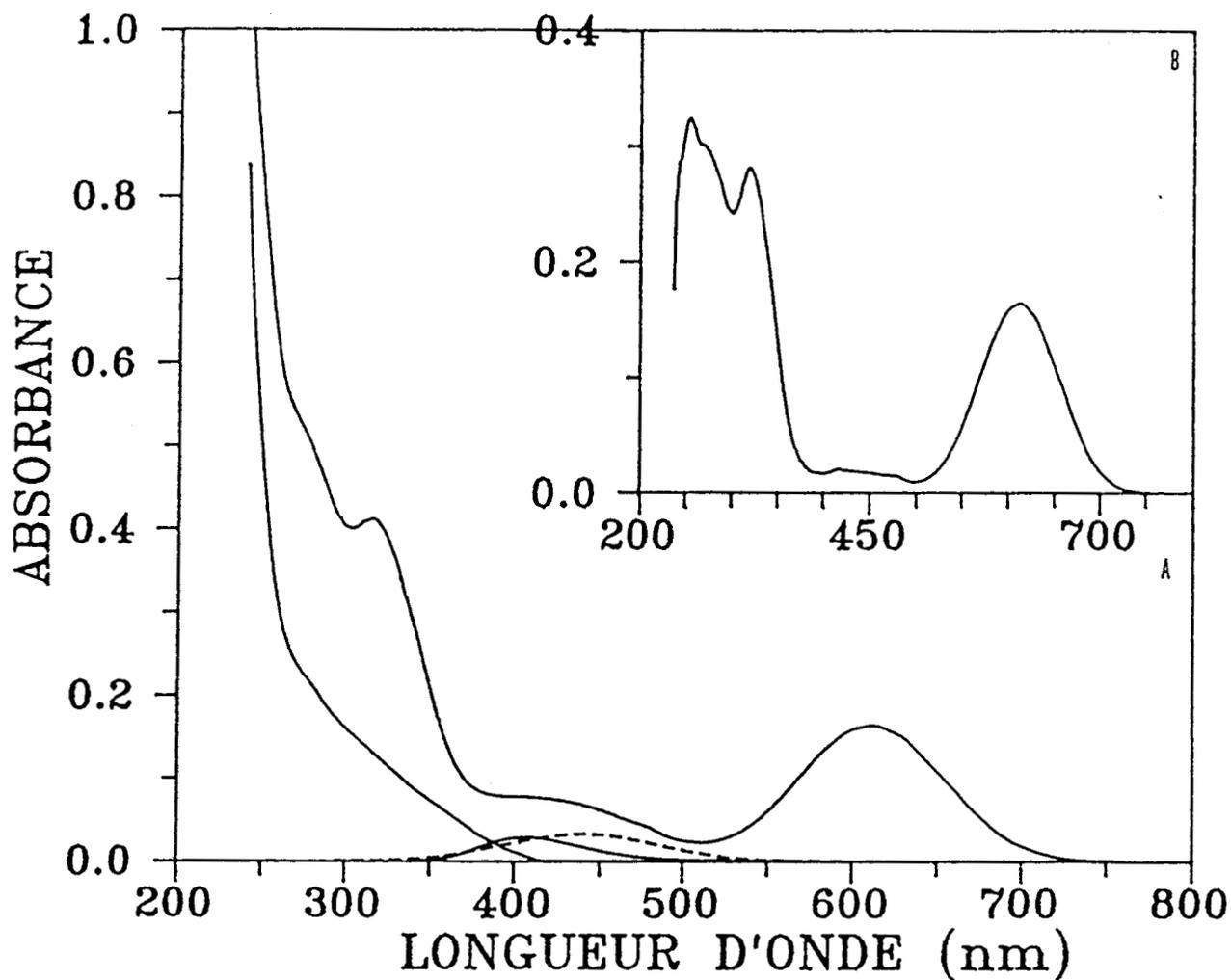
#### V.5. LES SOLUTIONS $(NH_4)_2S_6-NH_3$

DUBOIS (6) a montré que  $S_6^{2-}$  est dismuté en milieu ammonium. La preuve de cette dismutation est la suivante : l'absorbance à 610 nm, c'est-à-dire la concentration de  $S_3^-$  est plus faible dans une solution  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  que dans une solution  $Li_2S_6-NH_3$ , pour une même concentration analytique de ces solutions. Il n'est pas étonnant que  $S_6^{2-}$  soit dismuté en milieu ammonium alors qu'il ne l'est pas en milieu lithium ; nous avons déjà indiqué que les polysulfures sont systématiquement plus dismuté en milieu ammonium qu'en milieu lithium. La dismutation de  $S_6^{2-}$  en milieu

ammonium donne une ou plusieurs espèces plus réduites que  $S_6^{2-}$  (c'est-à-dire un ou plusieurs polysulfures) et une ou plusieurs espèces plus oxydées que  $S_6^{2-}$ . Le polysulfure de degré supérieur dans l'ammoniac étant  $S_6^{2-}$ , et  $S_4N^-$  n'étant pas observé à 200 K dans les solutions  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  par spectrophotométrie ou spectroscopie Raman, il est naturel de penser que l'espèce plus oxydée que  $S_6^{2-}$  dans ces solutions est  $S_{am}$ . Nous avons déterminé les caractéristiques spectrophotométriques de cette espèce au chapitre IV, puisque  $S_{am}$  est l'espèce majoritaire dans les solutions  $S-NH_3$  assez concentrées. Nous avons donc cherché à mettre en évidence  $S_{am}$  dans les solutions  $(NH_4)_2S_6-NH_3$ . Dans ces solutions, pour une température supérieure à 200 K, la concentration de  $S_6^{2-}$  est définie par :

$$[S_6^{2-}]_T = [S_6^{2-}] + \frac{1}{2} [S_3^-] \quad (V.4.)$$

La concentration de  $S_3^-$  est déduite de l'absorbance à 610 nm et la concentration de  $S_6^{2-}$  est déduite de celle de  $S_3^-$  comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de ce chapitre (Eq. V.1). Pour une solution  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  dont la concentration est  $C_0 = 1,2 \times 10^{-3}$  M, la concentration totale de  $S_6^{2-}$  est égale à 53 % de  $C_0$ , ce qui signifie que presque la moitié du  $S_6^{2-}$  est dismutée. Pour établir l'existence de  $S_{am}$  dans les solutions  $(NH_4)_2S_6-NH_3$ , nous avons d'abord examiné l'absorbance de ces solutions entre 400 et 500 nm. On sait que dans cette région  $S_6^{2-}$  (440 nm),  $S_5^{2-}$  (417 nm),  $S_4^{2-}$  (406 nm) et  $S_{am}$  (420 nm) peuvent absorber. On néglige la contribution de  $S_5^{2-}$  ; celle-ci est faible dans  $Li_2S_5-NH_3$  et ne peut qu'être plus faible dans les solutions considérées. La contribution de  $S_6^{2-}$  est déduite de sa concentration. Celle de  $S_4^{2-}$  est estimée en faisant l'hypothèse que la dismutation d'un anion  $S_6^{2-}$  donne un anion  $S_4^{2-}$ , et que ce dernier ne se dismute pas. La concentration de  $S_4^{2-}$  est alors égale à 47 % de  $C_0$ . Cette contribution de  $S_4^{2-}$  est vraisemblablement une surestimation de la contribution réelle car cette espèce est dismutée. Sur la figure V.7, nous présentons le spectre d'absorption d'une solution  $(NH_4)_2S_6-NH_3$ , et le spectre résiduel après soustraction des contributions de  $NH_3$ , de  $S_6^{2-}$  et de  $S_4^{2-}$ . La valeur de l'absorbance résiduelle vers 420 nm est égale à 0,02 ; elle est significative devant la contribution de  $S_6^{2-}$  à 440 nm (0,032) et devant celle de  $S_4^{2-}$  à 406 nm (0,028). Nous attribuons cette absorbance résiduelle à 420 nm à  $S_{am}$ . Dans une deuxième étape, nous soustrayons maintenant les bandes de  $S_6^{2-}$ ,  $S_3^-$  dans la région UV et la bande de  $S_4^{2-}$  à 329 nm (Fig. V.8). Sur le spectre résiduel, on observe la bande de  $S_3^-$  à 610 nm, la bande de  $S_{am}$  à 420 nm et deux bandes situées vers 300 et 250 nm. Ces bandes sont trop intenses pour être attribuées en totalité à



**Fig. V.7 :** Mise en évidence de la bande de  $S_{am}$  à 420 nm. Le spectre A représente les contributions de  $S_4^{2-}$  (—) et  $S_6^{2-}$  (---) entre 400 et 500 nm à 285 K. Le spectre B correspond à l'absorbance obtenue après soustraction de la bande du solvant et des bandes de  $S_6^{2-}$  à 440 nm et  $S_4^{2-}$  à 406 nm du spectre expérimental. Le chemin optique est de 0,5 mm.

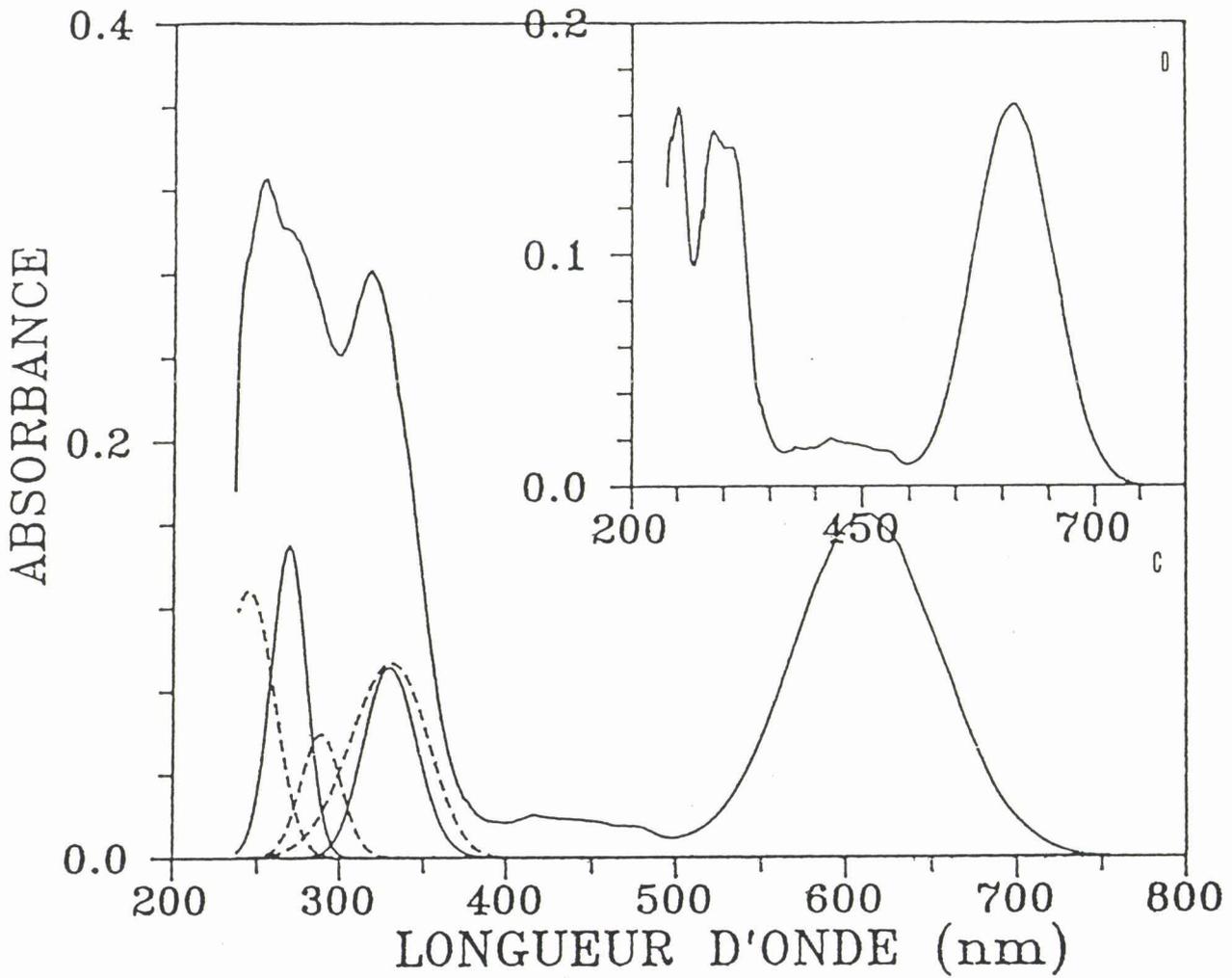


Fig. V.8 : Représentation (C) de la contribution de  $S_3^-$ ,  $S_4^{2-}$  (—) et  $S_6^{2-}$  (---) dans la partie UV du spectre B de la figure V.7. Le spectre D correspond à l'absorbance résiduelle de la différence entre le spectre B et les bandes de  $S_3^-$ ,  $S_4^{2-}$  et  $S_6^{2-}$ .

$S_{am}$ . Dans les solutions S-NH<sub>3</sub>, nos résultats indiquent en effet que, pour  $S_{am}$ ,  $\epsilon(300) / \epsilon(420)$  est égal à 3 et que  $\epsilon(250) / \epsilon(420)$  est égal à 3,5. La contribution de  $S_{am}$  aux bandes obtenues à 300 et 250 nm ne peut représenter que la moitié environ de l'absorbance de ces bandes. L'autre moitié doit surtout être attribuée à  $S_4^{2-}$  dont la bande située à 300 nm n'a pu être soustraite car nous avons pu obtenir ses caractéristiques à 200 K, mais pas aux températures proches de l'ambiante.

Ces calculs, malgré les approximations inévitables, montrent que  $S_{am}$  est bien l'espèce plus oxydée que  $S_6^{2-}$  obtenue lors de sa dismutation.

#### V.6. CONCLUSION

La décomposition des spectres d'absorption des solutions Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>-NH<sub>3</sub> montre, malgré les difficultés rencontrées, que ce milieu est favorable à la détermination des bandes d'absorption des polysulfures parce que plusieurs polysulfures n'y sont pas dismutés :  $S_2^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$  et  $S_6^{2-}$ ;  $S_4^{2-}$  est peu dismuté ; seul  $S_5^{2-}$  est fortement dismuté. Nous avons obtenu une caractérisation plus complète du spectre d'absorption de chaque polysulfure. Il est souhaitable de confirmer les résultats obtenus par l'étude de ces solutions dans une plus grande gamme de concentration. Cette caractérisation spectrophotométrique des polysulfures doit aussi être valable dans d'autres solvants, ce qu'il serait intéressant de vérifier.

Dans ce chapitre, nous avons aussi confirmé la dismutation de  $S_6^{2-}$  en milieu ammonium, et montré que l'espèce oxydée qui résulte de cette dismutation est  $S_{am}$ , espèce où le soufre est au degré d'oxydation zéro et qui a été mise en évidence dans les solutions S-NH<sub>3</sub> et dans les solutions S<sub>7</sub>NH-NH<sub>3</sub>.

Tableau V.1  
Caractéristiques des bandes des différents polysulfures (notre travail)

! Espèces :	! $\lambda(\text{nm})$	! Largeur	! asymétrie	! $\epsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
! $\nu (10^4 \text{cm}^{-1})$	! au maximum	! $\Delta\nu (10^3 \text{cm}^{-1})$	!	!
! $\text{S}_5^{2-}$	! 417	!	!	!
!	! 2,398	!	!	!
!	! -----	! déterminées par différence dans	!	!
!	!	! $\text{Li}_2\text{S}_5\text{-NH}_3$	!	!
!	! 329	!	!	!
!	! 3,039	!	!	!
! $\text{S}_4^{2-}$	! 406	!	!	!
!	! 2,463	! 4.1	! - 0,13	! 1080
!	!	!	!	!
!	! 329	!	!	!
!	! 3,039	! 3.4	! 0,05	! 3460
!	!	!	!	!
!	! 260 (200 K)	!	!	!
!	! 3,846	! 9.5	! 0,25	! 7510
! $\text{S}_3^{2-}$	! 399	!	!	!
!	! 2,506	! 6.5	! - 0,1	! 540
!	!	!	!	!
!	! 322	!	!	!
!	! 3,106	! 5.1	! 0,1	! 1980
!	!	!	!	!
!	! 285 - 265	!	! bande CTTS	!
!	!	!	!	!
!	! 248 - 233	!	! bande CTTS	!
! $\text{S}_2^{2-}$	! 383	!	!	!
!	! 2,611	! 6.9	! - 0,3	!
!	!	!	!	!
!	! 309	!	!	!
!	! 3,236	! 5.5	! 0,1	!
!	!	!	!	!
!	! 287 - 270	!	! bande CTTS	!
!	!	!	!	!
!	! 246 - 237	!	! bande CTTS	!
! $\text{S}_6^{2-}$	! Les caractéristiques des bandes correspondantes sont données			
! $\text{S}_3^-$	! au chapitre III (Tableau III.1).			

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

1. R. MARTIN, W. DOUB, J. ROBERTS, D.T. SAWYER  
Inorg. Chem., 12, 1921, 1973.
2. J. BADOZ-LAMBLING, R. BONNATERRE, G. CAUQUIS, M. DELAMAR, G. DEMANGE  
Electrochim. Acta, 21, 119, 1976.
3. R. BONNATERRE, G. CAUQUIS  
J.C.S. Chem. Comm., 293, 1972.
4. J. PARIS, V. PLICHON  
Electrochim. Acta, 26, 1981, 1983.
5. F. SEEL, H.J. GUTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI  
Pure Appl. Chem., 45, 49, 1977.
6. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
7. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
8. J.T. NELSON, J.J. LAGOWSKI  
Inorg. Chem., 862, 6, 1967.
9. C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR  
Electrochemical studies of lithium tetrasulfide in solution in liquid ammonia.  
A paraître dans J. Electroanal. Chem.



## CHAPITRE VI

ETUDES RPE :METHODES EXPERIMENTALES ET CALIBRATION DU SPECTROMETRE

## VI.1. INTRODUCTION

## VI.2. METHODES EXPERIMENTALES

VI.2.1. Le spectromètre RPE

VI.2.2. Réalisation des spectres

VI.2.3. Les échantillons

VI.2.4. Traitement des spectres

VI.3. CALIBRATION DU SPECTROMETRE RPE AVEC LE RADICAL  $S_3^-$



## VI.1. INTRODUCTION

Les études RPE que nous avons réalisées avaient pour but d'observer et de caractériser le signal du radical  $S_3^-$  dans des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac. Dans ces solutions, le radical  $S_3^-$  a été identifié par spectrophotométrie et par spectroscopie Raman (1,2,3), mais comme nous l'avons indiqué au chapitre I, il n'avait pas été observé par RPE dans l'ammoniac liquide. Nous avons aussi pour objectif de déterminer sa concentration. Cet objectif était plus difficile à atteindre, parce que, comme nous le verrons, le signal RPE de  $S_3^-$  est peu intense et très large (100 à 200 G dans l'ammoniac). Il faut indiquer que dans ces solutions très colorées, la RPE est la technique qui se prête le mieux à la mesure de la concentration de cette espèce dans les solutions concentrées. Cet objectif était utile car des expériences d'électrochimie en cours dans notre laboratoire montrent que  $S_3^-$  est une espèce électroactive (4). Comme indiqué au chapitre I, nous voulions aussi examiner si  $S_3^-$  est la seule espèce radicalaire dans les solutions étudiées et si  $S_3^-$  est également présent dans les solutions de soufre dans les amines et dans d'autres solvants. Dans le premier des trois chapitres consacrés à nos expériences RPE, nous allons présenter successivement nos méthodes expérimentales (spectromètre, échantillons), la méthode du traitement du signal, et la technique de calibration du spectromètre RPE. Nous avons mis en oeuvre une méthode originale de calibration qui utilise le signal de  $S_3^-$  dans des solutions  $Li_2S_6-NH_3$  diluées. Nous présentons cette méthode de manière détaillée.

## VI.2. METHODES EXPERIMENTALES

### VI.2.1. Le spectromètre RPE

Nous avons utilisé un spectromètre BRUKER ESP 300 piloté par le logiciel de traitement de données ESP 1600. Cet appareil est équipé d'un électroaimant qui fournit un champ magnétique statique pouvant atteindre environ 10 000 G. Il fonctionne dans la bande X des hyperfréquences (8,5 à 9,6 GHz). Son klystron peut délivrer une puissance maximale de 200 mW. La fréquence et l'amplitude de la modulation du champ magnétique sont variables. Nous avons utilisé une cavité de type TE 102. Les spectres sont obtenus à différentes températures entre 290 et 200 K, avec des intervalles de température de 5 ou 10 (K). Ces températures sont obtenues en faisant circuler dans un cryostat l'azote gazeux produit par la vaporisation d'azote liquide. Les températures sont régulées à 0.1 degré près avec l'unité de régulation BRUKER.

### VI.2.2. Obtention des spectres

Le centre du signal de résonance est toujours proche de 3323 G. Nous avons en effet observé que la position du signal est indépendante de la température et de la concentration des solutions. Nous avons généralement effectué un balayage de 1000 G de chaque côté du champ central ; dans une expérience, on fait donc varier le champ de 2323 à 4323 G. Un balayage aussi étendu est nécessaire parce que le signal étudié est très large (100 à 200 G.). Nous avons à plusieurs reprises vérifié que des signaux n'étaient pas observables en dehors de cette gamme de champ magnétique. Dans nos conditions d'utilisation, la fréquence du klystron était comprise entre 9,43 et 9,45 GHz. Le klystron était utilisé à une puissance de 2 mW. Nous avons vérifié qu'avec cette puissance, le signal n'était pas saturé. La fréquence de modulation du champ était égale à 100 kHz. L'amplitude de la modulation a toujours été prise égale à 10 G., pour ne pas détériorer les bobines de modulation.

Les réglages du gain et la constante de temps du détecteur sont ajustés en fonction de l'intensité du signal. Pour les signaux les plus faibles, le gain est légèrement supérieur à  $10^6$ , et la constante de temps est égale à 320 ms. ; pour les signaux les plus favorables, le gain est proche de  $10^5$  et la constante de temps est égale à 80 ms. . Les spectres sont pris avec un nombre de points de mesure égal à 1024 et la durée de prise de mesure est égale à 4 fois la constante de temps pour chaque point de mesure. On enregistre la dérivée du signal d'absorption.

Pour un échantillon donné, les paramètres de mesure ne sont pas modifiés pendant l'étude en fonction de la température ; ils sont conservés identiques à ceux qui ont été choisis à 290 K.

Le logiciel de traitement de données ESP 1600 commande la réalisation des enregistrements des spectres, et permet de les stocker. Pour les traiter quantitativement, les spectres sont transférés sur un micro-ordinateur PC AT par le logiciel KERMIT.

### VI.2.3. Les échantillons

Les solutions de soufre ou de polysulfures dans l'ammoniac ou la méthylamine sont préparées suivant la méthode décrite au chapitre II. Les solutions sont contenues dans des tubes cylindriques en silice transparente de qualité synthétique (Quartz suprasil Heraus). La partie inférieure de la cellule a une longueur de 60 mm et un diamètre intérieur de 1 mm (pour les solutions concentrées) ou de 2 mm (pour les solutions diluées) ; c'est cette partie qui est située à l'intérieur de la cavité pendant l'expérience. La partie supérieure de la cellule a une longueur de 80 mm et un diamètre intérieur de 3 mm. Les cellules contiennent de la solution jusque la moitié de leur partie supérieure. La hauteur de solution est toujours supérieure à la hauteur de la cavité. Le positionnement de l'échantillon dans la cavité assure que la hauteur de solution soumise au phénomène de résonance est toujours la même. Les diamètres intérieurs (1 ou 2 mm) de la partie de l'échantillon située dans la cavité ont été choisis pour que l'accord de la cavité puisse être réalisé facilement.

Le diamètre intérieur moyen de la partie inférieure de chaque cellule a été déterminé à l'aide de mercure. Pour les tubes de 2 mm, le diamètre réel est proche de cette valeur, mais pour les tubes de 1 mm, le diamètre réel est parfois proche de 1,2 ou 1,3 mm.

### VI.2.4. Traitement des spectres

Après leur transfert sur un micro-ordinateur, le profil des spectres est étudié par la méthode des moindres carrés non linéaires, décrite au chapitre II. Pour les gains élevés qui doivent être utilisés pour enregistrer les spectres, la ligne de base présente une dérive. Nous avons observé que cette ligne de base a une forme qui est assimilable à une parabole, et que les signaux ont un profil lorentzien. Nos signaux expérimentaux sont ajustés à la somme  $f(H)$  d'une parabole et de la dérivée d'une lorentzienne. En utilisant pour celle-ci l'expression donnée par POOLE (5), nous avons :

$$f(H) = \frac{16 Y [2(H-H_0) / \Delta H_{pp}]}{\left\{ 3 + [2(H-H_0) / \Delta H_{pp}]^2 \right\}^2} + a(H-H_0)^2 + b(H-H_0) + c \quad (\text{VI.1})$$

où  $Y$  est l'ordonnée maximum du signal.

$H$  est le champ magnétique.

$H_0$  est le champ magnétique central du signal de résonance.

$\Delta H_{pp}$  est la largeur pic à pic de la dérivée.

a, b, c sont les paramètres de la parabole qui décrit la ligne de base.

L'ajustement des résultats expérimentaux à la fonction  $f(H)$  par la méthode des moindres carrés non linéaires permet de déterminer les 6 paramètres qui interviennent dans  $f(H)$  ainsi que l'incertitude sur ces paramètres. Cet ajustement est satisfaisant pour toutes les solutions étudiées, à toute température. Cet accord est mis en évidence sur la figure VI.1 pour trois types de solutions ( $S-NH_3$  ;  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  ;  $Li_2S_4-CH_3NH_2$ ).

La détermination des paramètres de  $f(H)$  permet de calculer l'aire  $A_S$  du signal d'absorption ; c'est en effet cette quantité qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce paramagnétique (5). En fonction des paramètres  $Y$  et  $\Delta H_{pp}$  de la dérivée,  $A_S$  s'exprime par (5) :

$$A_S = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} Y (\Delta H_{pp})^2 \quad (VI.2)$$

Mais pour que les aires calculées pour les différentes solutions puissent être comparées entre elles, il faut les normaliser en divisant par le gain et le temps de passage utilisés pour une solution donnée.

L'aire du signal d'absorption peut aussi être calculée par intégration numérique en utilisant le logiciel ESP 1600. Nous utilisons cette méthode au début de nos expériences. Nous avons constaté que les valeurs ainsi obtenues sont toujours inférieures à celles déterminées par la méthode de l'ajustement décrite plus haut. Cette différence s'explique par le profil lorentzien du signal, et par sa largeur importante, comme nous allons le montrer maintenant. L'intégration numérique d'un signal RPE tronqué conduit à une valeur trop faible de l'aire du signal d'absorption. Un signal d'absorption lorentzien peut se mettre sous la forme (5) :

$$\frac{y_m}{1 + [2(H-H_0) / \Delta H_{1/2}]^2}$$

où  $y_m$  est le maximum du signal d'absorption,  $H_0$  le champ central et  $\Delta H_{1/2}$  la largeur à mi-hauteur. L'amplitude de balayage du champ étant égale à  $H'$  de chaque côté du champ central, c'est-à-dire de  $H_1 = H_0 - H'$  à  $H_2 = H_0 + H'$ , l'aire du signal d'absorption est définie par :

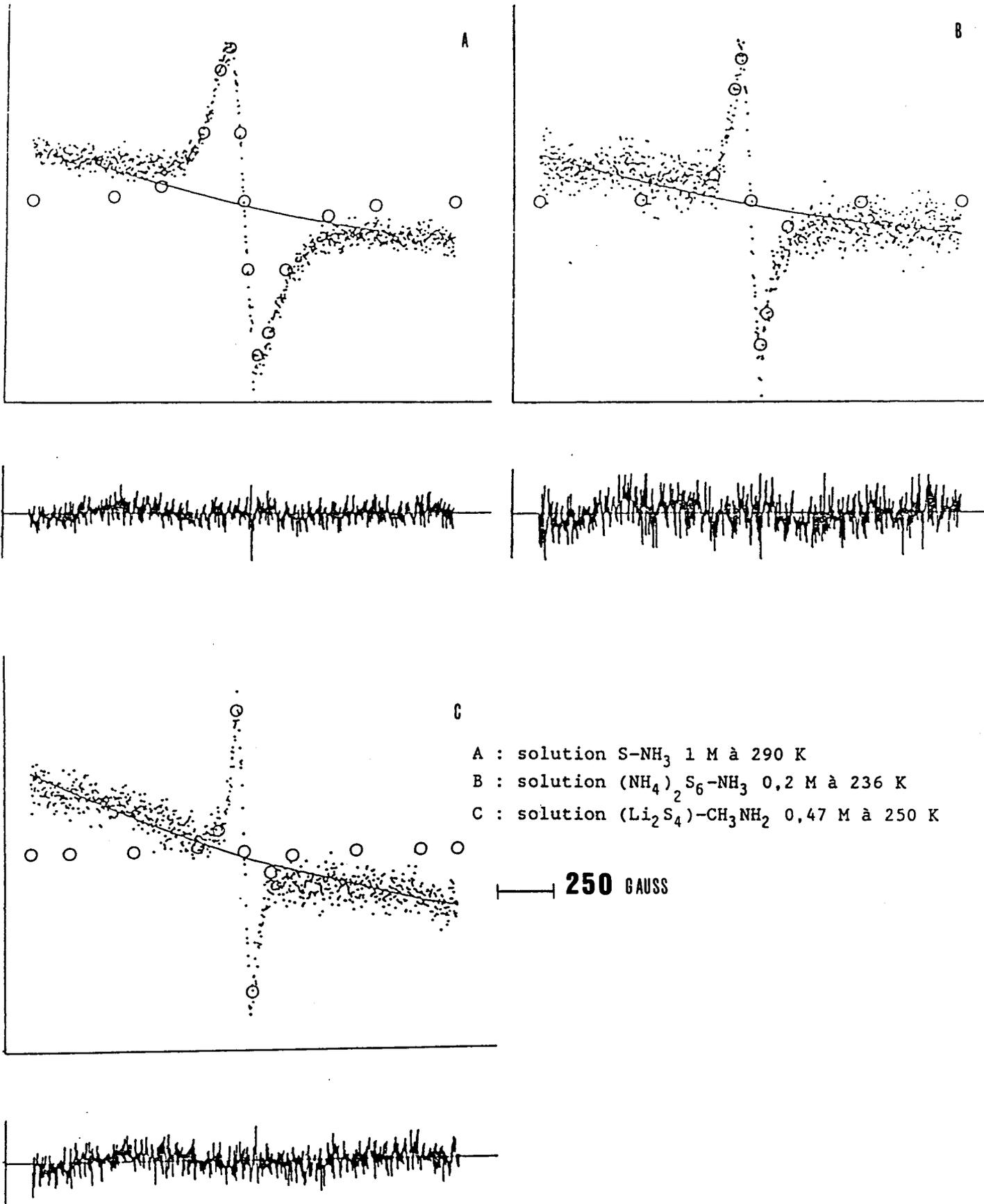


Fig. VI.1 : Signal RPE expérimental de  $S_3$  avec son ajustement à la somme d'une lorentzienne et d'une parabole.

... points expérimentaux

ooo courbe lorentzienne (signal)

— courbe parabolique (ligne de base).

Le résidu est représenté à la même échelle que le signal

$$A_S' = \int_{H_1}^{H_2} \frac{y_m dH}{1 + [2(H-H_0) / \Delta H_{1/2}]^2} \quad (\text{VI.3})$$

En posant  $x = 2(H-H_0) / \Delta H_{1/2}$ , on obtient, en utilisant la symétrie du signal :

$$A_S' = y_m \Delta H_{1/2} \int_0^{x'} \frac{dx}{1 + x^2} = y_m \Delta H_{1/2} \text{Arc tg } x'$$

avec  $x' = 2H' / \Delta H_{1/2}$

La véritable valeur de l'aire du signal d'absorption, obtenue pour un balayage suffisamment étendu est :

$$A_S = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y_m dH}{1 + [2(H-H_0) / \Delta H_{1/2}]^2} = \frac{\pi}{2} y_m \Delta H_{1/2}$$

Le rapport de  $A_S$  à  $A_S'$  est donc :

$$\frac{A_S}{A_S'} = \frac{\pi}{2} \left( \text{Arc tg } \frac{2 H'}{\Delta H_{1/2}} \right)^{-1}$$

En utilisant l'expression de  $\Delta H_{1/2}$  en fonction de  $\Delta H_{pp}$  (5),

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{3} \Delta H_{pp}$$

On obtient finalement :

$$\frac{A_S}{A_S'} = \frac{\pi}{2} \left( \text{Arc tg } \frac{2 H'}{\sqrt{3} \Delta H_{pp}} \right)^{-1} \quad (\text{VI.4})$$

Le tableau VI.1 présente les valeurs du rapport  $A_S / A_S'$  pour différentes valeurs de  $H'$  et de  $\Delta H_{pp}$ . Nous avons pris des valeurs élevées de  $\Delta H_{pp}$ , qui ont l'ordre de grandeur de celles que nous avons mesurées, dans différentes solutions.

Tableau VI.1  
Influence d'un balayage insuffisamment étendu  
sur l'aire d'un signal lorentzien

H'	$\Delta H_{pp}$	$A_S / A'_S$						
500	160	1,208	140	1,178	100	1,122	80	1,096
800	160	1,122	140	1,106	100	1,074	80	1,058
1000	160	1,096	140	1,083	100	1,058	80	1,046
1500	160	1,062	140	1,054	100	1,038	80	1,03
2000	160	1,046	140	1,04	100	1,028	80	1,022

Ce tableau montre que pour obtenir des valeurs satisfaisantes de  $A'_S$  par intégration numérique, il est nécessaire d'effectuer des balayages extrêmement étendus : un balayage  $\pm H'$  égal à  $10 \Delta H_{pp}$  conduit à une sous-estimation de  $A'_S$  de l'ordre de 5 %. Dans la situation de notre étude, avec un signal expérimental peu intense, le signal sur les ailes de la lorentzienne est noyé dans le bruit sur une gamme de champ magnétique assez importante.

L'intégration numérique pour obtenir l'aire du signal conduit donc à des valeurs imprécises, et systématiquement inférieures à sa véritable valeur. Ces constatations nous ont conduit à déterminer l'aire à partir des paramètres  $Y$  et  $\Delta H_{pp}$  de la dérivée, obtenus en ajustant le signal expérimental à un signal lorentzien par la méthode des moindres carrés non linéaires. Cet ajustement permet d'obtenir les incertitudes  $\Delta Y$  et  $\Delta(\Delta H_{pp})$ , ce qui permet de déterminer l'incertitude relative sur l'aire  $A_S$  du signal :

$$\frac{\Delta A_S}{A_S} \leq 2 \frac{\Delta(\Delta H_{pp})}{\Delta H_{pp}} + \frac{\Delta Y}{Y} \quad (\text{VI.5})$$

Les incertitudes  $\Delta Y$  et  $\Delta(\Delta H_{pp})$  dépendent évidemment de l'intensité du signal étudié. Elles sont d'autant plus faibles que la concentration du radical  $S_3^-$  est élevée. Elles sont donc plus faibles à la température ambiante qu'à 200-210 K. A 290 K, dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ ,  $\Delta A_S/A_S$  est compris entre 0,5 et 1 % suivant la concentration de la solution, et pour les solutions  $\text{S-NH}_3$  ou  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_4$  entre 2 et 3 %. A 210 K, cette incertitude est de l'ordre de 10 % pour les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ , et elle est comprise entre 15 et 20 % dans les autres solutions. Dans la méthylamine, la largeur de raie est plus faible que dans l'ammoniac (90 au lieu de 160 G) et le rapport signal sur bruit légèrement plus élevé conduit à des incertitudes relatives légèrement plus faibles.

### VI.3. CALIBRATION DU SPECTROMETRE RPE AVEC LE RADICAL $S_3^-$

L'aire du signal d'absorption associée à une espèce paramagnétique est proportionnelle à la concentration de cette espèce. Pour déterminer la concentration de cette espèce paramagnétique, il faut calibrer le spectromètre RPE c'est-à-dire déterminer le nombre de spins par unité de volume de la solution. Pour cela, il est nécessaire d'étudier le spectre d'un échantillon dont on connaît la concentration d'une espèce paramagnétique. Les principaux standards connus sont mentionnés par POOLE (5) et ALGER (6). Ces auteurs indiquent aussi les caractéristiques paramagnétiques que doit vérifier l'échantillon standard pour permettre une bonne calibration vis-à-vis de l'échantillon inconnu : les largeurs et les intensités des deux signaux doivent être comparables et l'accord de la cavité pratiquement identique dans les deux cas. Par rapport à nos résultats expérimentaux (signal large et peu intense), les standards proposés dans la littérature ne peuvent pas convenir pour la calibration du spectromètre RPE (les standards ont presque tous des largeurs très faibles). Nous avons donc décidé de calibrer le spectromètre RPE à partir du propre signal de  $S_3^-$  en comparant son signal paramagnétique et sa bande d'absorption à 610 nm dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  (Fig. VI.2). Dans ces solutions, l'aire et l'absorbance ont des valeurs suffisamment élevées pour bien définir la relation entre l'aire du signal RPE et la concentration de  $S_3^-$ .

La proportionnalité entre l'aire du signal d'absorption RPE et la concentration de  $S_3^-$  peut s'écrire :

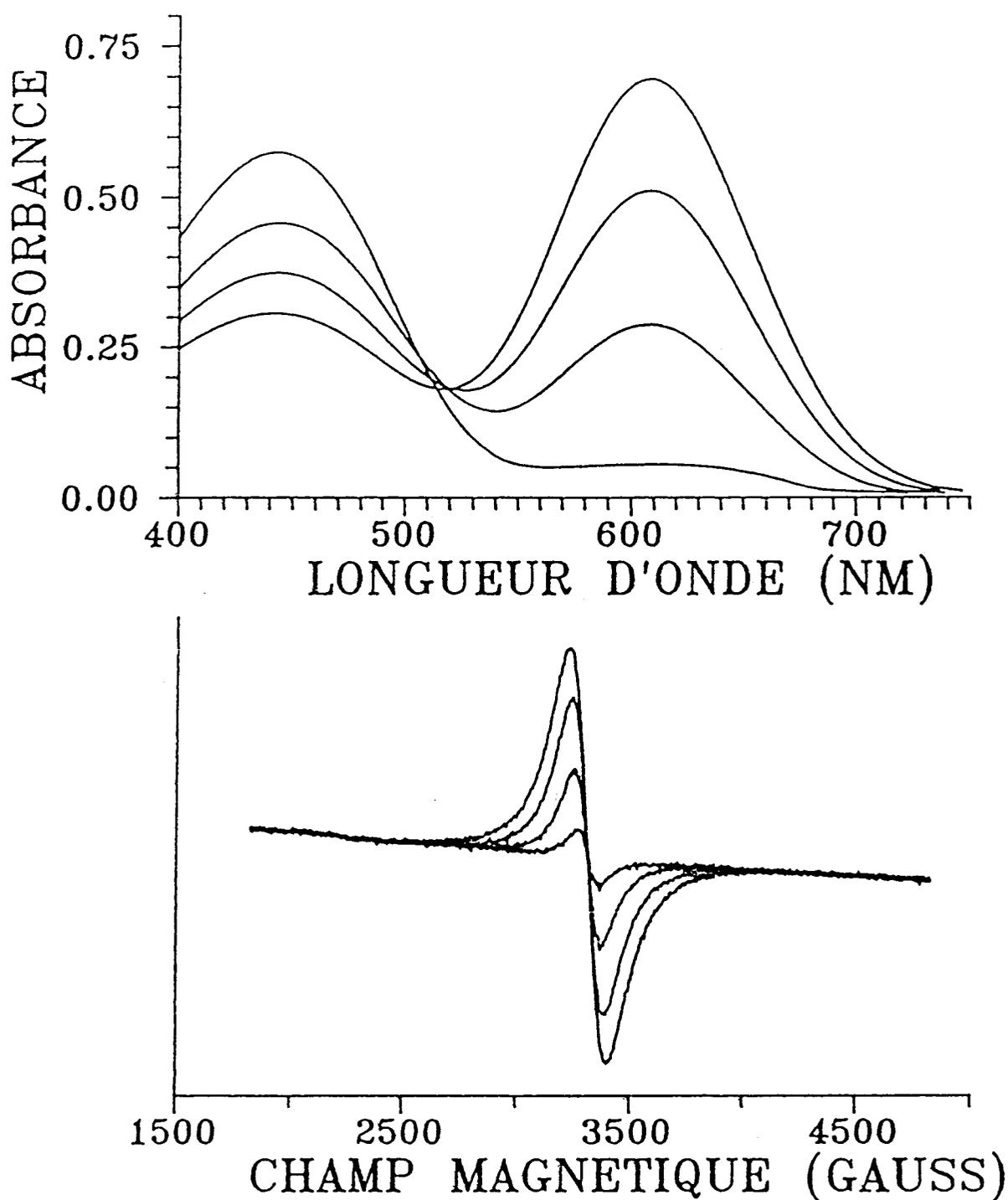
$$A_S = V [S_3^-] / \beta \quad (VI.6)$$

où V est le volume de solution soumis au phénomène de résonance

$\frac{1}{\beta}$  est la constante de proportionnalité.

Pour établir que le radical  $S_3^-$  dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  diluées peut être utilisé comme standard, nous allons comparer l'aire  $A_S$  du signal RPE et l'absorbance A mesurée à 610 nm de cette espèce. Pour des solutions diluées, les deux quantités sont proportionnelles à la concentration de  $S_3^-$ . L'absorbance à 610 nm est exprimée par la loi de BEER-LAMBERT :

$$A(610) = \epsilon \ell [S_3^-] \quad (VI.7)$$



**Fig. VI.2 :** Signal expérimental de  $S_3^-$  en spectrophotométrie et en RPE pour une solution  $Li_2S_6-NH_3$  ( $C_0 = 4 \times 10^{-3} M$ )

- la bande d'absorption de  $S_3^-$  à 610 nm est représentée à  $T = 284, 272, 260$  et  $230 K$  avec un chemin optique de 0,5 mm
- la raie RPE de  $S_3^-$  est représentée à  $T = 290, 270, 250$  et  $230 K$  pour un diamètre intérieur de 2 mm.

La concentration de  $[S_3^-]$  peut s'exprimer en fonction de la constante d'équilibre  $K(T)$  et de la concentration  $C_0$ , comme nous l'avons établi au chapitre III :

$$[S_3^-] = \frac{K(T)}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (\text{VI.8})$$

L'absorbance  $A$  et l'aire  $A_S$  sont proportionnelles à  $[S_3^-]$  et doivent présenter les mêmes variations en fonction de  $C_0$  et de  $T$ . La figure VI.3 montre que  $A$  et  $A_S$  présentent les mêmes variations en fonction de  $C_0$ . La figure VI.4 présente les variations logarithmiques de l'aire et de l'absorbance en fonction de  $1/T$  pour une solution  $Li_2S_6-NH_3$  de concentration  $4.10^{-3}$  M. L'énergie d'activation  $\Delta H$  de la constante d'équilibre, calculée à partir de la pente de chaque droite est pratiquement la même :  $51,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'aire RPE et  $52,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'absorbance. On constate donc que les deux méthodes expérimentales conduisent à des variations identiques en fonction de la concentration et de la température. Ceci indique que les deux techniques détectent la même espèce.

La comparaison des équations VI.7 et VI.6 donne la relation entre  $A_S$  et  $A$  :

$$A_S = \frac{V}{\beta \epsilon \ell} A(610) \quad (\text{VI.9})$$

Les variations  $A_S$  en fonction de  $A(610)$  doivent donc être linéaires en considérant les valeurs obtenues à une température pour différentes concentrations et à une concentration pour différentes températures. Ceci est vérifié sur la figure VI.5. Le tableau VI.2 indique les couples de points  $(A_S, A)$ .

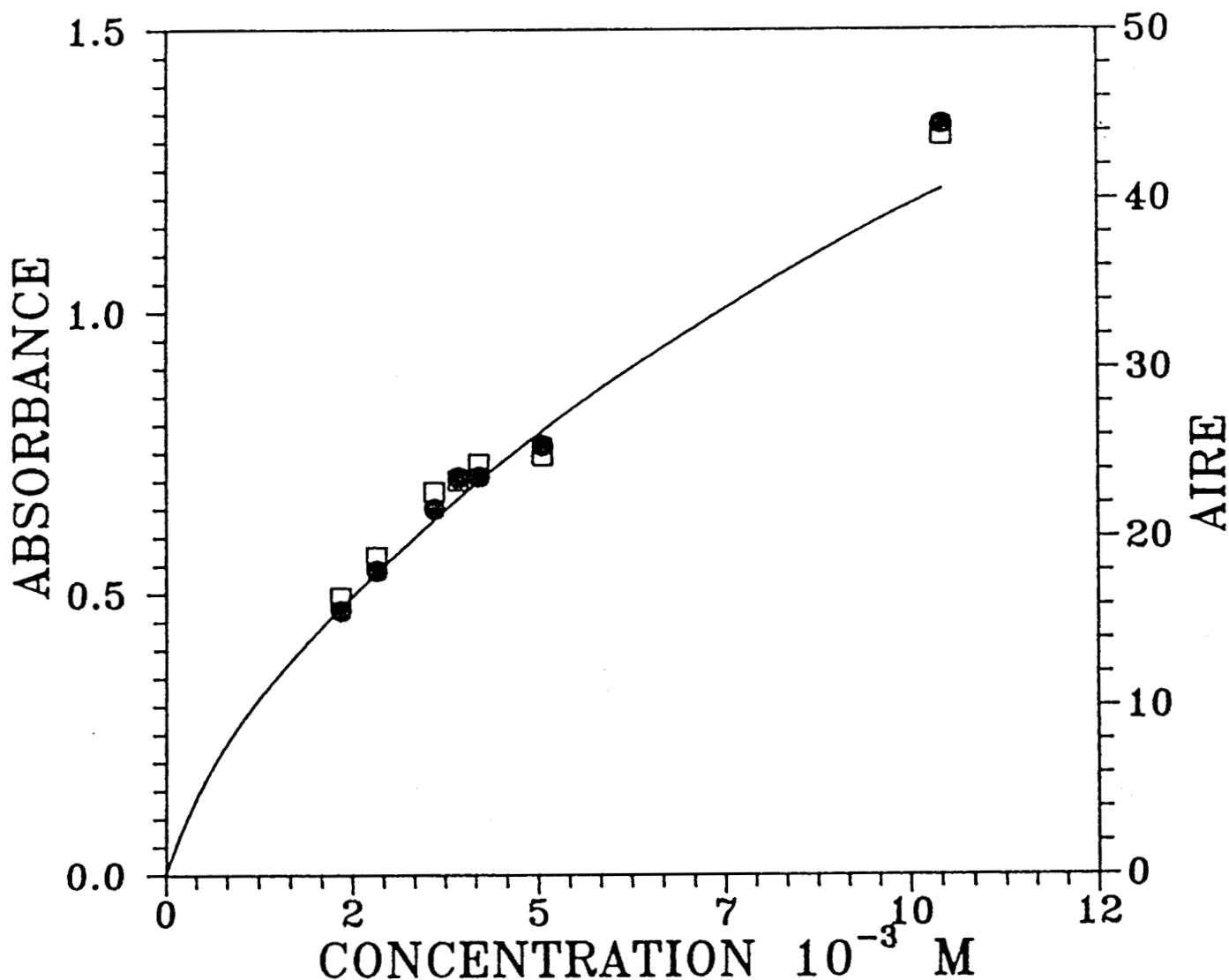


Fig. VI.3 : Variation de l'absorbance (□) et de l'aire (●) en fonction de  $C_0$  dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  diluées à 290 K. L'absorbance est mesurée pour un chemin optique de 0,5 mm et le signal RPE pour un tube de diamètre intérieur égal à 1 mm. La courbe en trait plein représente l'absorbance à 610 nm calculée à partir des équations (VI.8) et (VI.7) avec  $K(290) = 4.4 \times 10^{-3}$  M,  $\epsilon = 4300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et  $\ell = 0,05$  cm.

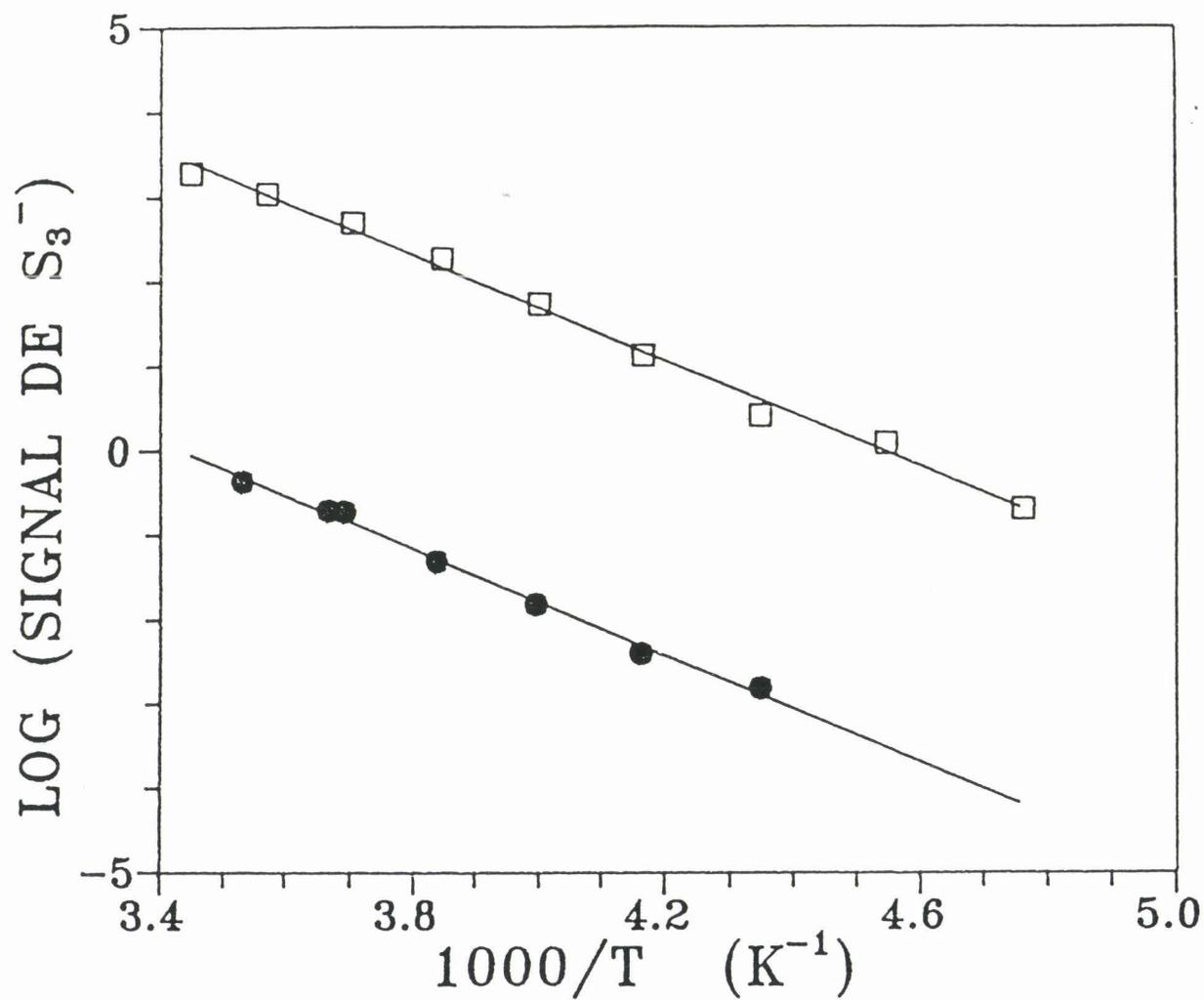


Fig. VI.4 :  $\text{Log } (A(610))$  ( $\bullet$ ) et  $\text{Log } (A_S)$  ( $\square$ ) en fonction de  $1/T$  pour  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $4 \times 10^{-3}$  M).

Tableau VI.2  
Valeurs de  $A_S$  et de A en fonction de  $C_0$  et de T

$A_S$	A	$C_0$ ( $10^{-3}$ M)	T(K)
0	0	0	290
16,87	0,495	2,24	290
19,29	0,56	2,7	290
23,21	0,68	3,46	290
25,21	0,7	3,77	290
25,24	0,73	4	290
27,22	0,745	4,84	290
47,51	1,325	10	290
23,37	0,695	4	283
15,65	0,494	4	273
9,35	0,27	4	261
5,84	0,16	4	250
2,04	0,06	4	230

L'aire  $A_S$ , pour la solution de concentration  $4 \times 10^{-3}$  M, et pour les températures inférieures à 290 K est déterminée par interpolation sur la courbe de  $\ln A_S$  en fonction de  $1/T$ , pour pouvoir comparer A et  $A_S$  à une même température. Expérimentalement, les mesures de A et  $A_S$  ne sont pas toujours effectuées à des températures identiques.

La pente  $\alpha$  de la droite obtenue sur la figure VI.5 est égale à  $35,7 \pm 0,65$  avec un coefficient de corrélation de 0,998. D'après l'équation VI.9, la pente  $\alpha$  est égale à  $V/\varepsilon\beta\ell$  et le coefficient de proportionnalité  $\beta$  est donc égal à :

$$\beta = \frac{V}{\alpha\varepsilon\ell} \quad (\text{VI.10})$$

$\beta$  dépend de V,  $\alpha$ ,  $\varepsilon$  et  $\ell$ , mais ne dépend pas de  $C_0$ . On s'est en effet affranchi de la concentration  $C_0$  en utilisant la même solution pour une expérience de RPE et de spectrophotométrie. Les solutions sont préparées dans un ballon avec deux branches latérales : une pour le tube RPE et une pour la cellule optique. On a ainsi la même concentration dans la cellule RPE et dans la cellule optique.

Le volume V de solution soumis à la résonance est égal à  $\frac{\pi d^2 h}{4}$  mais la hauteur h de solution est la même pour les solutions de calibration

et pour les solutions inconnues. Le diamètre intérieur de chaque cellule est mesuré avec du mercure et les données de RPE sont normalisées à un diamètre de 1 mm.

Le coefficient d'extinction molaire de la bande à 610 nm de  $S_3^-$  a été déterminé au chapitre III. Il est égal à  $4300 \pm 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Le chemin optique utilisé pour les mesures d'absorbance est de  $0,50 \pm 0,02$  mm. On peut maintenant calculer  $\beta$  :

$$\beta = \frac{V}{35,7 \times 4300 \times 0,05} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

pour un volume  $V$  correspondant à un diamètre de 1 mm.

L'incertitude relative  $\Delta\beta/\beta$  dépend des incertitudes  $\Delta d/d$ ,  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ ,  $\Delta\ell/\ell$  et  $\Delta\alpha/\alpha$ . Ces quantités sont respectivement égales à  $2,5 \times 10^{-3}$ ,  $4,7 \times 10^{-2}$ ,  $4 \times 10^{-2}$  et  $1,8 \times 10^{-2}$ .

Les paramètres  $d$ ,  $\varepsilon$ ,  $\ell$  sont indépendants et l'incertitude sur  $\beta$  est égale à la racine carrée de la somme des variances des différents paramètres (7), la variance étant définie comme le carré de l'incertitude.

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} \leq \left\{ \left( \frac{2 \Delta d}{d} \right)^2 + \left( \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 + \left( \frac{\Delta\ell}{\ell} \right)^2 + \left( \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{VI.11})$$

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} \leq 7 \times 10^{-2}$$

La concentration de  $S_3^-$  en fonction de  $A_S$  pour un diamètre interne de 1 mm s'exprime donc par :

$$[S_3^-] = 1,3 \times 10^{-4} A_S \quad (\text{VI.12})$$

L'incertitude relative sur la concentration  $\Delta[S_3^-]/[S_3^-]$  dépend de l'incertitude sur le facteur de calibration  $\beta$  et de celle sur la détermination de  $A_S$ . Les valeurs de  $\Delta A_S/A_S$  ont été définies au paragraphe précédent. On en déduit que la concentration de  $S_3^-$  est connue avec une incertitude relative comprise entre 7 et 10 % à 290 K et 15 et 25 % à 210 K dans les solutions étudiées. Cette incertitude est plus faible pour les solutions présentant un signal intense.

Nous avons établi une nouvelle méthode pour calibrer un spectromètre RPE pour des signaux larges, avec une précision de 7 %. Cette calibration et le traitement des spectres expérimentaux permet de connaître la

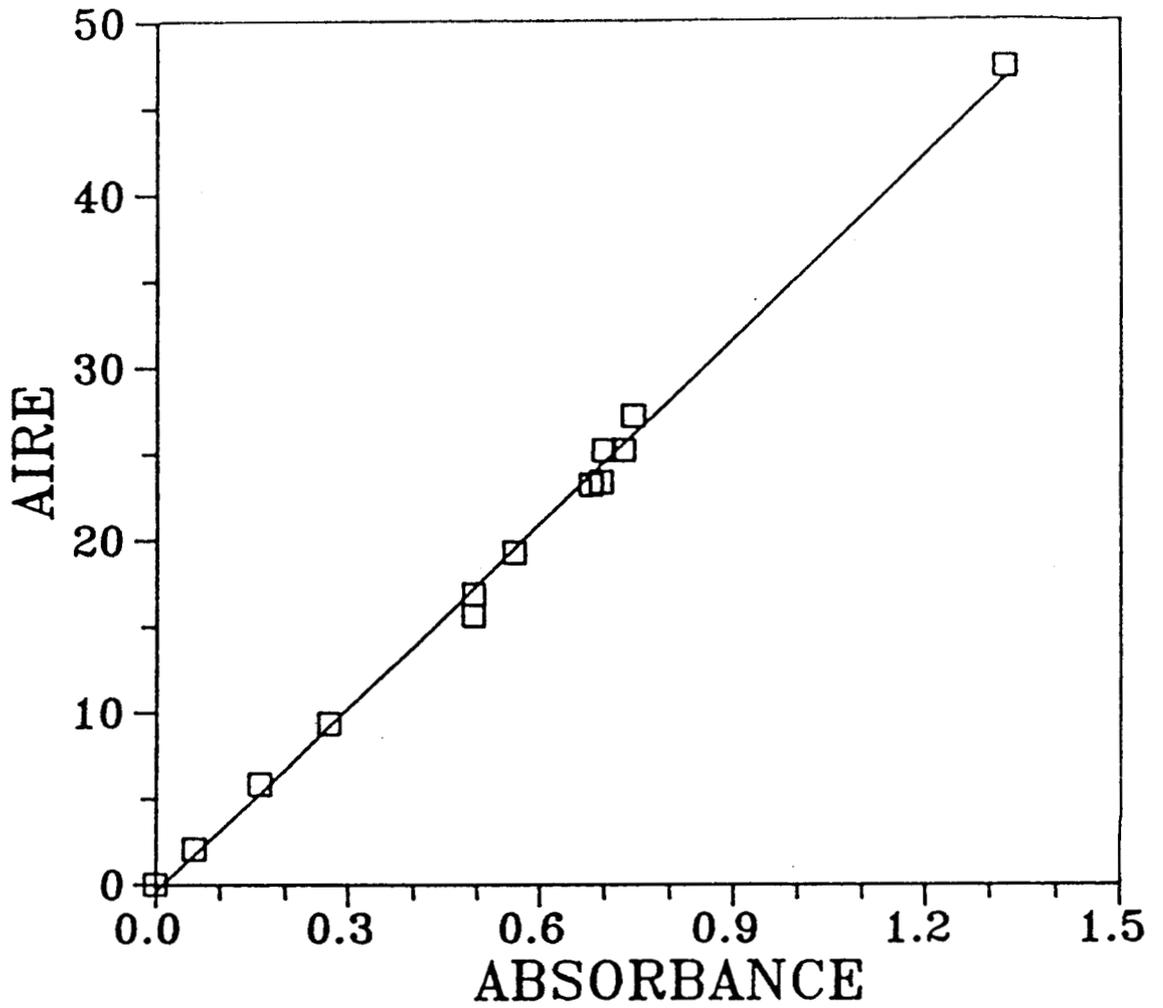


Fig. VI.5 :  $A_5$  en fonction de  $A(610)$ . Les couples de points sont issus des deux courbes précédentes.

concentration de  $S_3^-$  avec une incertitude relative de 7 à 25 %, ce qui correspond à une bonne précision pour des expériences RPE. On peut à titre de comparaison citer une étude récente (1990) de ZHU et SEVILLA (8) sur les radicaux dans les triglycérides. Ils ont calibré leur spectromètre avec le standard  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  avec une précision de 5 % et ont déterminé la concentration de spin à 15 % près.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

1. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 26, 1897, 1987.
2. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
3. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
4. a. C. JEHOULET  
Thèse de doctorat (N° 443), Lille, décembre 1989.  
  
b. C. JEHOULET, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR  
Electrochemical studies of lithium tetrasulphide in solution in  
liquid ammonia.  
Accepté pour publication au J. Electroanal. Chem.
5. C.P. POOLE  
Electron spin resonance, Second edition, Wiley-interscience, 1983.
6. R.S. ALGER  
Electron paramagnetic resonance : techniques and applications.  
Interscience Publishers, New-York, 1968.
7. J.C. MILLER, J.N. MILLER  
Statistics for Analytical Chemistry.  
Wiley, 1984.
8. J. ZHU, M.D. SEVILLA  
J. Phys. Chem., 94, 1447, 1990.



## C H A P I T R E VII

ETUDE RPE DES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES  
DANS L'AMMONIAC

VII.1. OBSERVATION DU SIGNAL PARAMAGNETIQUE DE  $S_3^-$  DANS L'AMMONIAC

## VII.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

VII.2.1. Variations de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  en fonction de la concentration  $C_0$  des solutions à 290 K

VII.2.1.1. Les solutions S-NH<sub>3</sub>

VII.2.1.2. Les solutions Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-NH<sub>3</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-NH<sub>3</sub>

VII.2.1.3. Les solutions Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>

VII.2.2. Comparaison de la concentration de  $S_3^-$  à 290 K dans les différentes solutions

VII.2.3. Calcul du temps de relaxation à 290 K

VII.2.4. Variations de la concentration de  $S_3^-$  et  $\Delta H_{pp}$  en fonction de la température.

VII.2.4.1. Variation de la concentration de  $S_3^-$  en fonction de la température.

VII.2.4.2. Variation de  $\Delta H_{pp}$  en fonction de la température.

## VII.3. INTERPRETATION DES RESULTATS

VII.3.1. Interprétation du maximum observé de la concentration de  $S_3^-$

VII.3.2. Interprétation du mécanisme de relaxation.

## VII.4. CONCLUSION



## VII.1. OBSERVATION DU SIGNAL PARAMAGNETIQUE DE $S_3^-$ DANS L'AMMONIAC

Au Chapitre I, nous avons rappelé les études antérieures effectuées par résonance paramagnétique électronique sur les solutions de soufre dans l'ammoniac et indiqué qu'aucune n'a permis d'identifier d'espèce paramagnétique. Nous avons repris l'étude des solutions S-NH<sub>3</sub> par RPE et entrepris d'étudier les solutions Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>-NH<sub>3</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>n</sub>-NH<sub>3</sub> pour n = 4 et 6 avec des objectifs qui ont été indiqués au chapitre I. Dans toutes ces solutions, nous avons observé une raie unique et simple (Fig. VII.1). Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence du radical S<sub>3</sub><sup>-</sup> a été mise en évidence dans ces solutions par spectrophotométrie et par spectroscopie Raman, nous avons donc attribué le signal RPE observé à S<sub>3</sub><sup>-</sup> et conclu qu'il n'existait pas d'autres radicaux.

Le profil du signal est déterminé par la méthode d'ajustement numérique décrite au chapitre VI : le profil est lorentzien (Chap. VI - Fig. VI.1). La position du signal correspond à une valeur de g égale à  $2,0292 \pm 0,0009$ . Ces deux caractéristiques sont indépendantes de la concentration et de la température de l'échantillon.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux relatifs à différentes solutions dans l'ammoniac, et en fournir une interprétation qualitative. Nous avons notamment observé que la concentration de S<sub>3</sub><sup>-</sup> est toujours faible et qu'elle passe par un maximum quand la concentration de la solution augmente. Ce dernier résultat est tout à fait inattendu et nous en fournirons une interprétation qualitative. Les largeurs de raie observées pour le radical S<sub>3</sub><sup>-</sup> dans l'ammoniac sont toujours très élevées, de l'ordre de 100 à 200 G, ce qui correspond à un mécanisme de relaxation rapide. Il est intéressant de remarquer que l'on trouve ici une situation opposée à celle qui est observée dans les solutions diluées de métaux alcalins dans l'ammoniac. Dans ces solutions, on observe en effet un signal RPE de très faible largeur (de l'ordre de 50 mG) qui est dû à l'électron solvaté.

## VII.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### VII.2.1. Variations de la concentration de S<sub>3</sub><sup>-</sup> et de la largeur de raie $\Delta H_{pp}$ en fonction de la concentration C<sub>0</sub> des solutions à 290 K

Les méthodes expérimentales ont déjà été décrites et nous ne les rappellerons pas ; les caractéristiques du spectromètre ont été données au

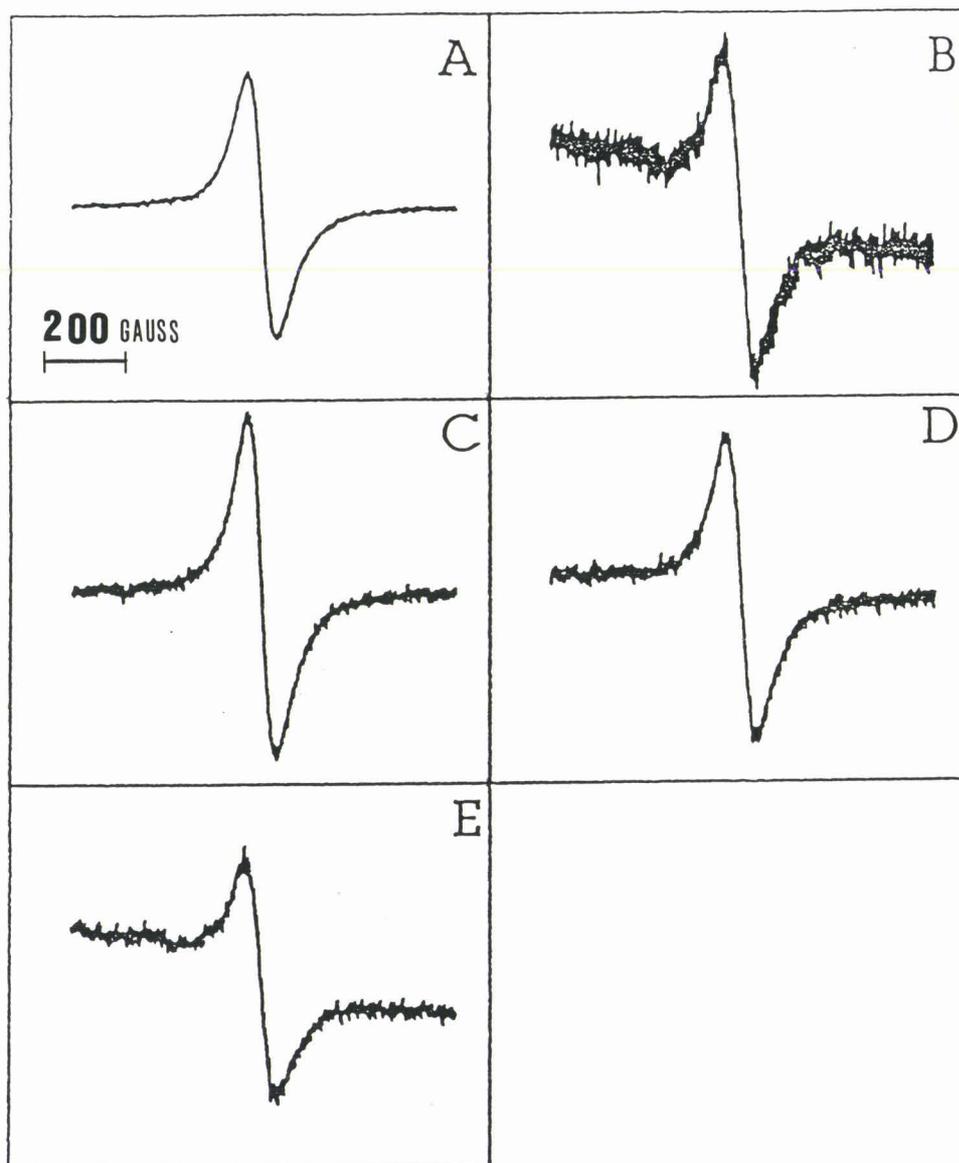


Fig. VII.1 : Signal paramagnétique de  $S_3^-$  à 290 K dans  $Li_2S_6-NH_3$  (A),  $Li_2S_4-NH_3$  (B),  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  (C),  $(NH_4)_2S_4-NH_3$  (D),  $S-NH_3$  (E).

chapitre VI, ainsi que les caractéristiques géométriques des échantillons utilisés. La préparation des solutions a été décrite au chapitre II. Le traitement numérique des signaux a été présenté au chapitre VI. Nous avons toujours vérifié que les conditions expérimentales ne donnaient pas lieu à une saturation du signal. Nous avons vérifié que tous les signaux obtenus ont un profil lorentzien. Ceci nous permet de déterminer la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  et de calculer l'aire  $A_S$  du signal d'absorption. La concentration de  $S_3^-$  est alors déduite de l'aire  $A_S$  en utilisant la méthode de calibration établie au chapitre VI. L'incertitude sur la concentration de  $S_3^-$  est proche de 10 %, à 290 K, dans toutes les solutions étudiées. Elle augmente quand la température décroît et elle est proche de 25 % à 210 K. Pour tous les types de solutions, nous avons déterminé la concentration de  $S_3^-$  dans une large gamme de concentrations. Nous présenterons d'abord les variations des résultats en fonction de la concentration à 290 K, avant de les présenter en fonction de la température.

#### VII.2.1.1. Les solutions S-NH<sub>3</sub>

Les variations expérimentales de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  sont présentées sur la figure VII.2 en fonction de la concentration  $C_0$  des solutions, définie par  $C_0 = 36/R = 36[NH_3]/[S]$ . On constate que la concentration de  $S_3^-$  est toujours faible : sa valeur maximum, égale à  $1,6 \times 10^{-3}$  M, est obtenue pour  $C_0 = 1,5$  M. L'existence d'un maximum de la concentration de  $S_3^-$  sera aussi observée dans les autres types de solutions ; son origine sera discutée à la fin de ce chapitre. La concentration peu importante de  $S_3^-$  dans les solutions S-NH<sub>3</sub> est une conséquence de la faible dismutation du soufre (sous la forme  $S_{am}$ ) dans ces solutions, en particulier pour les solutions concentrées. Les résultats obtenus ici confirment donc ceux qui ont été établis au chapitre IV.

La largeur de raie est toujours très élevée : à 290 K, elle décroît de 184 G, pour la solution la plus diluée que nous ayons étudiée, à 128 G pour la solution saturée. Cette décroissance est lente et régulière pour les solutions diluées et moyennement concentrées ; elle devient plus rapide pour les solutions très concentrées.

La faible intensité du signal observé et sa grande largeur permettent de comprendre qu'il n'ait pas été observé jusqu'à présent.

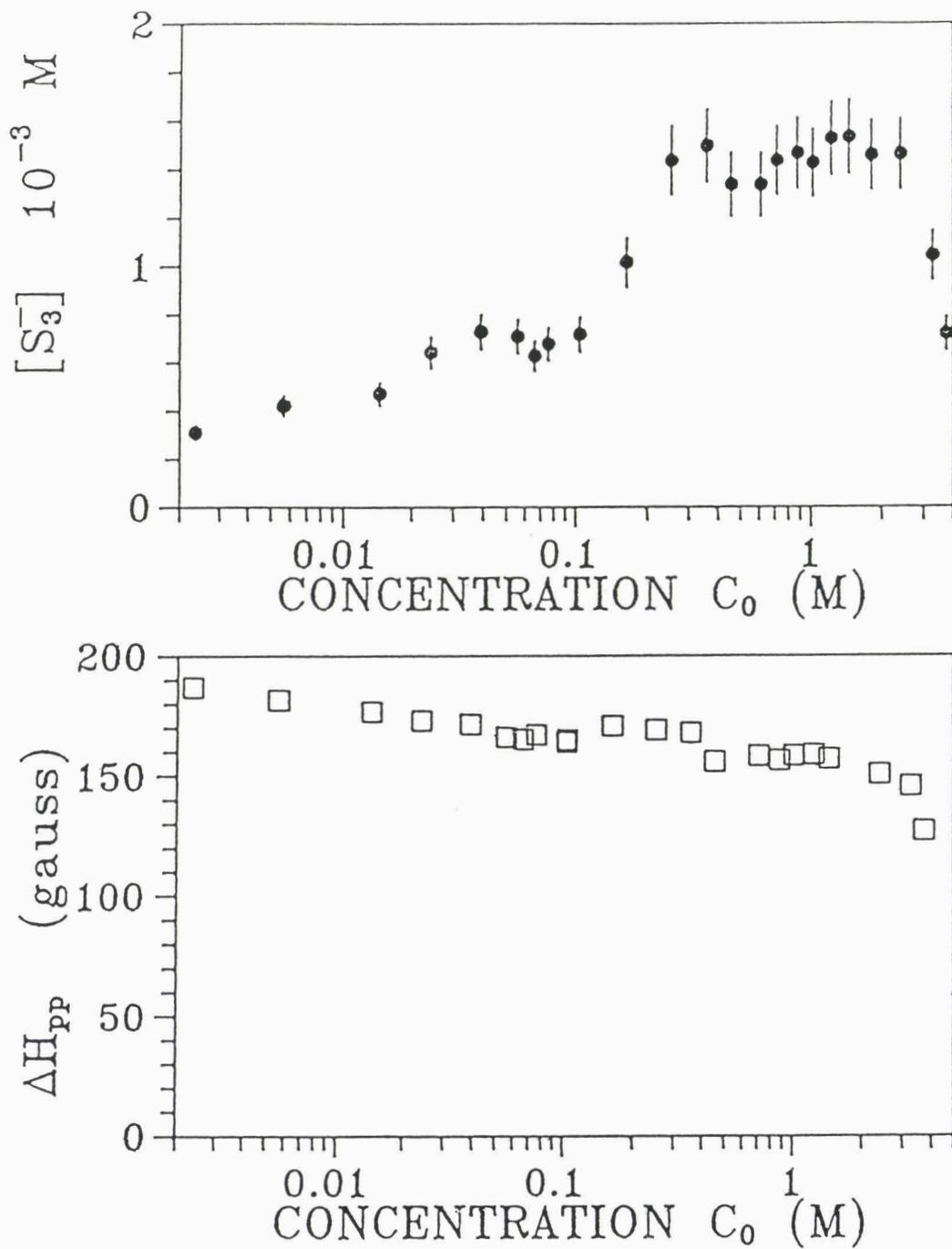


Fig. VII.2 : Variations de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie en fonction de la concentration de la solution dans les solutions S-NH<sub>3</sub> à 290 K.

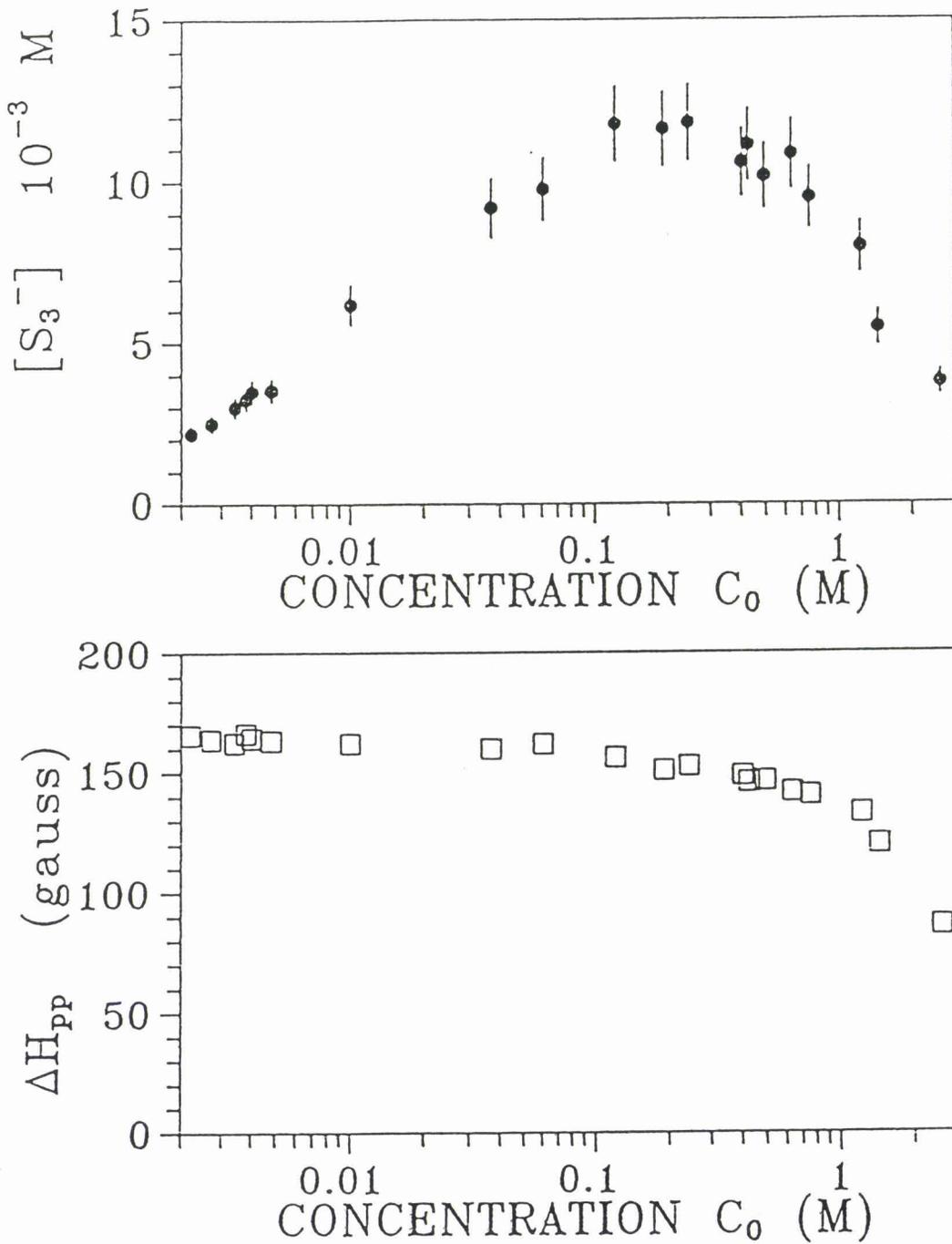
### VII.2.1.2. Les solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$

Les variations de  $[\text{S}_3^-]$  et de  $\Delta H_{pp}$  en fonction de la concentration  $C_0$  des solutions sont présentées sur les figures VII.3 et VII.4. Rappelons que la concentration  $C_0$  de ces solutions est définie par  $C_0 = 36[\text{NH}_3]/[\text{S}_6^{2-}]$ , en ne tenant compte que de l'équation de la réaction de préparation des solutions, sans tenir compte de la dismutation de  $\text{S}_6^{2-}$ , observée dans les solutions  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ . Les figures VII.3 et VII.4 montrent que la concentration de  $\text{S}_3^-$  passe par un maximum dans les deux types de solution pour une concentration  $C_0$  proche de 0,2 M. La décroissance de  $\Delta H_{pp}$  est lente pour les solutions diluées et moyennement concentrées ; cette décroissance est rapide pour les solutions dont la concentration est supérieure à 0,2 M. Il y a donc une corrélation entre la diminution de la concentration de  $\text{S}_3^-$  et la décroissance rapide de  $\Delta H_{pp}$  quand la concentration augmente. Cette corrélation est ici très nette parce que la concentration de 0.2 M est très inférieure à la saturation. On obtient ainsi dans les solutions très concentrées une largeur de raie trois fois plus faible que dans les solutions diluées. Remarquons que la concentration de  $\text{S}_3^-$  est toujours plus faible, à  $C_0$  donnée, dans  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  que dans  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ . Ce résultat confirme, en le généralisant, un résultat obtenu par spectrophotométrie pour les solutions diluées :  $\text{S}_6^{2-}$  est dismuté en milieu ammonium mais pas en milieu lithium ; la vraie concentration de  $\text{S}_6^{2-}$  est donc plus faible en milieu ammonium qu'en milieu lithium ; la concentration de  $\text{S}_3^-$  est donc aussi plus faible en milieu ammonium qu'en milieu lithium pour une même concentration  $C_0$  de la solution.

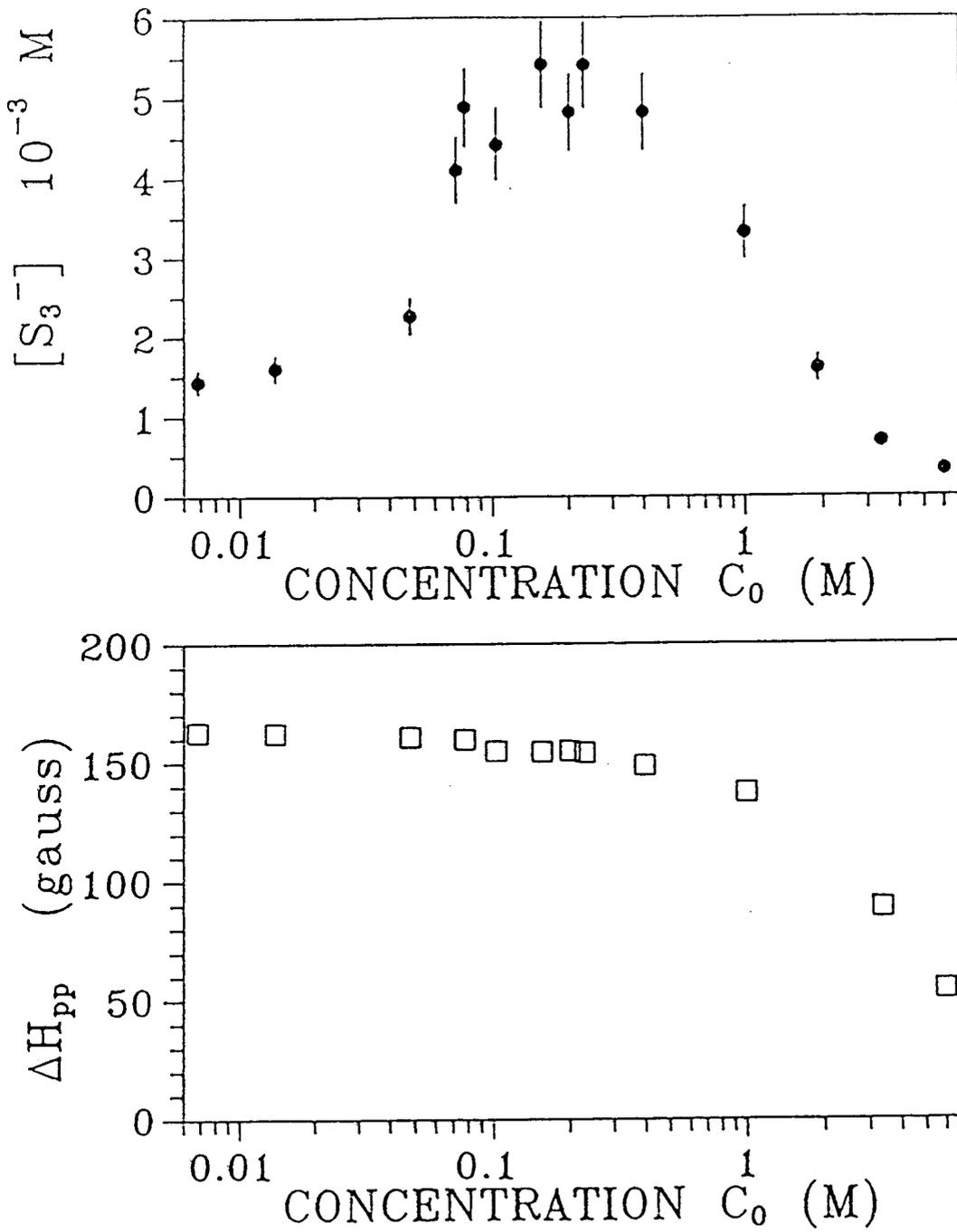
Indiquons ici que la préparation des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  de concentration supérieure à 2 M est dangereuse, parce que la chaleur de la réaction est dégagée dans un faible volume. Il est indispensable de préparer ces solutions en les concentrant par évaporation d'ammoniac. Cette difficulté n'est pas rencontrée pour la préparation des solutions  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  très concentrées.

### VII.2.1.3. Les solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$

Les variations de la concentration de  $\text{S}_3^-$  et de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  pour ces solutions sont présentées, en fonction de la concentration  $C_0$ , sur les figures VII.5 et VII.6. La concentration des solutions de tétrasulfure est définie par  $C_0 = 36[\text{NH}_3]/[\text{S}_4^{2-}]$ . Ici aussi, cette



**Fig. VII.3 :** Variations de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie en fonction de la concentration de la solution dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  à 290 K.



**Fig. VII.4 :** Variations de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie en fonction de la concentration de la solution dans les solutions  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  à 290 K.

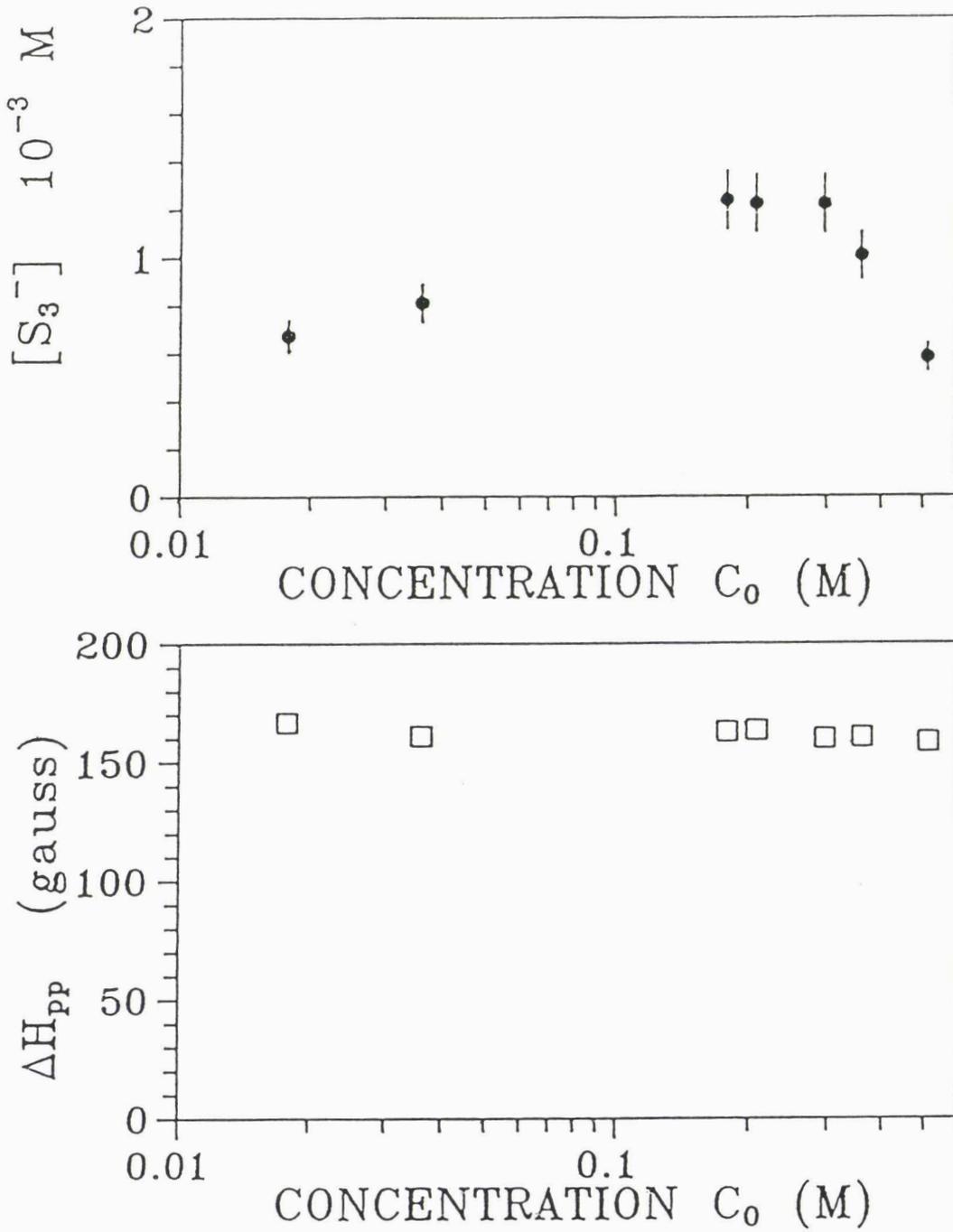
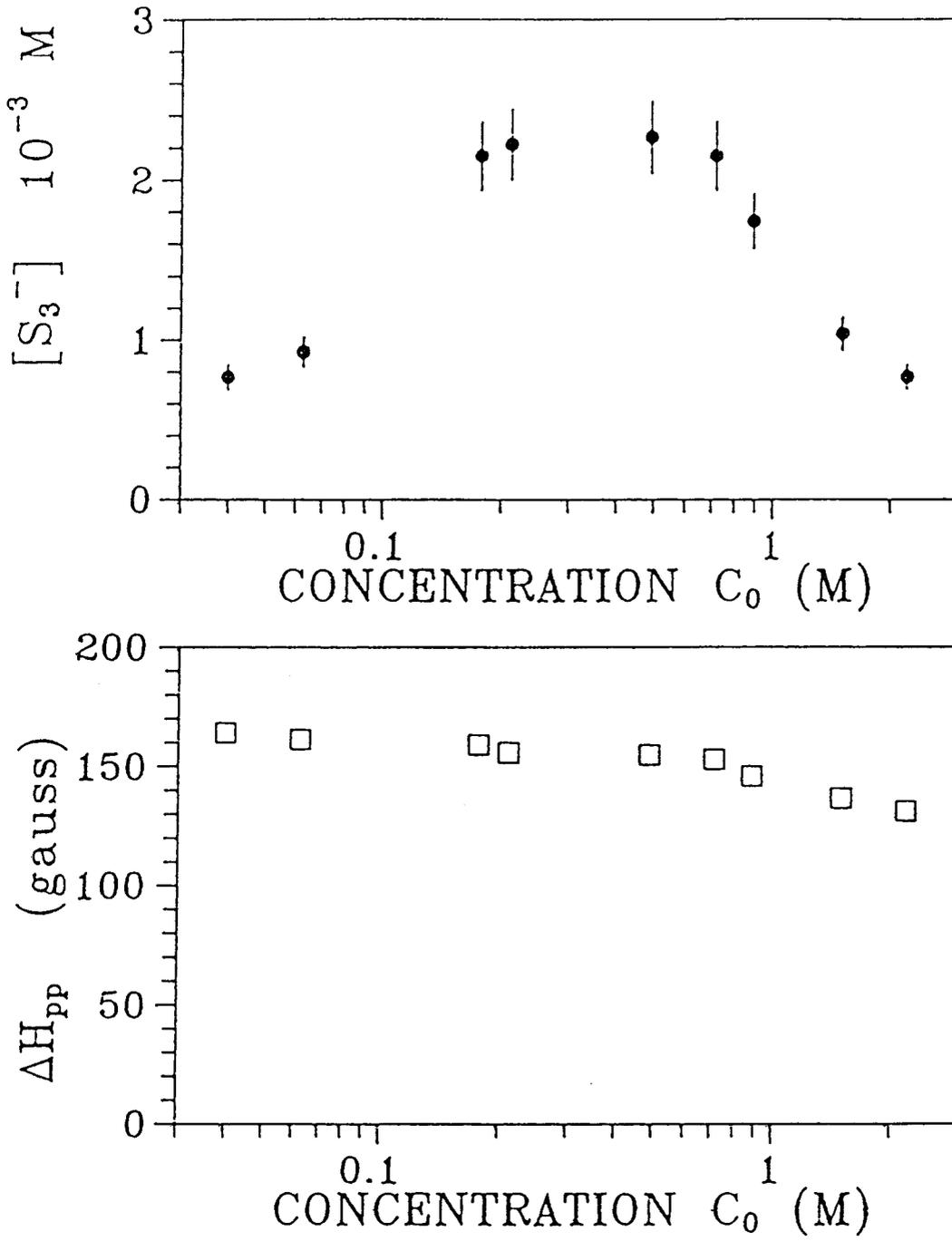


Fig. VII.5 : Variations de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie en fonction de la concentration de la solution dans  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  à 290 K.



**Fig. VII.6 :** Variations de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie en fonction de la concentration de la solution dans les solutions  $(NH_4)_2S_4-NH_3$  à 290 K.

définition ne tient compte que de l'équation de la réaction de préparation des solutions, sans tenir compte de la dismutation de  $S_4^{2-}$ . Pour les deux types de solutions, la concentration de  $S_3^-$  passe par un maximum. Ce maximum est obtenu pour une concentration  $C_0$  égale à environ 0,3 M. La largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  prend des valeurs proches de celles qui ont été observées dans les solutions de soufre et d'hexasulfure, et présente une légère décroissance quand la concentration de la solution augmente.

On constate d'abord que, comme pour les solutions déjà mentionnées, la concentration de l'espèce radicalaire est faible. Pour une concentration  $C_0$  donnée, on observe que la concentration de  $S_3^-$  est plus élevée dans les solutions de tétrasulfure d'ammonium que dans celles de tétrasulfure de lithium. Ceci résulte de la différence de dismutation de  $S_4^{2-}$ . Les expériences de spectrophotométrie ont montré que  $S_4^{2-}$  est plus dismuté en milieu ammonium qu'en milieu lithium et que ceci conduit à une concentration plus élevée de  $S_6^{2-}$ , donc de  $S_3^-$ , en milieu ammonium qu'en milieu lithium (1, 2, et chap. V).

#### VII.2.2. Comparaison de la concentration de $S_3^-$ à 290 K dans les différentes solutions

Les figures VII.2 à VII.6 présentent les variations de la concentration de  $S_3^-$  en fonction de la concentration des solutions  $Li_2S_6-NH_3$ ,  $(NH_4)_2S_6-NH_3$ ,  $Li_2S_4-NH_3$ ,  $(NH_4)_2S_4-NH_3$  et  $S-NH_3$ . La concentration  $C_0$ , définie au chapitre II et rappelée dans les paragraphes précédents, est calculée par rapport à  $S_6^{2-}$ , à  $S_4^{2-}$  ou au soufre S, suivant les solutions étudiées. Pour comparer les résultats obtenus pour les différentes solutions, et en particulier pour comparer la position du maximum de  $S_3^-$ , il était souhaitable de définir une échelle commune de concentration. Nous avons choisi d'exprimer la concentration de toutes les solutions par rapport au soufre présent en solution, indépendamment de son état de réduction. Autrement dit, l'échelle commune de concentration adoptée est celle qui est utilisée pour les solutions  $S-NH_3$ . On note  $C_S$  cette échelle de concentration qui est donc définie par  $C_S = 36[NH_3]/[S]$ . Pour les solutions d'hexasulfure, on a donc  $C_S = 6 C_0$ , et pour les solutions de tétrasulfure  $C_S = 4 C_0$ . Les variations de la concentration de  $S_3^-$  en fonction de  $C_S$ , pour les différentes solutions sont présentées sur la figure VII.7. Le maximum de la concentration de  $S_3^-$  est obtenu pour une même concentration  $C_S = 1.2$  M pour les solutions de polysulfures, et pour une concentration légèrement plus élevée pour les solutions  $S-NH_3$ .

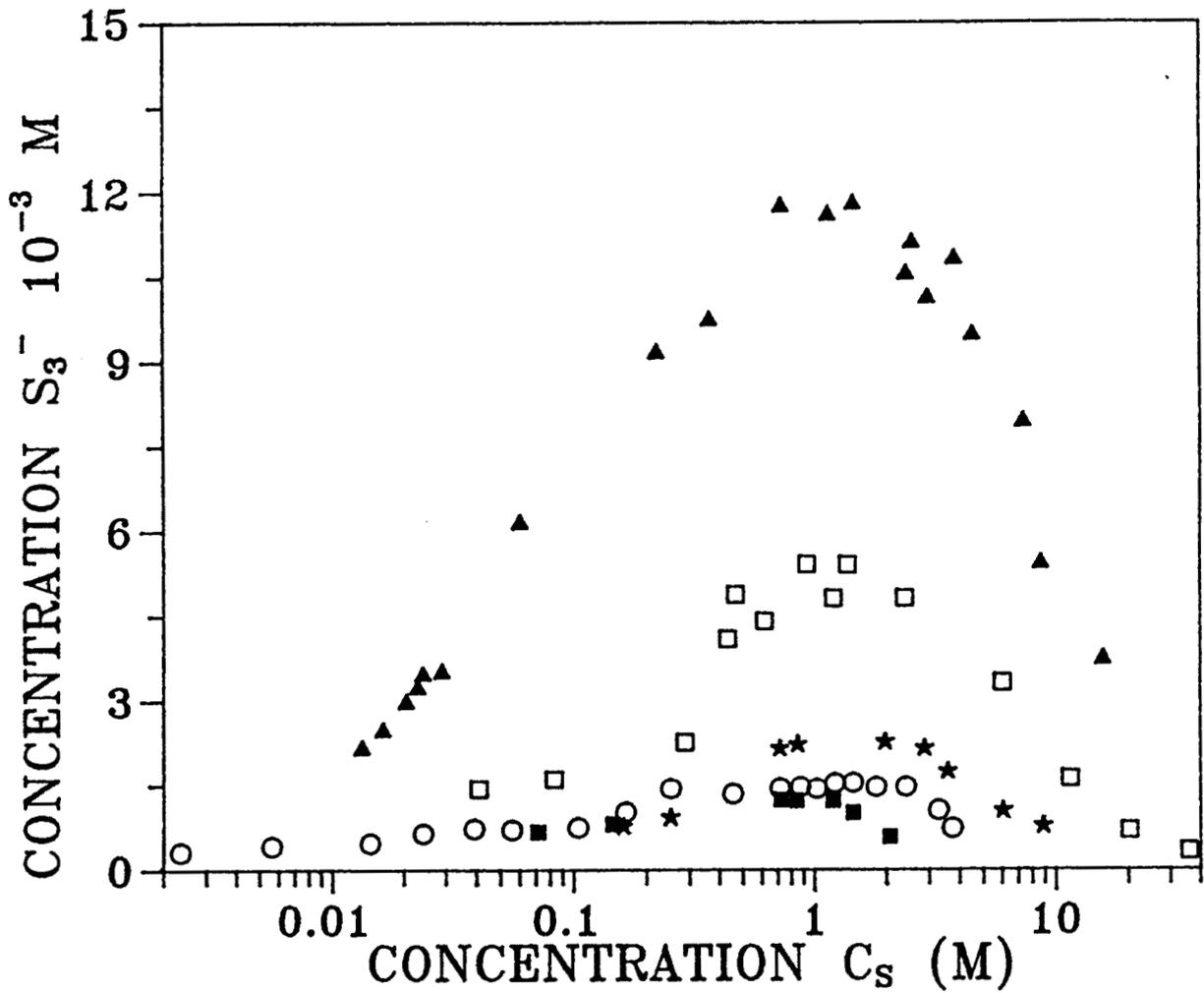


Fig. VII.7 : Variation de la concentration de  $S_3^-$  en fonction de la concentration en soufre  $C_S$  dans les solutions à 290 K :

- solutions  $Li_2S_6-NH_3$  ( $\blacktriangle$ ) ;  $C_S = 6 C_0$
- solutions  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  ( $\square$ ) ;  $C_S = 6 C_0$
- solutions  $Li_2S_4-NH_3$  ( $\blacksquare$ ) ;  $C_S = 4 C_0$
- solutions  $(NH_4)_2S_4-NH_3$  ( $\star$ ) ;  $C_S = 4 C_0$
- solutions  $S-NH_3$  ;  $\circ$  ;  $C_S = C_0$

Nous allons maintenant chercher à comparer les valeurs expérimentales de  $S_3^-$  aux valeurs théoriques qui peuvent être déduites de la constante d'équilibre, au moins pour les solutions diluées. Nous considérerons d'abord les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  : les résultats expérimentaux y sont plus abondants et plus précis. Nous avons montré que pour ces solutions, la concentration de  $S_3^-$  s'exprime en fonction de  $C_0$  et de la constante d'équilibre  $K$  par (Chap. III) :

$$[S_3^-] = \frac{K}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{16 C_0}{K} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

En adoptant l'échelle de concentration  $C_S = 6 C_0$  :

$$[S_3^-] = \frac{K}{4} \left\{ \left( 1 + \frac{16 C_S}{6 K} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (VII.1)$$

Lorsque les solutions sont assez concentrées, la concentration expérimentale  $[S_3^-]$  déduite du signal RPE est inférieure à la concentration théorique  $[S_3^-]$  calculée à partir de l'équation VII.1 qui n'est strictement valable que pour des solutions diluées. Pour comparer les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques, on calcule le logarithme népérien du rapport  $[S_3^-]_{exp} / [S_3^-]_{th}$ , et on recherche une corrélation entre cette quantité et la concentration. Cette quantité est tracée en fonction de  $C_S^{\frac{1}{2}}$  (Fig. VII.8). On observe une variation linéaire pour les solutions moyennement concentrées et concentrées, et on observe un palier pour les solutions diluées. Ce palier est normal, puisque pour les solutions diluées  $[S_3^-]_{exp} = [S_3^-]_{th}$  et le rapport de ces quantités est donc égal à 1. L'équation de la portion linéaire de la figure VII.8 est égale à :  $-0,89 C_S^{\frac{1}{2}} + 0,114$ . Le logarithme du rapport considéré est égal à 0 lorsque  $C_S = 0,016 M$ , soit  $C_0 = 2,7 \times 10^{-3} M$ . Il est remarquable que l'existence du maximum de  $S_3^-$  est "gommée" sur la figure VII.8. Ceci signifie que le phénomène microscopique qui va conduire à l'observation de ce maximum se manifeste déjà aux concentrations inférieures à celle du maximum : celui-ci traduit le changement de prépondérance de deux mécanismes concurrents. Nous reviendrons plus loin sur cette interprétation. Il est remarquable que l'écart entre les valeurs idéales prédites par l'application de la constante d'équilibre et les valeurs expérimentales soit proportionnel à la racine carrée de la concentration. Une telle variation traduit l'influence des interactions ions-ions en solution.

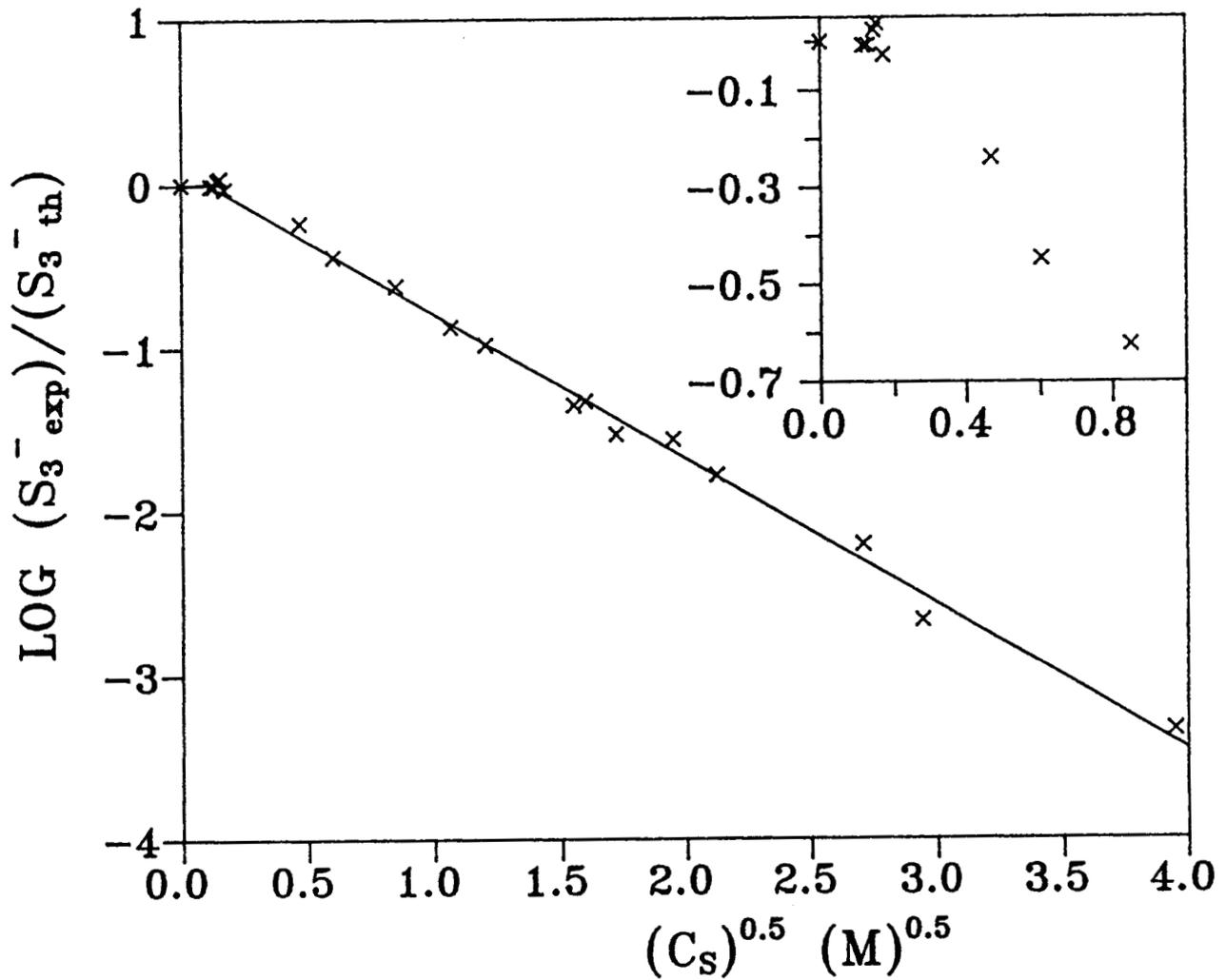


Fig. VII.8 : Variations du  $\text{Log} \left( \frac{[S_3^-]_{\text{exp}}}{[S_3^-]_{\text{th}}} \right)$  en fonction de  $C_S^{1/2}$  dans  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  à 290 K.  $[S_3^-]_{\text{exp}}$  est calculée à partir de l'aire expérimentale et  $[S_3^-]_{\text{th}}$  de l'équation VII.1.

L'utilisation de la constante d'équilibre est donc valable pour des solutions de concentration  $C_S$  inférieure à 0,0165 M. La concentration de  $S_3^-$  peut donc s'exprimer pour les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  à 290 K sous la forme :

$$[S_3^-] = \frac{K}{4} \left( \left( 1 + \frac{16 C_S}{6 K} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \text{ quand } C_S \leq 0,016 \text{ M} \quad (\text{VII.2})$$

$$[S_3^-] = \frac{K}{4} \left( \left( 1 + \frac{16 C_S}{6 K} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \exp(-0,89(C_S)^{\frac{1}{2}} + 0,114) \text{ quand } C_S > 0,016 \text{ M} \quad (\text{VII.3})$$

La comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de  $S_3^-$  ayant été faites à 290 K, la valeur de K dans les équations VII.2 et VII.3 est égale à  $4.4 \times 10^{-3}$  M.

Pour les solutions autres que  $Li_2S_6-NH_3$ , on constate que le rapport B entre la concentration de  $S_3^-$  dans ces solutions et la concentration dans les solutions  $Li_2S_6$  à même  $C_S$  est pratiquement indépendant de la concentration de la solution dans une large gamme de concentrations :

$$\frac{[S_3^-] (X)}{[S_3^-] (Li_2S_6)} = B \quad (\text{VII.4})$$

- $(NH_4)_2S_6-NH_3$  :  $B = 0,37 \pm 0,07$        $0,4 < C_S < 36 \text{ M}$
- $(NH_4)_2S_4-NH_3$  :  $B = 0,16 \pm 0,03$        $0,7 < C_S < 8,8 \text{ M}$
- $Li_2S_4-NH_3$  :  $B = 0,10 \pm 0,01$        $0,07 < C_S < 1,44 \text{ M}$
- $S-NH_3$  :  $B = 0,12 \pm 0,02$        $0,04 < C_S < 3,6 \text{ M}$

Dans ces quatre types de solutions, la concentration de  $S_3^-$  peut donc s'exprimer à partir de l'équation (VII.3) et de B par :

$$[S_3^-] = \frac{K \times B}{4} \left( \left( 1 + \frac{16 C_S}{K n} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \exp(-0,89 (C_S)^{\frac{1}{2}} + 0,114) \quad (\text{VII.5})$$

- avec  $n = 4$  pour les solutions de tétrasulfure
- $n = 6$  pour les solutions d'hexasulfure
- $n = 1$  pour les solutions  $S-NH_3$ .

L'équation VII.5 que nous avons établie permet de calculer la concentration de  $S_3^-$  pour une gamme importante de  $C_s$  dans  $Li_2S_6$ ,  $(NH_4)_2S_6$ ,  $Li_2S_4$ ,  $(NH_4)_2S_4$  et S dans l'ammoniac. La limite inférieure de  $C_s$  dans les autres solutions que  $Li_2S_6-NH_3$  provient soit du fait que des solutions plus diluées n'ont pas été étudiées expérimentalement ou soit que B n'est plus constant comme c'est le cas en S- $NH_3$ . Pour les solutions S- $NH_3$ , B augmente à partir de 0,04 M car la proportion de  $S_3^-$  augmente par rapport à  $C_s$  à cause de la dismutation plus importante de  $S_{am}$ . La borne supérieure de ces limites est liée à la saturation des solutions ou à la concentration la plus élevée qui ait été étudiée.

Le fait que le rapport de la concentration de  $S_3^-$  dans les solutions  $Li_2S_6$  et dans un autre type de solution soit constant indique que les différentes solutions se comportent toutes comme les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  où  $S_6^{2-}$  n'est pas dismuté.

Dans les solutions autres que  $Li_2S_6-NH_3$ , la concentration de  $S_3^-$  est plus faible, pour une même concentration de solution, parce que ces polysulfures sont dismutés. Il s'agit des dismutations de  $S_4^{2-}$  en  $S_6^{2-}$  et  $S_3^{2-}$  pour les solutions de stoechiométrie 4, de  $S_6^{2-}$  en  $S_{am}$  et  $S_4^{2-}$  pour  $(NH_4)_2S_6$ , et de  $S_{am}$  en  $S_3^-$  et  $S_4N^-$  en S- $NH_3$ .

### VII.2.3. Calcul du temps de relaxation à 290 K

Le profil de raie étant lorentzien, le temps de relaxation est unique et s'exprime en fonction de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  par (3) :

$$T_2 = \frac{2}{\sqrt{3} \gamma \Delta H_{pp}} \quad (VII.6)$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{g \beta}{\hbar}$$

Les largeurs de raie observées entre 30 et 170 Gauss correspondent à des temps de relaxation compris entre 2 et 0,5 ns et donc à un mécanisme de relaxation très rapide, inexplicable par les théories classiques basées sur les interactions magnétiques.

L'élargissement dipolaire ne peut pas être à l'origine d'une largeur aussi élevée, en particulier parce que les échantillons sont liquides, ce qui réduit cette contribution ("motional narrowing"). Par ailleurs, pour ce mécanisme de relaxation, la largeur de raie diminuerait

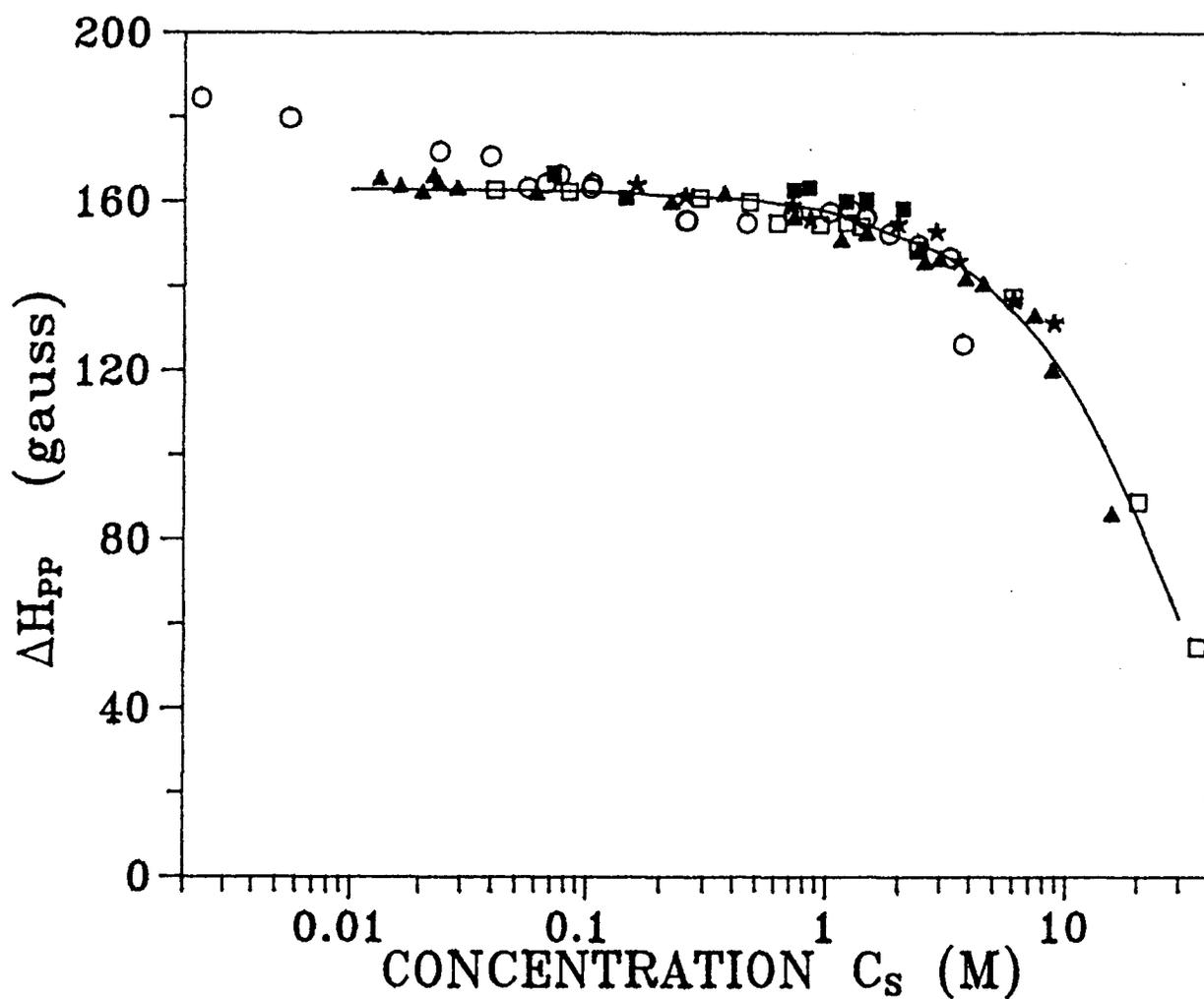


Fig. VII.9 : Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration en soufre  $C_S$  dans les solutions à 290 K :

- solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $\blacktriangle$ ) ;  $C_S = 6 C_0$
- solutions  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $\square$ ) ;  $C_S = 6 C_0$
- solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  ( $\blacksquare$ ) ;  $C_S = 4 C_0$
- solutions  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  ( $\star$ ) ;  $C_S = 4 C_0$
- solutions  $\text{S-NH}_3$  ( $\circ$ ) ;  $C_S = C_0$

La courbe en trait continu correspond à l'équation VII.7,

$$\Delta H_{PP} = H_0 \exp(-\alpha C_S), \text{ avec } H_0 = 163 \text{ G et } \alpha = 0,0325.$$

quand la température augmente , contrairement à ce qui est observé.

Le couplage spin-orbite ne peut pas expliquer la largeur de raie, comme l'indique l'écart assez faible entre le facteur g expérimental et la valeur correspondante pour un électron libre. Le couplage spin-orbite augmente avec le numéro atomique de l'atome considéré et on ne s'attend pas à un effet important dans le cas d'un atome de soufre.

Il est clair que les mécanismes classiques de relaxation d'origine magnétique ne peuvent pas expliquer une largeur de raie aussi élevée. Il apparaît donc que seul un processus chimique comme un mécanisme d'échange peut modifier de manière suffisamment rapide l'état de spin du radical. Nous discuterons plus loin les mécanismes d'échange qui peuvent être envisagés.

La largeur de raie est représentée sur la figure VII.9 en fonction de la concentration en soufre,  $C_S$ , pour toutes les solutions étudiées. Tous les points expérimentaux à partir de  $10^{-3}$  M jusqu'aux solutions les plus concentrées se placent bien sur une même courbe d'équation :

$$\Delta H_{pp} = H_0 \exp (-\alpha C_S) \quad (\text{VII.7})$$

avec  $H_0 = 163 \pm 0,7$  G et  $\alpha = 0,0325 \pm 0,0012$ .

Pour les solutions très diluées (solutions S-NH<sub>3</sub> de concentration inférieure à  $10^{-3}$  M), la largeur de raie augmente plus rapidement.

#### VII.2.4. Variations de $[S_3^-]$ et $\Delta H_{pp}$ en fonction de la température

La figure VII.10 représente les variations expérimentales du signal paramagnétique de  $S_3^-$  en fonction de la température. On constate que la position et la forme de la raie ne changent pas, mais que son intensité et sa largeur diminuent lorsque la température décroît. Le signal disparaît à 200 K. Ces observations sont faites pour toutes les solutions étudiées et nous les examinons quantitativement dans les deux paragraphes suivants.

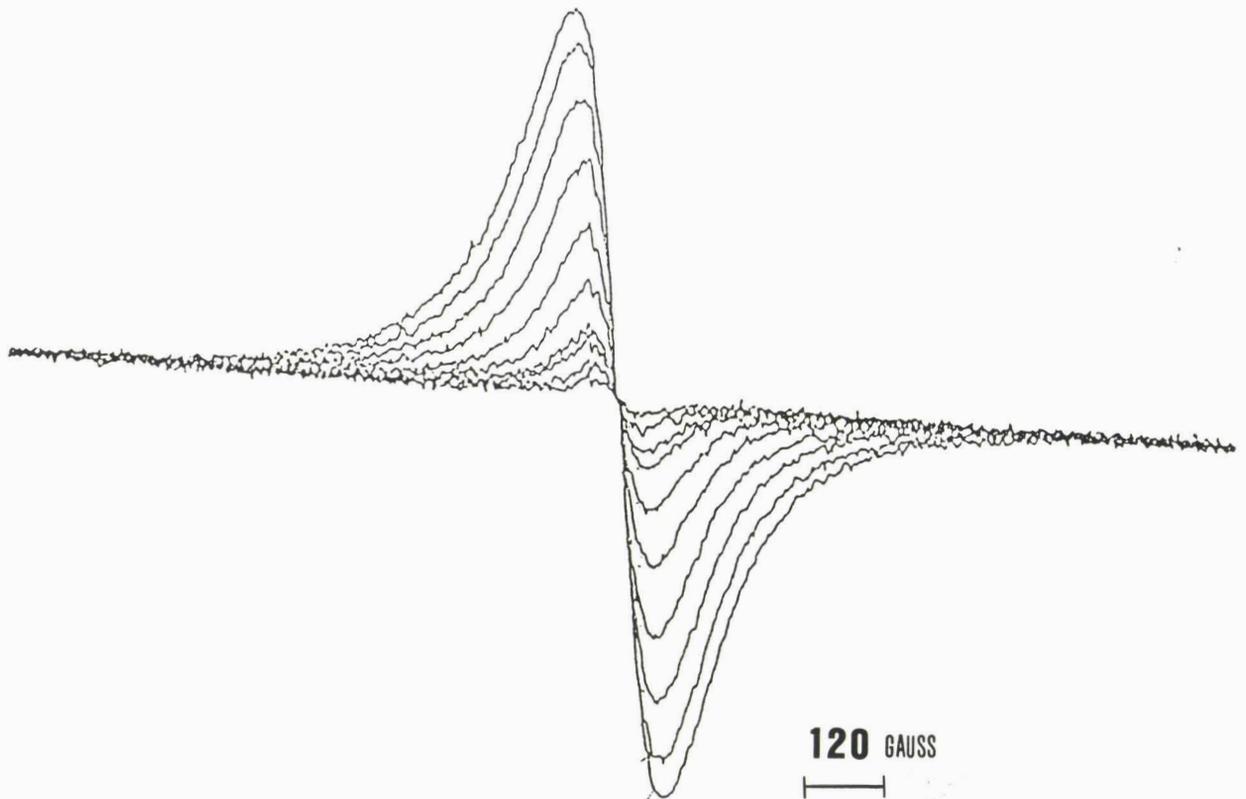
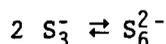


Fig. VII.10 : Variations expérimentales du signal RPE de  $S_3^-$  entre 290 et 200 K pour une solution  $Li_2S_6-NH_3$  ( $C_0 = 4 \times 10^{-3}$  M). Les variations sont caractéristiques de toutes les solutions étudiées.

### VII.2.4.1. Variation de $[S_3^-]$ en fonction de la température

La diminution de  $[S_3^-]$  avec la température correspond à la dimérisation de  $S_3^-$  en  $S_6^{2-}$  suivant l'équilibre :



Cet équilibre a été étudié au Chapitre III dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  diluées et :

$$[S_3^-] = \frac{K(T)}{4} \left( \left( 1 + \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \quad (VII.8)$$

avec 
$$K(T) = K_0 \exp \left( - \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (VII.9)$$

On a aussi établi en étudiant quantitativement les spectres d'absorption de ces solutions que pour une concentration  $C_0$  assez élevée, on pouvait faire l'approximation suivante :

$$\left( 1 + \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \simeq \left( \frac{16 C_0}{K(T)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (VII.10)$$

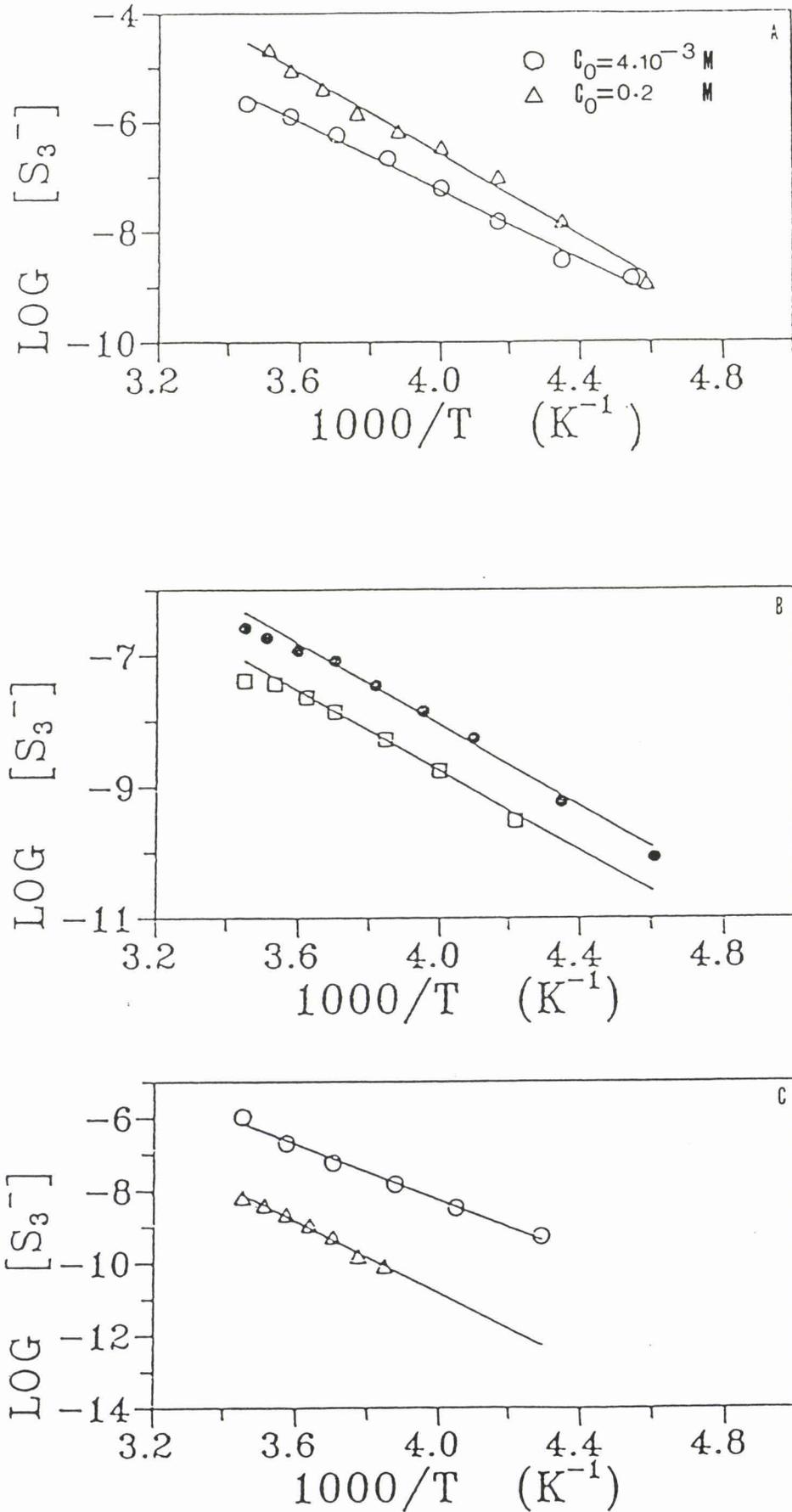
Dans ces conditions,  $[S_3^-] \simeq (K(T) C_0)^{\frac{1}{2}}$

et la variation avec la température de la concentration en espèce radicalaire peut s'exprimer par :

$$\text{Log} [S_3^-] = \frac{1}{2} \text{Log} (K_0 C_0) - \frac{1}{2} \frac{\Delta H}{RT} \quad (VII.11)$$

Les expériences RPE permettent de tracer  $\text{Log} [S_3^-]$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  dans une gamme étendue de concentration. On pourra ainsi comparer l'énergie d'activation  $\Delta H$  de l'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  des solutions diluées et très concentrées.

Pour les solutions  $Li_2S_6-NH_3$ , la valeur de  $\Delta H$  déduite des expériences RPE dans les solutions diluées est égale à celle déterminée par spectrophotométrie (Chap. III) ( $\sim 50 \text{ kJ mole}^{-1}$ ), et elle est supérieure dans les solutions concentrées ( $\sim 63 \text{ kJ mole}^{-1}$ ) (Fig. VII.11.A). La quantité  $\Delta H$  est surtout significative dans ces solutions car il n'existe pas de dismutation et donc  $C_0$  est plus élevée. Les solutions  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  conduisent à des valeurs à peu près semblables ; les solutions  $S-NH_3$  ne



**Fig. VII.11 :** Variations du  $\text{Log } [S_3^-]$  en fonction de  $1/T$  dans  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  (A),  $\text{S-NH}_3$  (B),  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  ( $\Delta$ ) et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  (O) (C). Les pentes des droites correspondent à l'énergie d'activation de l'équilibre entre  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$  (courbes A et B) ou entre  $S_3^-$  et  $S_4^{2-}$  (courbe C).

vérifient pas l'approximation correspondant à l'équation VII.10 car  $C_0$  est toujours faible, et à haute température les points s'écartent de la droite (Fig. VII.11.B) ; les solutions de tétrasulfure présentent toujours des variations linéaires de pente importante (Fig. VI.11.C) ( $\sim 70 \text{ kJ mole}^{-1}$ ) bien que  $C_0$  soit aussi faible que dans  $S-NH_3$  car on mesure en plus l'énergie d'activation de l'équilibre de dismutation de  $S_4^{2-}$ . On peut l'évaluer à environ  $20 \text{ kJ.mole}^{-1}$ .

#### VII.2.4.2. Variation de $\Delta H_{pp}$ en fonction de la température

Les expériences montrent que la largeur de raie augmente avec la température, de manière pratiquement linéaire ( $\sim 10 \text{ Gauss pour } 10 \text{ K}$ ). Les temps de relaxation associés aux largeurs sont de l'ordre de la nanoseconde et le mécanisme de relaxation est donc rapide. On proposera dans son interprétation que la durée de vie d'un état de spin est limitée par un processus d'échange chimique ; c'est ce que l'on appelle "the Exchange Narrowing" (4) : le temps de relaxation peut alors être comparé à une vitesse de réaction et être mis sous la forme :

$$\frac{1}{T_2} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (\text{VII.12})$$

Nous avons donc tracé  $\text{Log } \Delta H_{pp}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ . Pour toutes les solutions étudiées, ces variations sont linéaires (Fig. VII.12). Les valeurs  $\Delta E$  obtenues à partir des pentes sont à peu près identiques ( $5,6 \pm 0,7 \text{ kJ mole}^{-1}$ ) pour des solutions allant des solutions les plus diluées jusqu'à pratiquement les plus concentrées. La seule différence significative observée concerne les solutions très concentrées où la pente est à peu près 50 % plus importante.

On constate que la variation est proche de celle de l'inverse du coefficient de viscosité en fonction de  $\frac{1}{T}$  ( $6,6 \text{ kJ mole}^{-1}$ ) (6) et très différente de la diminution de la concentration de l'espèce radicalaire  $S_3^-$  avec la température ( $50 \text{ kJ mole}^{-1}$ ).

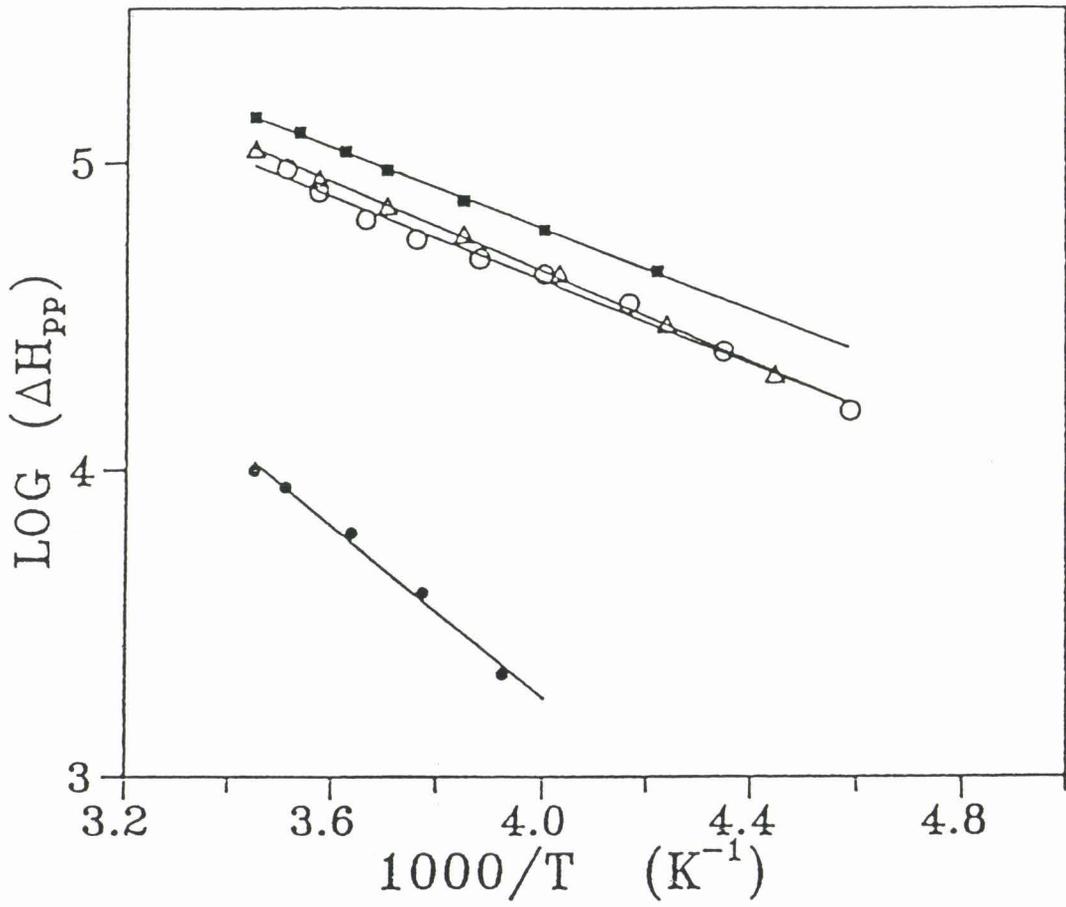


Fig. VII.12 : Variations du Log ( $\Delta H_{PP}$ ) en fonction de  $1/T$ . Les droites obtenues ont la même pente dans les solutions diluées ( $\blacksquare, \blacktriangle, \circ$ ) et une pente plus forte dans les solutions concentrées ( $\bullet$ ).



Il n'est pas possible actuellement de choisir entre ces deux hypothèses en considérant les résultats expérimentaux. On peut penser que si l'appariement des spins se fait suivant la deuxième hypothèse, l'espèce formée par deux  $S_3^-$  appariés doit conserver la même bande d'absorption à 610 nm qu'un  $S_3^-$  libre ; autrement dit, les  $S_3^-$  ont la même bande d'absorption, qu'ils soient appariés ou non. Dans ce cas, l'absorbance à 610 nm doit croître de manière monotone, sans passer par un maximum, quand la concentration de la solution augmente. Pour tester cette seconde hypothèse, nous avons réalisé quelques spectres d'absorption de solutions  $Li_2S_4-NH_3$  très concentrées. Les spectres obtenus présentent un léger épaulement vers 600 nm et l'absorbance croît très rapidement pour des longueurs d'onde inférieures, et on ne peut pas observer le maximum de la seconde bande du visible vers 410 nm, pour un chemin optique égal à 0,1 mm. Le rapport entre l'absorbance à 410 nm et celle à 610 nm est supérieur à 100. Le dépouillement des expériences est alors très délicat, la bande à 410 nm contribue à l'absorbance à 610 nm et on ne peut pas déterminer si l'absorbance à 610 nm passe aussi par un maximum quand la concentration de la solution augmente. La réalisation de spectres d'absorption sur un nombre important de solutions de concentration différente est indispensable pour tirer une conclusion indiscutable de ces expériences. Pour tester les hypothèses faites ci-dessus, il est souhaitable de comparer les variations de l'absorbance de  $S_3^-$  à 610 nm aux variations de l'aire du signal RPE, mais comme nous venons de le voir, l'absorbance de  $S_3^-$  ne peut être déterminée facilement que dans les solutions diluées ou modérément concentrées.

Il serait intéressant d'observer la présence du maximum de l'aire RPE, c'est-à-dire de la concentration de  $S_3^-$  dans différents solvants. Jusqu'à présent, ce maximum a été observé dans l'ammoniac et la méthylamine. La méthylamine a une constante diélectrique égale à 9,4 à 285 K (5), tandis que celle de l'ammoniac est égale à 16,6 à 298 K (6). Le maximum est observé pour des solutions légèrement plus concentrées dans la méthylamine que dans l'ammoniac, mais pour un solvant donné, la position du maximum ne dépend pas de la concentration. Il nous semble cependant prématuré de conclure, à cause de la complexité introduite par la dismutation des polysulfures, que le maximum doit être observé pour une concentration d'autant plus élevée que la constante diélectrique est plus faible. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait conclure que l'appariement de spin est favorisé par la formation de paires d'ions, puisqu'on sait que la concentration des paires d'ions est d'autant plus forte que la constante diélectrique est plus faible.

### VII.3.2. Interprétation du temps de relaxation

Nous allons tout d'abord rappeler les aspects essentiels des résultats expérimentaux relatifs à la largeur de raie ( $\Delta H_{pp}$  est inversement proportionnelle à  $T_2$ ) :

- la largeur de raie est toujours importante ;
- la largeur de raie est la même dans les différents types de solutions pour un solvant donné et ne dépend donc pas de la concentration de  $S_3^-$  qui est très différente par exemple dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  et dans les solutions  $Li_2S_4-NH_3$ .
- la largeur de raie décroît plus vite lorsque la concentration est supérieure à celle du maximum ; les deux phénomènes sont corrélés. Ce résultat est aussi observé dans la méthylamine ;
- la largeur de raie ne dépend pas du cation : la largeur de raie est pratiquement la même dans les solutions de polysulfures de lithium et dans celles de polysulfures d'ammonium ;
- la dépendance en température est à peu près identique à celle de  $1/\eta$  ;
- nous montrerons dans le chapitre suivant que la largeur de raie dépend du solvant.

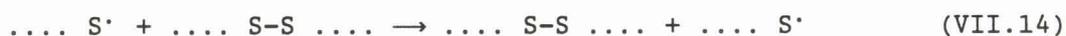
Deux faits expérimentaux sont assez surprenants et rarement rencontrés : la largeur de raie augmente avec la température et elle est pratiquement indépendante de la concentration de l'espèce radicalaire.

Notre interprétation des résultats expérimentaux s'inspire beaucoup de l'étude de FRAENKEL et GARDNER sur le soufre liquide (7). Ils observent des largeurs de raie importantes (100 Gauss) qui diminuent avec la température et ils affirment que le mécanisme de relaxation associé à de telles largeurs est une réaction chimique d'échange. Ils n'ont pas identifié l'espèce radicalaire dans le soufre liquide mais ils pensent que deux réactions sont possibles pour modifier l'état de spin du radical soufré :

- une réaction de combinaison :



- une réaction avec un déplacement du radical:



Dans notre cas, si on considère les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ , il n'existe que trois espèces en solutions  $\text{S}_3^-$ ,  $\text{S}_6^{2-}$  et  $(\text{S}_3^-)_{2}^{\text{app}}$  et trois réactions sont possibles.



La dernière réaction n'a peut-être pas lieu car la diminution d'énergie liée à l'appariement de deux  $\text{S}_3^-$  rend plus difficile l'échange d'un radical  $\text{S}_3^-$ .

Les variations expérimentales de la largeur de raie ne peuvent pas s'expliquer avec uniquement une des deux premières réactions. Si on les considère l'une après l'autre, on aboutit à des contradictions : pour la première, la largeur de raie devrait dépendre de la concentration de l'espèce radicalaire ; pour la seconde, la largeur de raie devrait augmenter lorsque la température diminue. Par contre, si on suppose que les deux équations chimiques (Eq. VII 15 et 16) sont concurrentes et que leur prépondérance dépend de la proportion des différentes espèces on explique assez bien les résultats expérimentaux, en tenant compte aussi de la viscosité. Dans des mécanismes d'échange, la viscosité intervient toujours.

On peut écrire ainsi la vitesse de changement de l'état de spin d'un radical  $\text{S}_3^-$  :

$$v = - \frac{d [\text{S}_3^-]}{dt} = k_1 \frac{[\text{S}_3^-]^2}{C_0} + k_2 \frac{[\text{S}_3^-] [\text{S}_6^{2-}]}{C_0} \quad (\text{VII.18})$$

$$\text{avec } C_0 = [\text{S}_6^{2-}] + \frac{1}{2} [\text{S}_3^-] \quad (\text{VII.19})$$

D'autre part, la vitesse peut aussi s'exprimer en fonction de  $T_2$  :

$$v = \frac{[\text{S}_3^-]}{T_2} = \text{Cste} \times (\Delta H_{pp}) [\text{S}_3^-] \quad (\text{VII.20})$$

avec  $C_{ste} = 15,5 \cdot 10^6$

$$\text{donc } 15,5 \times 10^6 \Delta H_{pp} = k_1 \frac{[S_3^-]}{C_0} + k_2 \frac{[S_6^{2-}]}{C_0} \quad (\text{VII.21})$$

Les coefficients  $k_1$  et  $k_2$  sont égaux à la constante de vitesse des réactions et dépendent de la viscosité.

L'équation VII.21 rend bien compte des résultats expérimentaux obtenus dans les différentes conditions de température et de concentration :

- la concentration de  $S_3^-$  est importante à haute température et décroît lorsque la température diminue ; la concentration de  $S_6^{2-}$  suit des variations opposées. La diminution et l'augmentation de la concentration de chaque espèce associée aux constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  se compensent. Ainsi, la largeur de raie ne dépend plus que de la viscosité en fonction de la température ;
- les rapports  $[S_3^-] / C_0$  et  $[S_6^{2-}] / C_0$  sont égaux dans les différents types de solutions étudiées, il est donc logique que la largeur de raie le soit aussi.

L'interprétation la plus complexe est la décroissance rapide de la largeur de raie qui apparaît lorsque la concentration de la solution est supérieure à celle qui donne le maximum de  $S_3^-$ . Dans ces solutions, qui sont concentrées, il est certain que la viscosité est beaucoup plus forte que celle des solutions diluées pour lesquelles on peut la considérer égale à celle du solvant pur. Il est difficile de penser que l'évolution de la viscosité fasse coïncider aussi nettement les deux phénomènes. Un lien plus direct pourrait être la constante diélectrique. Nous avons suggéré que la position du maximum dépendait de sa valeur. Il est de même évident que les forces de répulsions électrostatiques jouent un rôle dans le rapprochement de deux ions et donc dans la facilité des réactions de combinaison et d'échange.

Si la largeur de raie est fonction de la constante diélectrique, cela modifie très peu les variations avec la température car  $\epsilon$  évolue très peu entre 290 et 200 K (8).

$$\epsilon (\text{NH}_3) = \exp \left[ 4,515 - \frac{T}{171,2} \right]$$

Pour avancer plus dans la compréhension de l'influence de la viscosité et de la constante diélectrique, nous avons étudié le signal du radical  $S_3^-$  dans d'autres solvants. Nous détaillerons ces résultats dans le chapitre suivant. Pour les solutions dans l'ammoniac, il serait maintenant utile de réaliser des mesures de viscosité dans les solutions concentrées.

#### VII.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des expériences qui ont permis l'observation, pour la première fois du signal RPE du radical  $S_3^-$  dans des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac. Le signal expérimental a été traité pour déterminer la concentration de  $S_3^-$  en solution dans une large gamme de concentrations.

Nous avons observé un signal RPE attribuable au radical  $S_3^-$  dans toutes les solutions où cette espèce avait été identifiée par spectrophotométrie et par spectroscopie Raman. Ce signal est lorentzien et il est toujours obtenu pour la même valeur du facteur  $g$  (2,0292). Aucun autre radical n'a été mis en évidence.

Nous avons observé que la concentration de  $S_3^-$  est faible dans les solutions  $S-NH_3$ , ce qui est la conséquence de la faible dismutation du soufre dans ces solutions, ce qui confirme nos résultats de spectrophotométrie. Nous observons une plus faible concentration de  $S_3^-$  dans les solutions  $(NH_4)_2S_6-NH_3$  que dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  : ce résultat confirme la dismutation de  $S_6^{2-}$  en milieu ammonium.

Dans les différents types de solutions étudiées ( $S-NH_3$ ,  $Li_2S_6-NH_3$ ,  $Li_2S_4-NH_3$ ,  $(NH_4)_2S_6-NH_3$ ,  $(NH_4)_2S_4-NH_3$ ) la concentration du radical  $S_3^-$  augmente avec la concentration de la solution et passe par un maximum pour les solutions concentrées. En exprimant la concentration de toutes les solutions par rapport au soufre présent en solution, indépendamment de son état de réduction, le maximum de  $S_3^-$  est obtenu pour une même concentration pour les solutions de polysulfures et pour une concentration légèrement plus élevée, pour les solutions  $S-NH_3$ . Ce maximum est attribué à l'appariement de spin entre les  $S_3^-$ . Cet appariement est favorisé par l'augmentation de la concentration de la solution. Cet appariement conduit à la formation d'une espèce "statistique".

La largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  du signal RPE est indépendante du cation. Elle décroît faiblement quand la concentration augmente, dans la gamme des concentrations diluées et faiblement concentrées. Le mécanisme de relaxation est attribué à un processus d'échange.

Dans toutes les solutions étudiées, l'aire du signal RPE augmente avec la température, ce qui correspond au déplacement de l'équilibre entre  $S_6^2$  et  $S_3$ . La largeur de raie du signal RPE augmente avec la température. Cette variation est corrélée avec celle de l'inverse de la viscosité.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

1. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
2. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
3. C.P. POOLE  
Electron spin resonance, Second edition, Wiley : New-York, 1983.
4. P.W. ANDERSON, P.R. WEISS  
Rev. Mod. Phys., 25, 269, 1953.
5. Non aqueous electrolytes handbook. Volume 1  
Edité par G.J JANZ et R.P.T. Tomkins, Academic Press, 1972.
6. J. JANDER  
Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigen Ammoniak  
Interscience Publishers, New-York, 1968.
7. D.M. GARDNER, G.K. FRAENKEL  
J. Am. Chem. Soc., 78, 3279, 1956.
8. G. BILLAUD, A. DEMORTIER  
J. Phys. Chem., 79, 26, 1975.

## C H A P I T R E VIII

SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES  
DANS LA METHYLAMINE ET DANS QUELQUES AMINES

## VIII.1. INTRODUCTION

VIII.2. ETUDE DE SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS LA  
METHYLAMINE. IDENTIFICATION DE QUELQUES FORMES REDUITES DU SOUFREVIII.2.1. Mise en solution et solubilité du soufre  
dans la méthylamine.VIII.2.2. Etude des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$ .VIII.2.3. Etude des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$ .VIII.2.4. Etude des solutions  $\text{S-CH}_3\text{NH}_2$ .

VIII.2.5. Formes oxydées et réduites dans la méthylamine.

VIII.3. ETUDE RPE DES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS  
DIFFERENTS SOLVANTSVIII.3.1. Etude RPE dans  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

VIII.3.2. Etude RPE dans quelques amines.

VIII.3.3. Etude RPE dans quelques solvants aprotiques.

## VIII.4. ETUDE DU TEMPS DE RELAXATION DANS LES DIFFERENTS SOLVANTS.

## VIII.5. CONCLUSION.



### VIII.1. INTRODUCTION

Les progrès effectués dans la compréhension des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac permettaient de penser qu'un progrès comparable pouvait être réalisé pour des solutions analogues dans d'autres solvants. Nous avons surtout étudié des solutions de soufre dans quelques amines. Le solvant qui a été le plus utilisé dans ce but est la méthylamine pour lequel des expériences de spectrophotométrie, de RPE et de spectroscopie Raman ont été réalisées dans des solutions de soufre et de polysulfures de lithium ( $\text{Li}_2\text{S}_6, \text{Li}_2\text{S}_4$ ). Nous montrons que  $\text{S}_3^-$  est la seule espèce radicalaire dans ces solutions, que  $\text{S}_6^{2-}$  est le polysulfure de degré supérieur et que les polysulfures de lithium sont plus dismutés dans la méthylamine que dans l'ammoniac.

Nous avons ensuite mis en évidence la présence du radical  $\text{S}_3^-$  par les mêmes techniques spectroscopiques dans d'autres solvants aminés : l'éthylènediamine, la pipéridine, la benzylamine et la tétraméthylguanidine. Ces amines ont été choisies à cause des travaux dont elles avaient été l'objet dans la littérature (1). Les résultats obtenus montrent que l'espèce radicalaire observée dans les solutions de soufre dans différents solvants aminés (1) est toujours  $\text{S}_3^-$ . Nous avons enfin étudié des solutions de polysulfures de lithium dans des solvants aprotiques (diméthylformamide, diméthylsulfoxyde et acétonitrile) et nous y avons aussi mis en évidence la présence du radical  $\text{S}_3^-$ .

Dans tous les solvants mentionnés, nous avons réalisé des expériences RPE. Le profil du signal est étudié par la méthode décrite au chapitre VI : le signal observé est toujours lorentzien et il est situé à la même position de résonance que dans l'ammoniac. La concentration de  $\text{S}_3^-$  est déduite de la calibration du spectromètre établie au chapitre VI : cette calibration est en effet valable pour tous les signaux larges. La largeur de raie dépend du solvant considéré. Nous avons recherché une corrélation entre le temps de relaxation et certaines caractéristiques du solvant (viscosité, constante diélectrique).

Les spectres Raman présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec un spectromètre Raman multicanal à microsonde au LASIR, à THIAIS. L'excitatrice utilisée est située à 514 nm. On utilise pour ces expériences les mêmes échantillons que pour la RPE et les spectres sont réalisés à la température ambiante.

VIII.2. ETUDE DES SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS LA METHYLAMINE. IDENTIFICATION DE QUELQUES FORMES REDUITES DU SOUFRE

VIII.2.1. Mise en solution et solubilité du soufre dans la méthylamine

Avant de parler des résultats relatifs aux expériences spectroscopiques, nous allons présenter différentes observations relatives aux solutions de soufre et de polysulfures dans la méthylamine.

Le soufre passe en solution dans la méthylamine très facilement même à basse température ( $-78^{\circ}\text{C}$ ). Cette mise en solution est irréversible, contrairement à ce qui est observé dans l'ammoniac : dans les solutions  $\text{S-NH}_3$ , l'évaporation du solvant permet de retrouver le soufre moléculaire  $\text{S}_8$  ; dans les solutions  $\text{S-CH}_3\text{NH}_2$ , elle donne une substance visqueuse et rouge. Cette mise en solution ne produit pas de gaz qui ne serait pas condensable à la température de l'azote liquide. Ces produits gazeux auraient pu provenir de l'oxydation de la méthylamine. On observe une "solubilité" beaucoup plus grande du soufre dans la méthylamine que dans l'ammoniac :

- A la température ambiante, une solution  $\text{S-CH}_3\text{NH}_2$  d'une concentration au moins égale à 50 moles % peut être réalisée. Une solution de concentration 60 moles % n'est pas complètement soluble à cette température mais le devient en la chauffant à  $50^{\circ}\text{C}$ .
- La solubilité maximale du soufre dans l'ammoniac est de 22 moles % à  $-50^{\circ}\text{C}$  (2).

La solubilité du soufre dans l'ammoniac a la particularité d'augmenter quand la température diminue. Ce comportement n'est pas observé dans la méthylamine. La notion de solubilité n'est utilisée pour la méthylamine que par comparaison aux solutions de soufre dans l'ammoniac. Mais il est clair que le soufre réagit avec la méthylamine de manière irréversible.

La possibilité de préparer des polysulfures in situ dans la méthylamine en faisant réagir du lithium et du soufre n'a, semble-t-il, jamais été mentionnée. Nous avons réussi à préparer des solutions de polysulfures de lithium à partir de lithium et de soufre dans la méthylamine comme dans l'ammoniac, en utilisant la méthode décrite

précédemment au chapitre II. Nous avons aussi montré qu'il est possible de préparer in situ des solutions de polysulfures de méthylammonium dans la méthylamine.

### VIII.2.2. Etude des solutions $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$

#### a) Spectres expérimentaux : UV-visible, Raman, RPE

Sur la figure VIII.1 sont représentés les spectres expérimentaux caractéristiques des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$  en spectrophotométrie, en spectroscopie Raman et en RPE.

Les spectres UV-visible correspondent à l'absorbance d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$  de concentration  $3,16 \times 10^{-3}$  M à 293 et 212 K. On y observe la bande de  $\text{S}_3^-$  à 610 nm à haute température et sa disparition à basse température. L'absorbance à 610 nm est à peu près 8 fois inférieure à celle d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  de même concentration en supposant que la bande a le même coefficient d'extinction molaire dans les deux solvants. Pour ces solutions, dans l'ammoniac, la concentration de  $\text{S}_3^-$  est importante car  $\text{S}_6^{2-}$  n'y est pas dismuté. Ici l'intensité beaucoup plus faible de la bande de  $\text{S}_3^-$  est donc attribuable à une dismutation de  $\text{S}_6^{2-}$ . Cela se traduit par la non observation, sur les spectres d'absorption, des bandes de  $\text{S}_6^{2-}$  à 440 et 330 nm. On constate, que les bandes apparentes sont situées à 410 et 320 nm, c'est-à-dire à des longueurs d'onde proches de celles des bandes de  $\text{S}_4^{2-}$ . Nous avons étudié six solutions entre  $9,3 \times 10^{-4}$  M et  $1,1 \times 10^{-2}$  M : tous les spectres d'absorption ont les mêmes caractéristiques. Dans le paragraphe suivant, l'analyse de la variation de l'absorbance à 610 nm en fonction de la concentration et de la température nous permettra de définir la dismutation de  $\text{S}_6^{2-}$  et l'équilibre entre  $\text{S}_6^{2-}$  et  $\text{S}_3^-$  dans la méthylamine.

Le spectre Raman présenté sur la figure VIII.1 est celui d'une solution  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$  de concentration  $1,1 \times 10^{-2}$  M à la température ambiante. On y observe les raies à  $535 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{S}_3^-$  et à  $430 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{S}_4^{2-}$ . Les vibrations Raman de  $\text{S}_6^{2-}$  à  $400$  et  $440 \text{ cm}^{-1}$  observées dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ne le sont pas ici. L'attribution des raies Raman depuis l'étude de DUBOIS sur les polysulfures de lithium (3) et d'ammonium (4) dans l'ammoniac est sans ambiguïté. La spectroscopie Raman indique donc aussi que le polysulfure  $\text{S}_6^{2-}$  est dismuté dans  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$ .

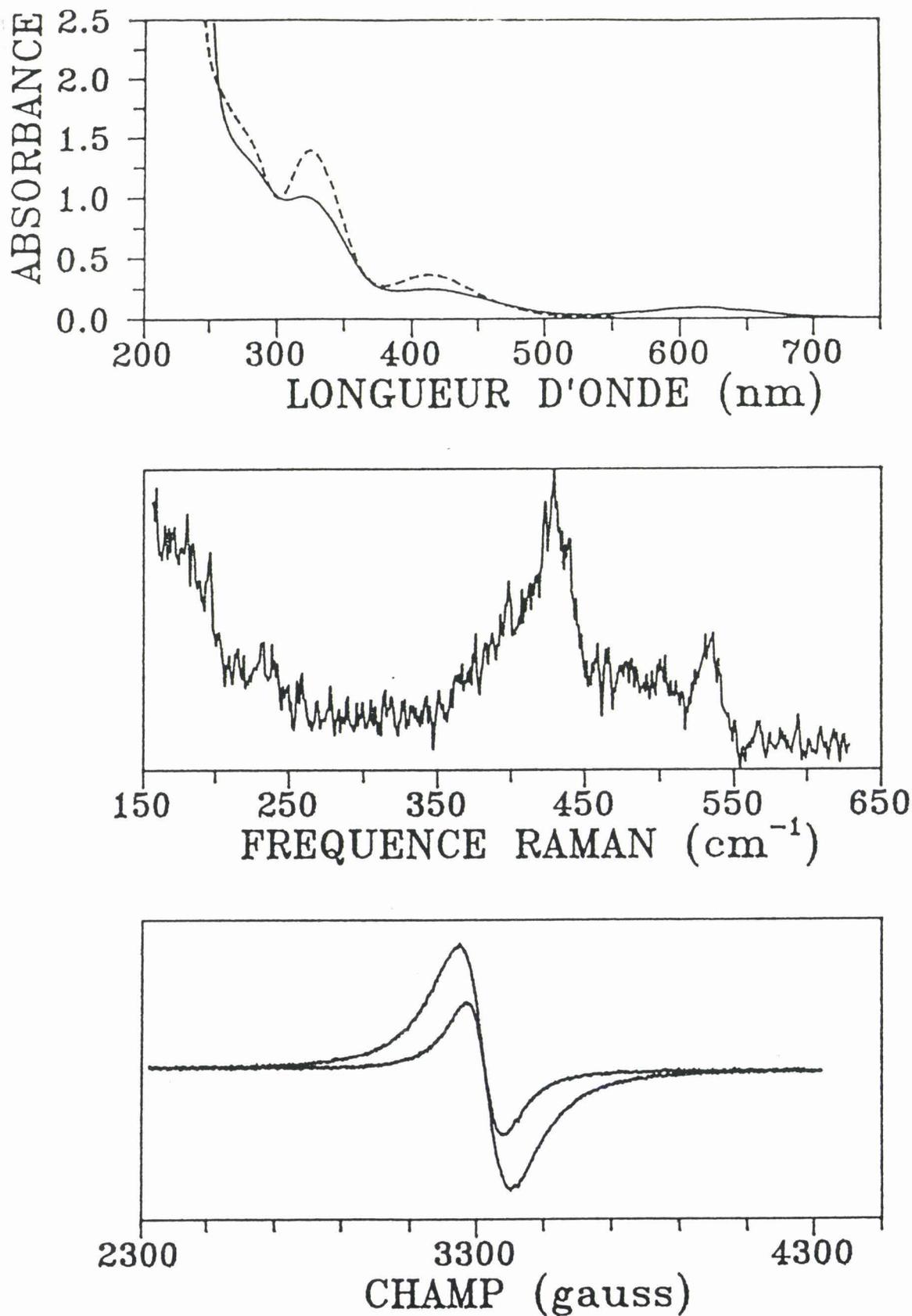


Fig. VIII.1 : Spectres UV-visible, Raman et RPE de solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$ .  
 - UV-visible :  $C_0 = 3,16 \times 10^{-3}$  M, spectres à 293 K (—) et 212 K (---)  
 - Raman :  $C_0 = 1,1 \times 10^{-2}$  M, spectre à 290 K (excitatrice : 514 nm)  
 - RPE :  $C_0 = 4,4 \times 10^{-1}$  M, spectres à 280 et 245 K.

Par RPE, nous avons étudié des solutions de concentration comprise entre  $7 \times 10^{-3}$  M et 2 M : nous avons toujours obtenu une seule raie simple. Comme nous avons démontré la présence du radical  $S_3^-$  par spectrophotométrie et spectroscopie Raman, nous avons attribué le signal paramagnétique à cette espèce. Le signal a le même profil et la même position de résonance que dans l'ammoniac, quelle que soit la concentration de la solution et la température, par contre sa largeur est plus faible : elle est de l'ordre de 90 à 100 Gauss.

Les variations de la concentration de  $S_3^-$ , déduite des expériences RPE, et de  $\Delta H_{pp}$  sont représentées sur la figure VIII.2, à 290 K. La concentration de  $S_3^-$  après une très faible croissance, augmente brusquement et passe par un maximum lorsque la concentration de la solution augmente. La largeur de raie après une décroissance lente diminue rapidement pour des concentrations de solution supérieures à celle pour laquelle le maximum de  $S_3^-$  est obtenu.

Les différents spectres UV-visible et RPE (Fig. VIII.1) en fonction de la température montrent que le signal de  $S_3^-$  est intense à 290 K et qu'il disparaît à 200 K. La variation de  $S_3^-$  avec T est donc qualitativement comparable à celle dans l'ammoniac. Nous allons maintenant effectuer une comparaison quantitative.

#### *b) Etude de l'équilibre entre $S_3^-$ et $S_6^{2-}$*

L'étude de l'équilibre entre  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$  est plus complexe dans les solutions  $Li_2S_6-CH_3NH_2$  que dans les solutions  $Li_2S_6-NH_3$  car la dismutation de  $S_6^{2-}$  dans la méthylamine nous empêche de connaître la concentration de cette espèce. L'analyse porte donc uniquement sur la bande d'absorption à 610 nm de  $S_3^-$  et sur son signal paramagnétique. Certaines solutions diluées ont été préparées comme les solutions utilisées pour la calibration du spectromètre RPE (Chap. VI) : c'est-à-dire avec un ballon comportant deux branches latérales : l'une comporte un tube RPE et l'autre une cellule optique. On a pu ainsi mesurer pour des solutions  $Li_2S_6-CH_3NH_2$  de même concentration l'absorbance à 610 nm et l'aire  $A_S$  du signal RPE. Le rapport  $A_S / A(610)$  défini au chapitre VI égal à  $1/\beta \epsilon(610) \ell$  donne des valeurs identiques dans les deux solvants : le coefficient d'extinction de la bande à 610 nm est donc identique dans l'ammoniac et la méthylamine. Pour un même chemin optique, l'absorbance à 610 nm, c'est-à-dire la concentration de  $S_3^-$ , peut donc être comparée dans  $Li_2S_6-CH_3NH_2$  et  $Li_2S_6-NH_3$  (Fig. VIII.3).

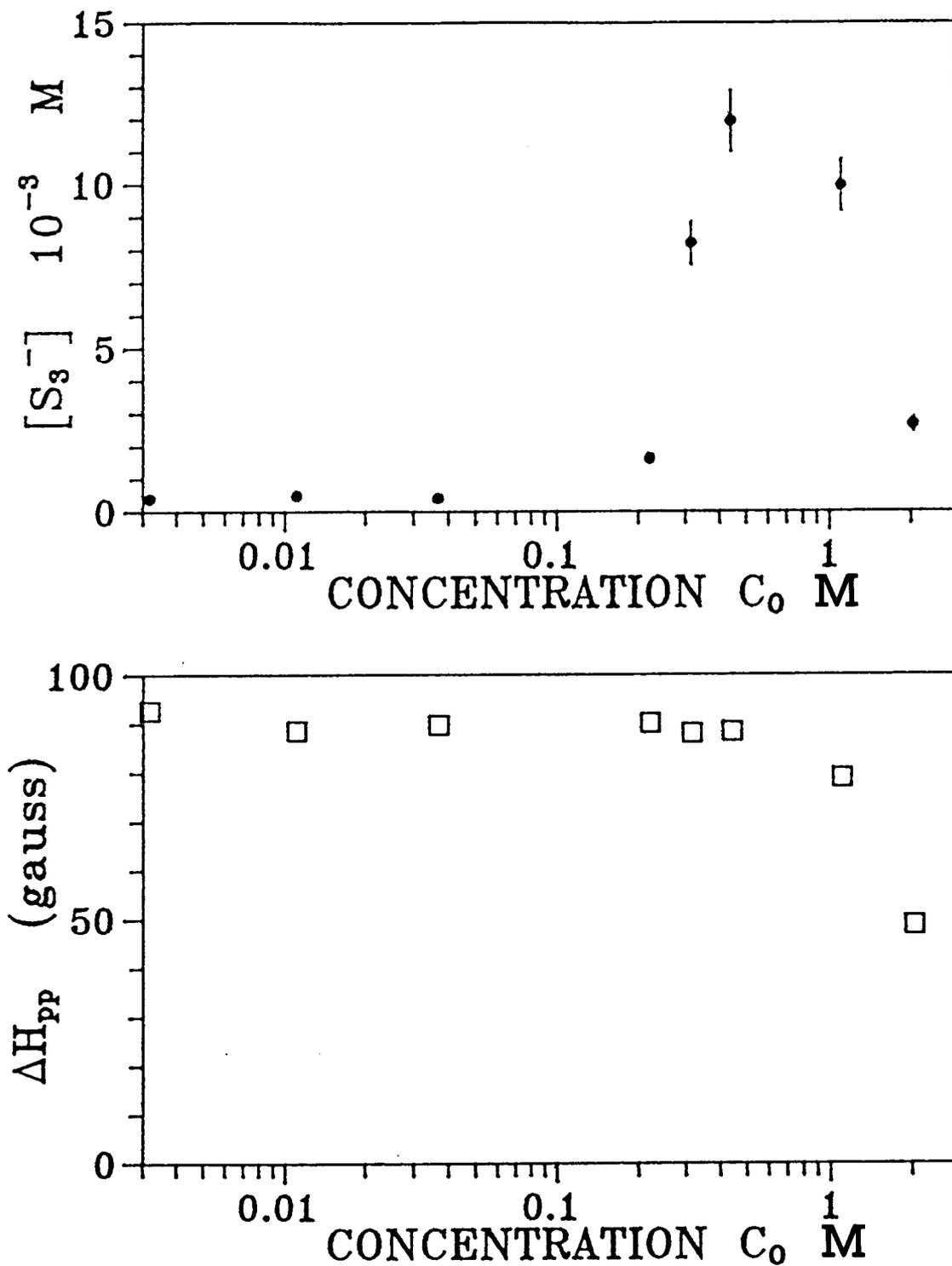


Fig. VIII.2 : Variation de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$ , en fonction de  $C_0$ , à 290 K, dans les solutions  $Li_2S_6-CH_3NH_2$ .

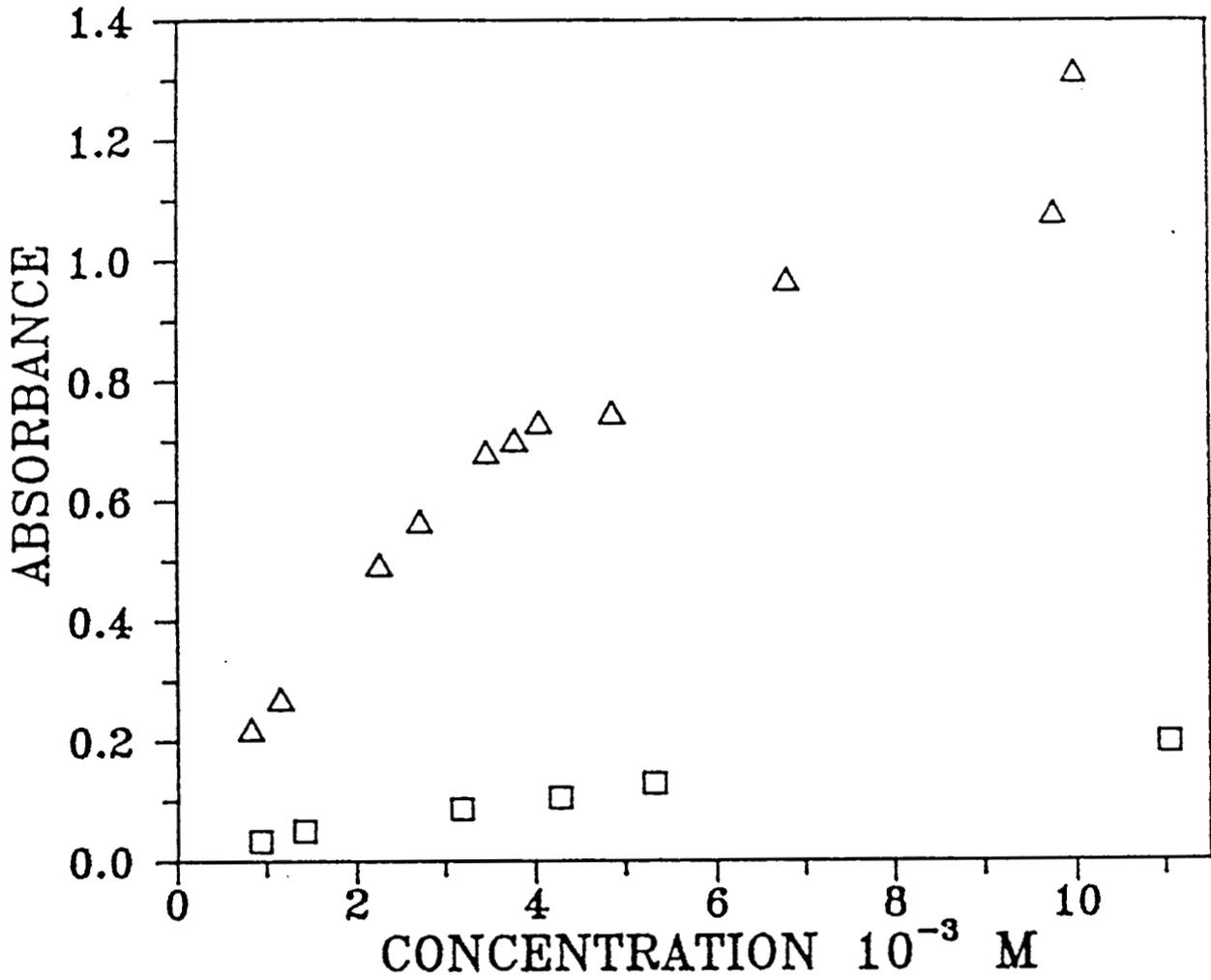
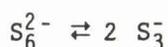


Fig. VIII.3 : Absorbance à 610 nm (290 K) en fonction de la concentration de la solution pour  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$  ( $\square$ ) et pour  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  ( $\Delta$ ). Le chemin optique est de 0,05 cm.

Sur cette figure, on voit que la quantité de  $S_3^-$  est beaucoup plus faible dans la méthylamine. Nous allons maintenant montrer que la constante d'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$  est pratiquement la même dans les deux solvants et que les différences importantes observées sont dues à une forte dismutation de  $S_6^{2-}$  dans la méthylamine.

On considère l'équilibre :



Soit  $C_0$  la concentration de  $S_6^{2-}$  à 200 K quand  $S_3^-$  est complètement dimérisé. Soit  $\alpha$  le coefficient de dissociation de  $S_6^{2-}$ .

La constante d'équilibre  $K$  est égale à :

$$K = \frac{4 \alpha^2 C_0}{1 - \alpha} = \frac{2 \alpha^2 [S_3^-]_0}{1 - \alpha} \quad \text{avec} \quad [S_3^-]_0 = 2 C_0 \quad (\text{VIII.1})$$

L'absorbance à 610 nm de  $S_3^-$  peut s'exprimer (loi de Beer-Lambert) de deux façons différentes :

$$A(610) = \varepsilon(610) \ell [S_3^-] \quad (\text{VIII.2})$$

$$A(610) = \varepsilon'(610) \ell [S_3^-]_0 \quad (\text{VIII.3})$$

$\ell$  représente le chemin optique,  $\varepsilon(610)$  et  $[S_3^-]$  le coefficient d'extinction de la bande de  $S_3^-$  à 610 nm et la concentration de cette espèce en solution.

$\varepsilon'(610)$  représente le coefficient d'extinction dans le cas où tout le soufre est sous la forme  $S_3^-$ .

Le rapport des équations VIII.2 et VIII.3 donne

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{[S_3^-]}{[S_3^-]_0} \quad (\text{VIII.4})$$

$$\text{Par définition } \frac{[S_3^-]}{[S_3^-]_0} = \alpha \text{ et donc } K = 2 [S_3^-]_0 \frac{(\varepsilon')^2}{(\varepsilon)^2} \frac{1}{\left(1 - \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\right)} \quad (\text{VIII.5})$$

$$\text{et} \quad \varepsilon' = - 2 \frac{[S_3^-]_0}{K} \frac{(\varepsilon')^2}{\varepsilon} + \varepsilon \quad (\text{VIII.6})$$

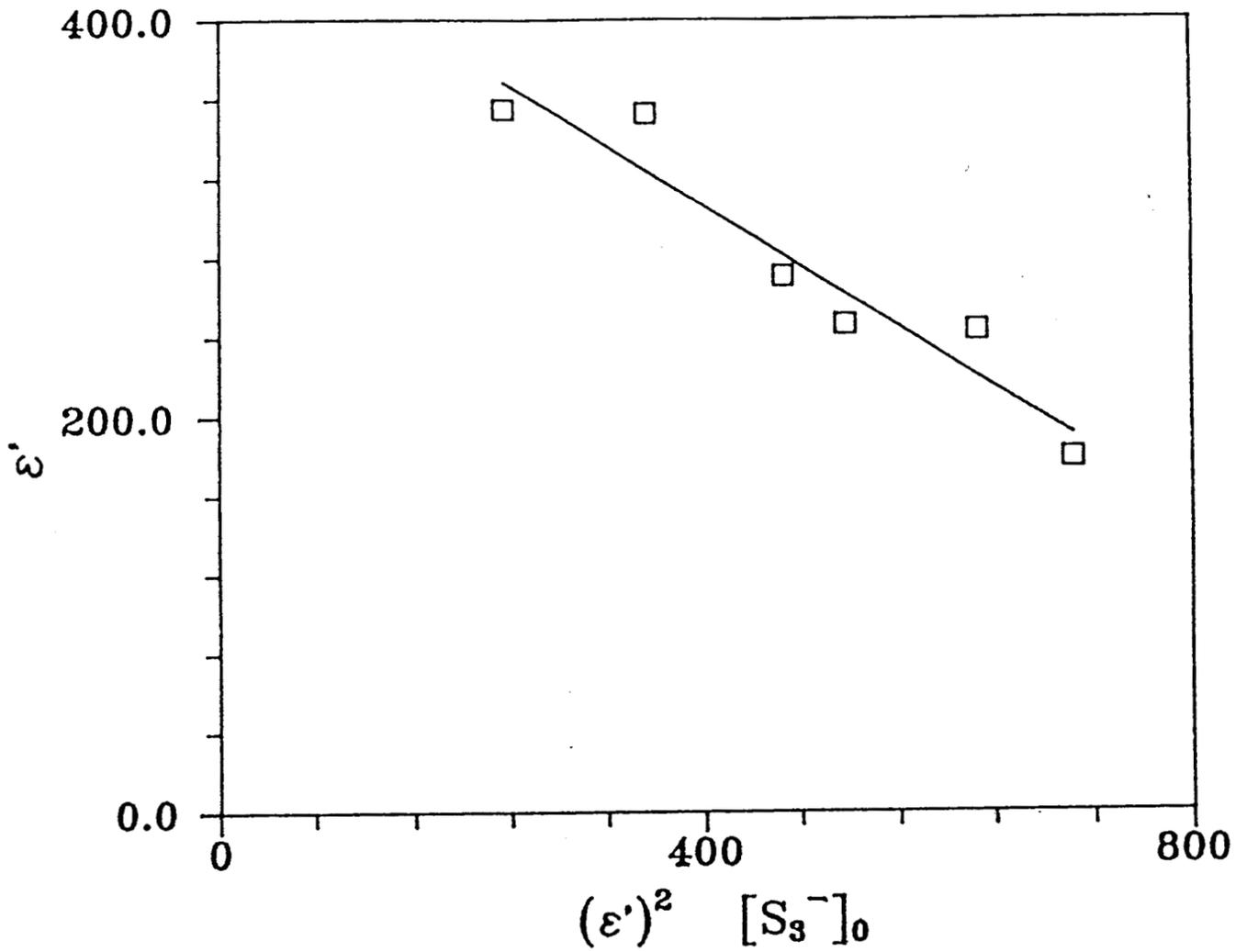


Fig. VIII.4 : Variations de  $\epsilon'$  en fonction de  $(\epsilon')^2 [S_3^-]_0$ . La droite obtenue correspond à l'équation VIII.6.

Le tracé de  $\varepsilon'$  en fonction de  $2(\varepsilon')^2 [S_3^-]_0$  doit donner une droite d'ordonnée à l'origine  $\varepsilon$  et de pente  $\frac{1}{K\varepsilon}$ .

Les valeurs de  $\varepsilon'$  sont calculées à partir des données expérimentales  $\varepsilon' = A(610) / \ell [S_3^-]_0$ .

La droite obtenue (Fig. VIII.4) a pour équation :

$$\varepsilon' = - 0,38 (\varepsilon')^2 [S_3^-]_0 + 457.2 \quad (\text{VIII.7})$$

et on en déduit que

$$\varepsilon(610) = 457,2 \pm 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

et 
$$K(290) = 1,15 \pm 0,62 \times 10^{-2} \text{ M}$$

On sait par ailleurs que  $\varepsilon(610)$  est proche de  $4300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , la valeur obtenue ici est environ 10 fois inférieure. On suppose que cette différence est due à la dismutation de  $S_6^{2-}$  et que  $[S_6^{2-}]_0 = \frac{1}{10} C_0$ . On a alors  $[S_3^-]_0 = \frac{1}{10} [S_3^-]_0$ ,  $\varepsilon' = 10 \times \varepsilon'$  et  $(\varepsilon')^2 [S_3^-]_0 = 10 \times (\varepsilon')^2 [S_3^-]_0$ .

Dans l'équation de la droite (Eq. VIII.7) l'ordonnée à l'origine est multipliée par 10 et la pente n'est pas modifiée, il en résulte que

$$\begin{cases} \varepsilon(610) = 4570 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ K(290) = 1,15 \times 10^{-3} \text{ M} \end{cases}$$

Les valeurs de  $\varepsilon(610)$  deviennent cohérentes entre elles. Ces résultats montrent que la dismutation de  $S_6^{2-}$  est importante (de l'ordre de 90 %) et qu'elle est constante entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M. La constante d'équilibre ( $1,15 \times 10^{-3}$  M) est légèrement inférieure à celle qui a été déterminée dans l'ammoniac ( $4,4 \times 10^{-3}$  M) à 290 K (Chap. III).

La concentration de  $S_3^-$  dans  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-CH}_3\text{NH}_2$  peut s'exprimer par une équation comparable à celle définie pour les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  diluées au chapitre III :

$$[S_3^-] = \frac{K}{4} \left( \left( 1 + \frac{16 C_1}{K} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right) \quad (\text{VIII.8})$$

avec 
$$C_1 \simeq \frac{1}{10} C_0$$

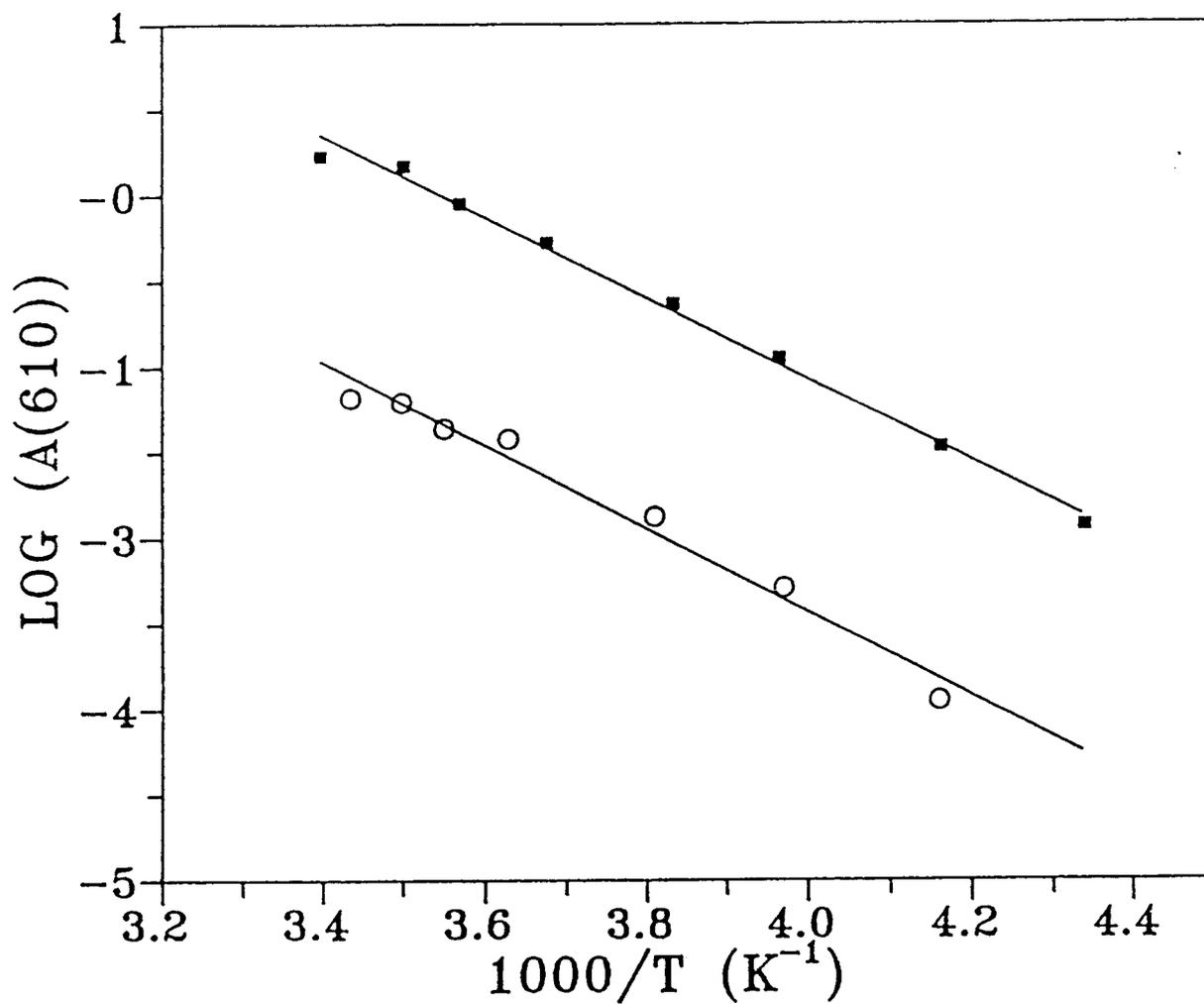


Fig. VIII.5 : Variation du Log A(610) en fonction de  $1/T$ . La pente des droites est égale à l'énergie d'activation de l'équilibre entre  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$ .

Comme dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ , on définit l'énergie d'activation de la constante d'équilibre en traçant  $\text{Log } A(610)$  en fonction de  $1/T$  (Fig. VIII.5).

La valeur moyenne calculée est de  $48,25 \pm 1,7 \text{ kJ mole}^{-1}$  ; elle est comparable à celle obtenue dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$ . L'équilibre entre  $\text{S}_3^-$  et  $\text{S}_6^{2-}$  a donc les mêmes caractéristiques dans les deux solvants.

### VIII.2.3. Etude des solutions $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$

Les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$  ont été étudiées par RPE et par spectroscopie Raman (Fig. VIII.6). Sur les spectres Raman, on observe les vibrations caractéristiques de  $\text{S}_4^{2-}$  à 430 et 190  $\text{cm}^{-1}$  (3) et celle de  $\text{S}_3^-$  à 535  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière indique que  $\text{S}_4^{2-}$  est dismuté. Nous attribuons aussi le signal paramagnétique de ces solutions au radical  $\text{S}_3^-$ . La concentration de  $\text{S}_3^-$  passe par un maximum en fonction de la concentration de la solution et les largeurs de raie sont de l'ordre de 90 Gauss, comme dans toutes les solutions dans la méthylamine à 290 K, sauf pour les solutions les plus concentrées pour lesquelles on observe une décroissance de la largeur de raie (Fig. VIII.7). La concentration de  $\text{S}_3^-$  est plus faible dans  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$  que dans  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-NH}_3$  pour des concentrations  $C_0$  correspondant à des solutions diluées et moyennement concentrées. Mais, elle devient supérieure pour des concentrations de solutions correspondant au maximum de  $\text{S}_3^-$ .

### VIII.2.4. Etude des solutions $\text{S-CH}_3\text{NH}_2$

L'étude des solutions  $\text{S-CH}_3\text{NH}_2$  par spectrophotométrie, spectroscopie Raman et RPE met en évidence la présence des espèces  $\text{S}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_3^-$ . Sur la figure VIII.8,  $\text{S}_3^-$  est caractérisé par sa bande d'absorption à 610 nm, sa raie raman à 535  $\text{cm}^{-1}$  et son signal paramagnétique ;  $\text{S}_6^{2-}$  est caractérisé par ses raies Raman à 440, 400 et 510  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre Raman présenté est caractéristique des solutions concentrées ; pour des solutions diluées, on n'observe pas les vibrations S-S de l'espèce  $\text{S}_6^{2-}$  mais celle de  $\text{S}_4^{2-}$  à 430  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est compréhensible parce que dans les solutions diluées  $\text{S-CH}_3\text{NH}_2$ , la concentration de  $\text{S}_3^-$  et donc celle de  $\text{S}_6^{2-}$  sont très faibles : la bande à 610 nm est peu intense même à haute température (Fig. VIII.8). La figure VIII.9 montre qu'il existe une différence importante entre les solutions concentrées et les solutions diluées, la

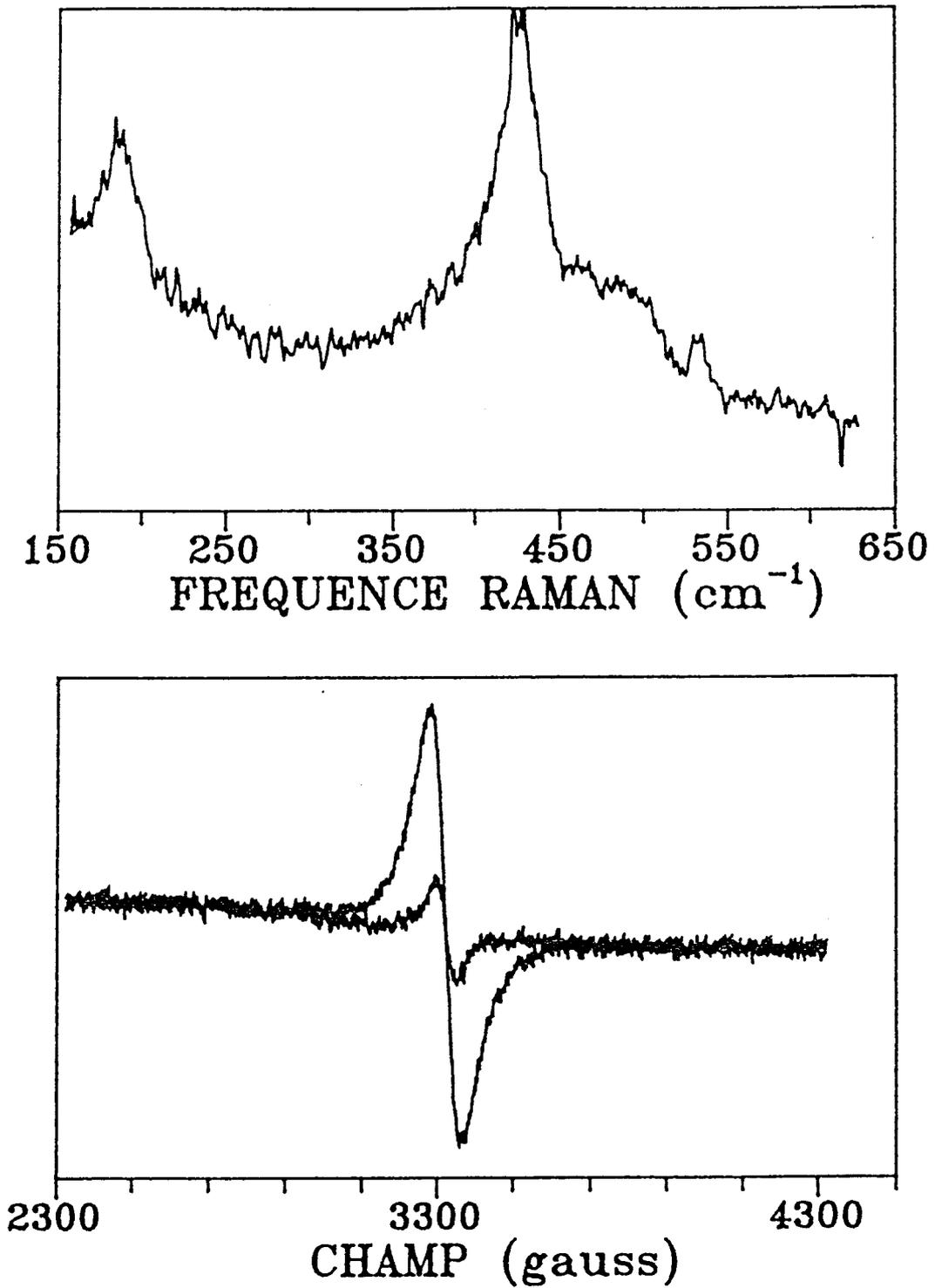


Fig. VIII.6 : Spectres Raman et RPE de solutions  $\text{Li}_2\text{S}_4\text{-CH}_3\text{NH}_2$  :

- Raman :  $C_0 = 4,68 \times 10^{-3}$  M, spectre à 290 K (excitatrice : 514 nm)

- RPE :  $C_0 = 4,68 \times 10^{-3}$  M, spectres à 290 et 230 K.

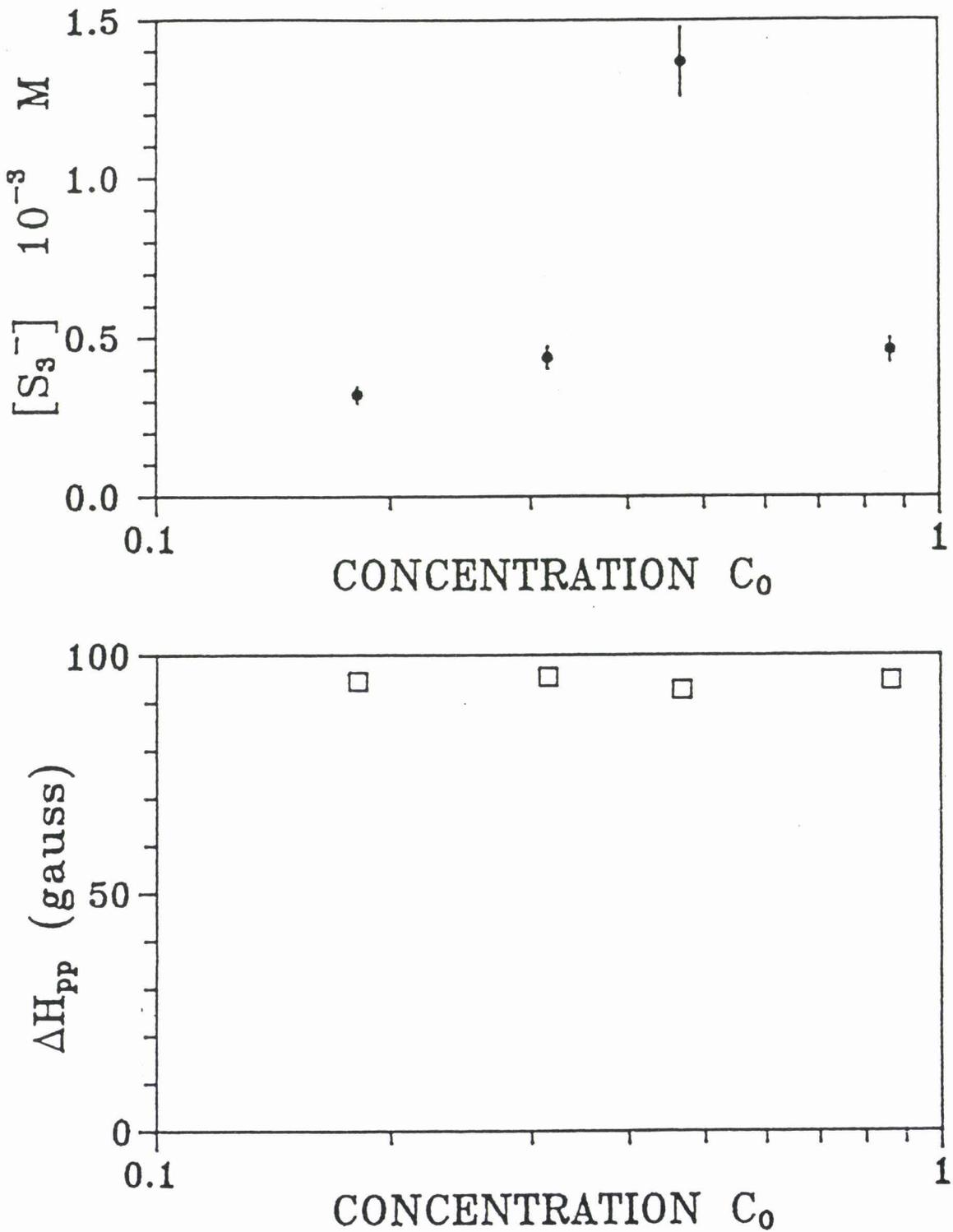
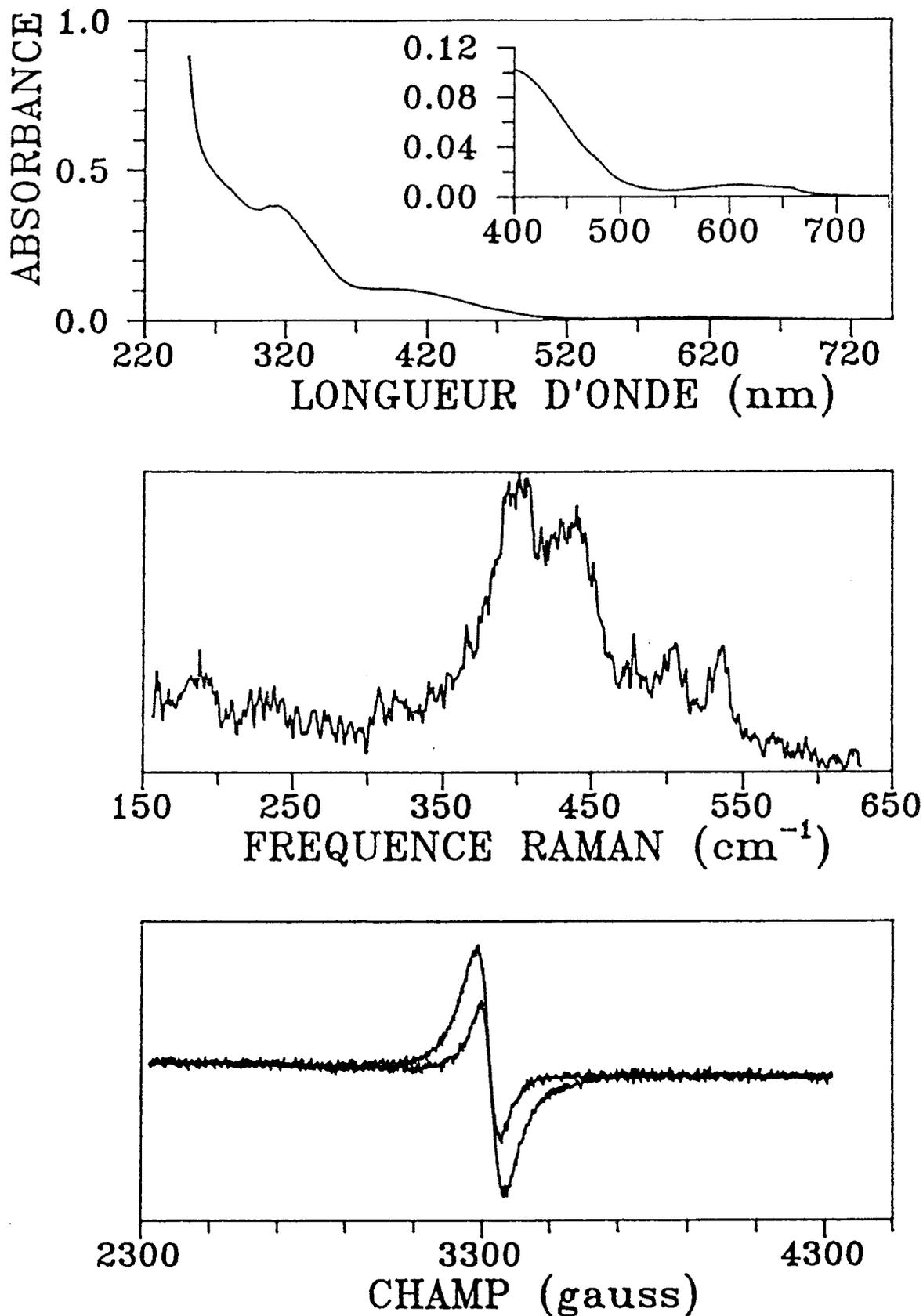


Fig. VIII.7 : Variations de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  en fonction de  $C_0$  dans les solutions  $Li_2S_4-CH_3NH_2$  (290 K).



**Fig. VIII.8 :** Spectres UV-visible, Raman et RPE de solutions S-CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>.  
 - UV-visible : C<sub>0</sub> = 2,75 x 10<sup>-2</sup> M, spectre à 290 K  
 - Raman : C<sub>0</sub> = 4,4 M, spectre à 290 K (excitatrice : 514 nm)  
 - RPE : C<sub>0</sub> = 0,636 M, spectres à 290 et 245 K.

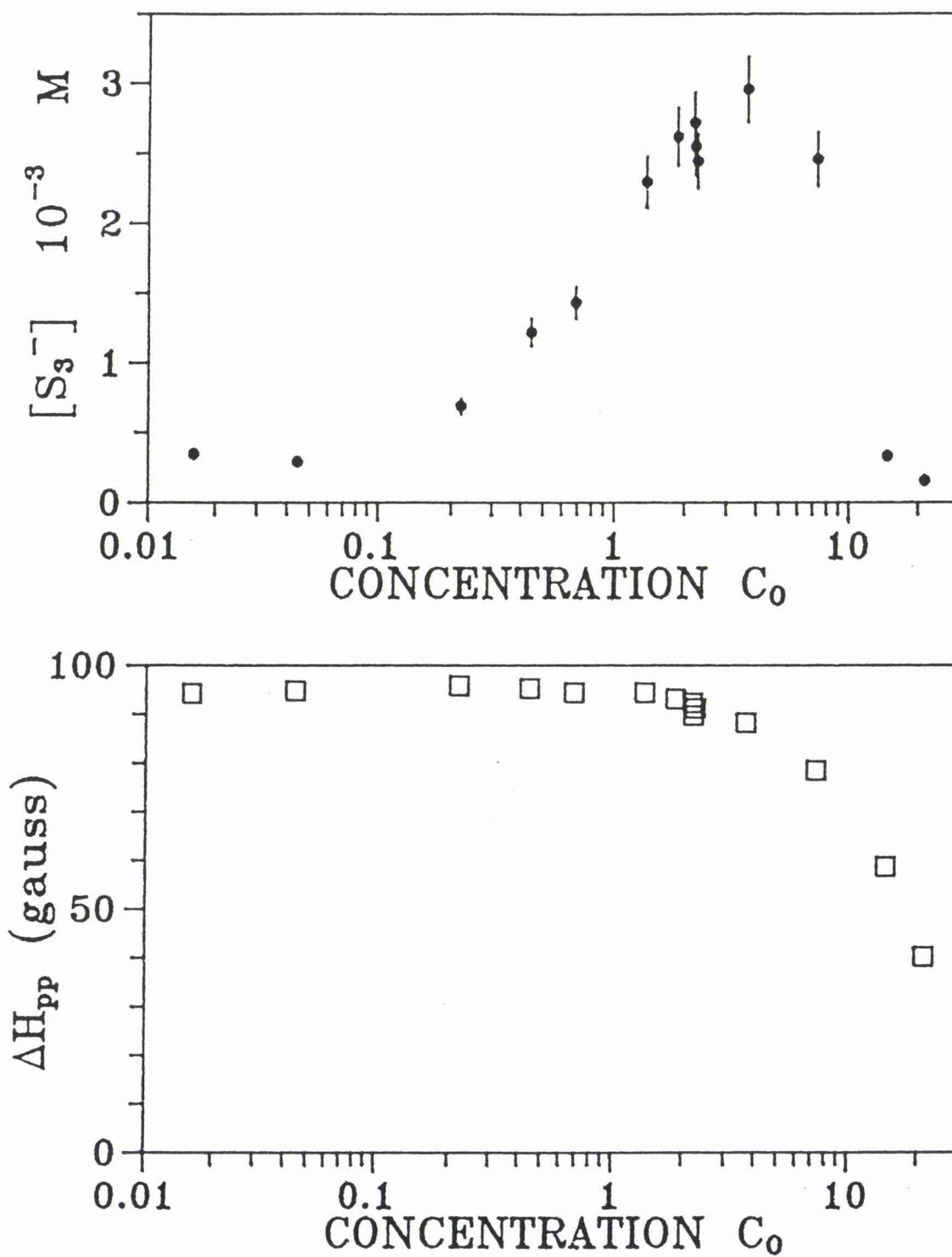


Fig. VIII.9 : Variations de la concentration de  $S_3^-$  et de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$ , en fonction de  $C_0$ , S- $CH_3NH_2$  (290 K).

concentration de  $S_3^-$  croît très rapidement pour des concentrations supérieures à 0,2 M avant de passer par un maximum. Ce résultat est certainement attribuable à la dismutation plus importante de  $S_6^{2-}$  dans les solutions diluées. La dismutation dans les solutions  $S-CH_3NH_2$  diluées doit être très forte car sur les spectres d'absorption les positions des bandes apparentes ne correspondent pas à des longueurs d'onde où absorbent  $S_6^{2-}$  et  $S_4^{2-}$ , la dismutation va donc probablement jusque la formation d'un polysulfure très réduit comme  $S_2^{2-}$ .

La largeur de raie du signal paramagnétique décroît plus rapidement pour des concentrations élevées, lorsque la concentration de  $S_3^-$  diminue (Fig. VIII.9). Ces deux observations ont probablement une interprétation commune ; cette constatation avait déjà été faite dans les solutions de polysulfures dans l'ammoniac (Chap. VII).

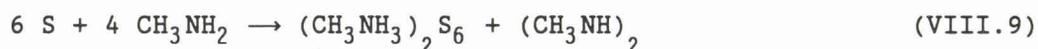
#### VIII.2.5. Formes oxydées et réduites du soufre dans la méthylamine

L'étude des solutions de soufre et de polysulfures dans la méthylamine a mis en évidence l'existence des polysulfures  $S_4^{2-}$  et  $S_6^{2-}$ . Ce dernier est en équilibre avec  $S_3^-$ . Les dismutations de  $S_6^{2-}$  et de  $S_4^{2-}$  sont clairement établies et elles doivent conduire à la formation du polysulfure  $S_2^{2-}$  comme espèce la plus réduite dans la méthylamine. La dismutation de  $S_6^{2-}$  semble dépendre de la concentration de la solution, elle est plus forte pour les solutions diluées ; on obtient ainsi des concentrations de  $S_3^-$  supérieures dans  $Li_2S_4-CH_3NH_2$  et  $S-CH_3NH_2$  à celles dans  $Li_2S_4-NH_3$  et  $S-NH_3$  en solution concentrées et inférieures dans les solutions diluées. Sur les spectres d'absorption, nous n'avons jamais observé de bande vers 500 nm ; une telle bande serait attribuable à  $S_8^{2-}$ . On en conclut que  $S_6^{2-}$  est le polysulfure de degré supérieur dans la méthylamine comme dans l'ammoniac. Ces polysulfures représentent des formes réduites du soufre.

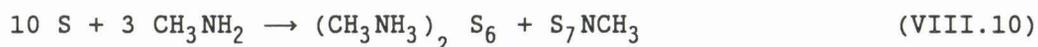
Pour l'instant, aucune forme oxydée du soufre ou du solvant n'a pu être mise en évidence dans les solutions  $S-CH_3NH_2$ . Les espèces oxydées du soufre de type  $S_xN_y^-$  caractérisées dans l'ammoniac n'existent pas dans les solutions  $S-CH_3NH_2$  : les spectres d'absorption ne présentent pas leurs bandes d'absorption et les spectres Raman de raie de vibration typique de liaisons S-N.

Deux réactions simples peuvent être proposées pour la réaction du soufre dans la méthylamine :

- l'oxydation du solvant pourrait produire de la diméthylhydrazine (DMH) suivant la réaction :



- l'oxydation du soufre pourrait s'écrire :



Cette équation est proposée parce que  $S_7NCH_3$  est un composé bien identifié, mais d'autres formes oxydées du soufre peuvent être imaginées.

Les polysulfures plus réduits que  $S_6^{2-}$  seraient la conséquence de la dismutation de  $(CH_3NH_3)_2 S_6$ .

La diméthylhydrazine existe sous deux formes isomériques : "l'Unsymmetrical Dimethylhydrazine" (U.D.M.H) et la "Symmetrical Dimethylhydrazine" (S.D.M.H). Les spectres Raman des solutions de S.D.M.H et d'U.D.M.H dans la méthylamine (rapport molaire de 20) ont été étudiés dans le domaine des fréquences de 600 à 1200  $cm^{-1}$  (région où se situent les vibrations N-N). Le spectre de la solution d'U.D.M.H a permis de mettre en évidence une raie caractéristique de cet isomère à 806  $cm^{-1}$  à côté des raies de la méthylamine à 1145, 1040, 990 et 875  $cm^{-1}$  (5). Ce résultat constitue une méthode sélective de détection de l'U.M.D.H dans la méthylamine. Les spectres Raman des solutions S- $CH_3NH_2$  ne présentent aucun signal à 806  $cm^{-1}$  et l'U.M.D.H n'est donc pas un produit de la réaction du soufre et de la méthylamine. L'étude Raman ne nous donne par contre aucune indication sur la présence éventuelle de S.D.M.H. Or la formation de cet isomère est plus probable dans la réaction envisagée. En effet, cette dernière implique la rupture d'une liaison N-H pour deux molécules de méthylamine. Les deux radicaux  $CH_3-NH$  libérés s'associeraient pour former une molécule de diméthylhydrazine qui est symétrique. La méthode retenue pour caractériser la présence éventuelle de S.D.M.H. est un dosage colorimétrique utilisant le p-diméthylaminobenzaldéhyde. Les résultats sont négatifs et suggèrent que les solutions S- $CH_3NH_2$  ne contiennent pas d'S.D.M.H. La réaction décrite par l'équation VIII.9 n'est donc pas valable.

La réaction décrite par l'équation VIII.10 ne correspond pas non plus à la réaction du soufre avec la méthylamine. Nous n'avons pas pu en

effet mettre en évidence  $S_7NCH_3$  dans les solutions  $S-CH_3NH_2$ .

La présence de  $S_7NCH_3$  dans les produits de la réaction du soufre dans la méthylamine a été recherchée par spectroscopie infrarouge dans le produit obtenu après évaporation de la méthylamine. Cette recherche a été négative car le spectre obtenu ne comporte que peu de différence par rapport au spectre de la méthylamine (6).

### VIII.3. ETUDE RPE DE SOLUTIONS DE SOUFRE ET DE POLYSULFURES DANS DIVERS SOLVANTS

#### VIII.3.1. Etude RPE dans la méthylamine

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que dans les solutions  $Li_2S_6-CH_3NH_2$ ,  $Li_2S_4-CH_3NH_2$  et  $S-CH_3NH_2$ , un seul signal paramagnétique est observé, attribuable à l'espèce radicalaire  $S_3^-$ . Ce signal possède des caractéristiques identiques à celles observées dans l'ammoniac :

- le signal a un profil lorentzien et sa position correspond toujours à un  $g$  égal à 2,0292 ;
- la concentration de  $S_3^-$  passe par un maximum lorsque la concentration de la solution augmente ;
- la largeur de raie après une décroissance faible des solutions diluées aux solutions moyennement concentrées, diminue rapidement pour des concentrations supérieures à la concentration pour laquelle  $S_3^-$  passe par un maximum.

La figure VIII.10 présente ces deux derniers points pour l'ensemble des solutions étudiées. La concentration en soufre  $C_S$  correspondant au maximum de la concentration en  $S_3^-$  est comprise entre 2 et 3 M ; elle est supérieure à celle dans l'ammoniac qui est de 1,2 M. Comme nous l'avons indiqué au chapitre VII, cette différence pourrait être liée à la constante diélectrique moins élevée dans la méthylamine qui conduit à des forces de répulsion plus fortes.

La similitude des signaux fait penser que le mécanisme de

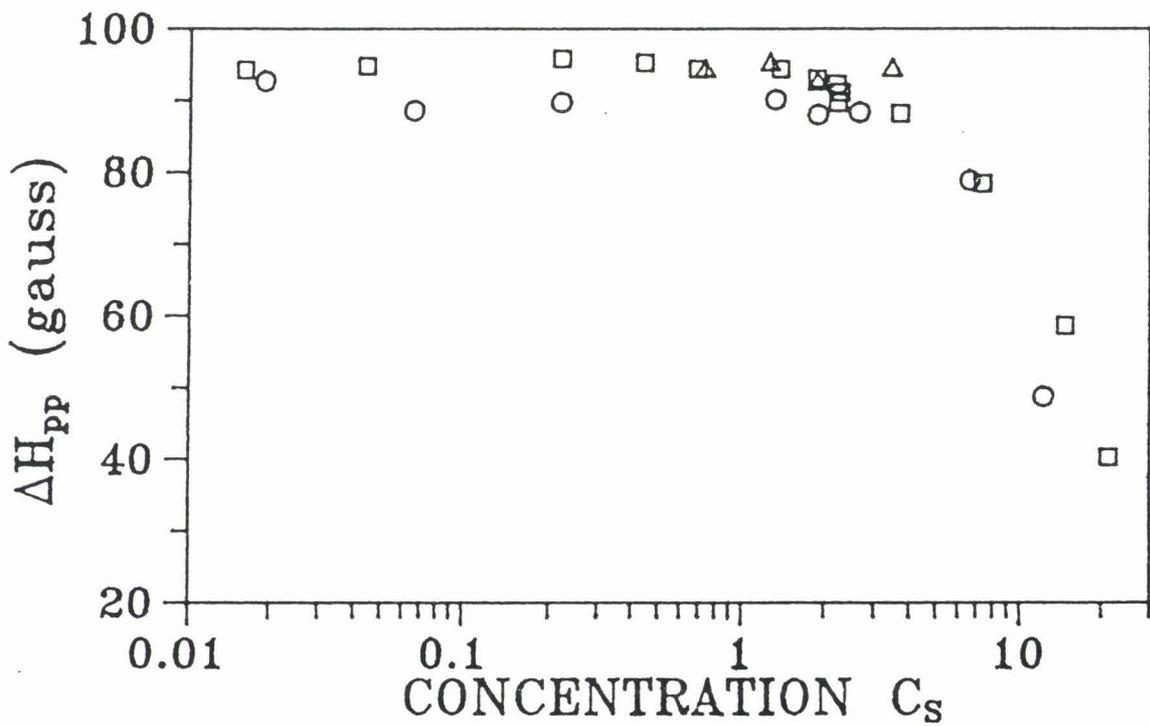
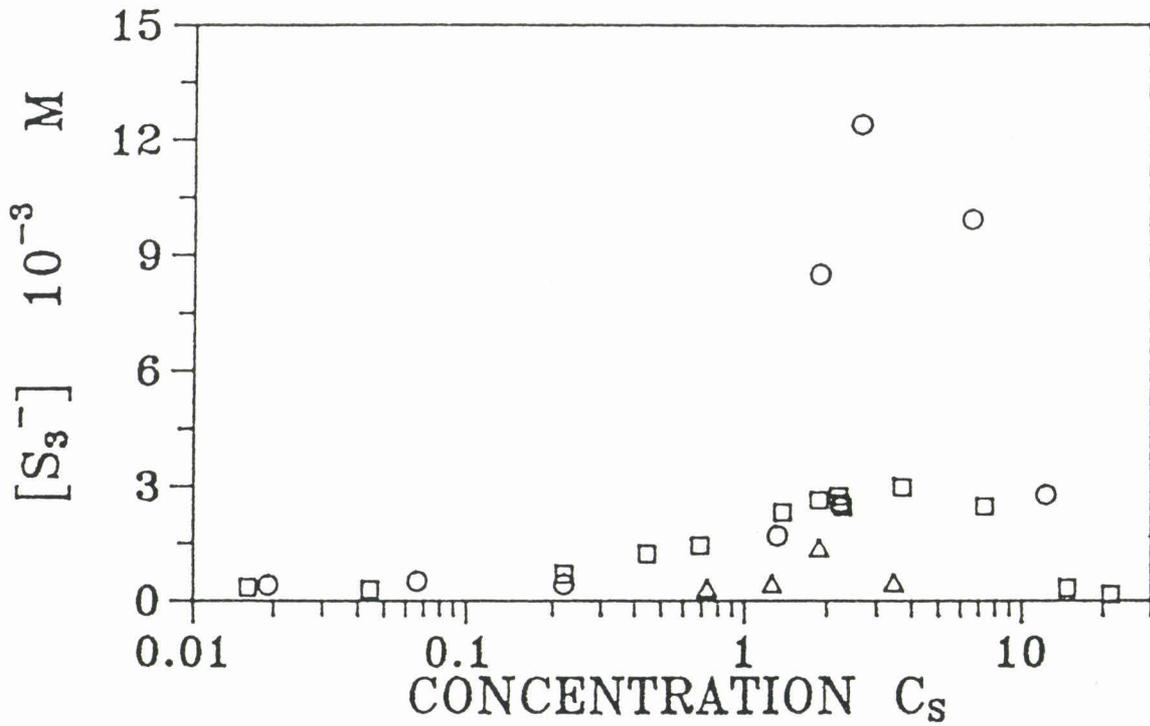


Fig. VIII.10 : Variation de  $[S_3^-]$  et  $\Delta H_{pp}$  dans  $Li_2S_6-CH_3NH_2$  (o),  $Li_2S_4-CH_3NH_2$  ( $\Delta$ ) et  $S-CH_3NH_2$  ( $\square$ ) en fonction de  $C_s$ , concentration en soufre dans les solutions, à 290 K.

relaxation est le même dans la méthylamine et l'ammoniac. On constate en effet que pour les deux solvants la variation de  $\Delta H_{pp}$  en fonction de  $C_s$  est la même, et que les valeurs de  $\Delta H_{pp}$  sont identiques dans les solutions de soufre et de polysulfures. Les variations de la largeur de raie peuvent s'exprimer en fonction de la concentration  $C_s$  par :

$$\Delta H_{pp} = 96 \exp (- 0,0373 (C_s)) \quad (\text{VIII.11})$$

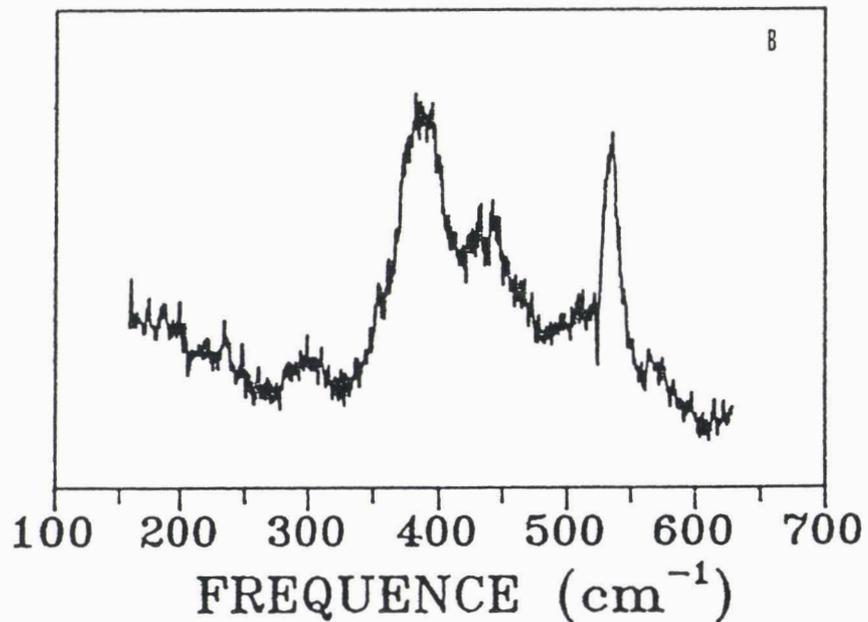
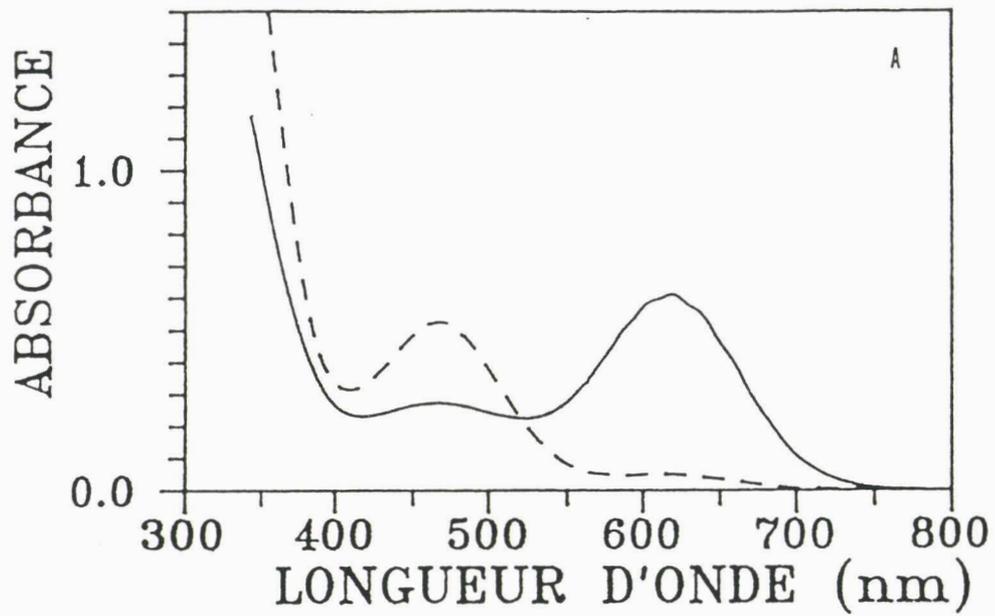
Cette équation est comparable à l'équation VII.7 obtenue dans l'ammoniac

$$\Delta H_{pp} = 163 \exp (- 0,0325 (C_s)) \quad (\text{VIII.12})$$

La largeur de raie diminue quand la température décroît ; elle peut se mettre sous la forme  $A \exp (- \Delta E/RT)$  avec  $\Delta E$  égale à  $6,2 \text{ kJ.mole}^{-1}$ . Cette valeur est plus élevée pour les solutions très concentrées. Les variations de  $\Delta H_{pp}$  avec la température sont quantitativement comparables dans l'ammoniac et la méthylamine. Une différence importante entre les deux solvants est la valeur de la largeur de raie limite 96 au lieu de 163 Gauss (Eq VIII.11 et 12). Les résultats expérimentaux suggèrent que les réactions chimiques associées au mécanisme de relaxation sont les mêmes, et donc que la différence doit être liée aux propriétés du solvant. Nous avons étudié d'autres solvants pour vérifier notre hypothèse.

### VIII.3.2. Etude des solutions de soufre dans divers solvants aminés

Une étude RPE de HODGSON et al. (1) relative à des solutions de soufre dans différentes amines montre la présence d'une espèce radicalaire dans ces solutions, mais cette espèce n'avait pas été identifiée. Nous avons repris l'étude des solutions de soufre dans quatre solvants aminés autres que la méthylamine : l'éthylènediamine, la tétraméthylguanidine ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC(=CH)N(CH}_3)_2$ ), la pipéridine ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ ) et la benzylamine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). Dans ces quatre solvants, nous avons observé à 290 K un signal paramagnétique, simple et unique, de profil lorentzien et situé à une même position de résonance que dans l'ammoniac et la méthylamine. Ces constatations suggèrent que le radical que nous observons ici est aussi  $\text{S}_3^-$ . Pour le vérifier, nous avons réalisé des expériences de spectrophotométrie et de spectroscopie Raman afin de mettre en évidence la présence du radical  $\text{S}_3^-$  par sa bande d'absorption à 610 nm et sa vibration Raman à  $535 \text{ cm}^{-1}$  (Fig VIII.11). Nous établissons ainsi clairement que l'espèce radicalaire



**Fig. VIII.11 :** Spectres UV-visible et Raman de solutions de soufre dans la tétraméthylguanidine.

A: spectre d'absorption à 292 K (—) et à 170 K (---).

B: spectre Raman à 290 K avec une excitatrice à 514 nm.

observée dans tous les solvants aminés est  $S_3^-$ . On constate que la bande d'absorption de  $S_3^-$  dans ces solvants, ainsi que dans le DMSO, présente une esquisse de structure qui n'est jamais observée dans l'ammoniac et la méthylamine et qui suggère que cette bande est une enveloppe. La différence la plus importante est la mise en évidence de la bande à 610 nm de  $S_3^-$  à des températures très inférieures à 200 K.

Dans les trois solvants (tétraméthylguanidine, pipéridine et benzylamine) à basse température, le signal RPE n'est plus simple et présente une structure : ces trois raies correspondent à une anisotropie du facteur g. La figure VIII.12 montre l'évolution du signal de  $S_3^-$  en fonction de la température dans une solution de soufre dans la tétraméthylguanidine. Le signal reste symétrique avec un profil lorentzien entre 290 et 210 K ; une déformation du signal apparaît ensuite lorsque la température décroît, la structure du signal est de mieux en mieux définie. Un tel effet n'est pas observé dans l'ammoniac, la méthylamine et l'éthylènediamine. Cette non observation est due à la dimérisation complète de  $S_3^-$  en  $S_6^{2-}$  et donc à l'absence de  $S_3^-$  avant la solidification de la solution. Le signal simple obtenu à haute température est dû aux mouvements du radical  $S_3^-$  dans toutes les directions ; à basse température lorsque la solution est gelée, le radical  $S_3^-$  est figé et on observe l'anisotropie du facteur g. Dans la pipéridine et la benzylamine la même anisotropie est observée (Fig. VIII.13), ainsi que dans les solutions de polysulfures de lithium dans le DMSO que nous avons étudiées. On constate que les valeurs de  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  sont pratiquement indépendantes du solvant, de la concentration et de la température de la solution. KNEUBUHL (7) a montré que la position de résonance g de l'espèce radicalaire est égale à la somme moyennée des trois ( $g = 1/3 (g_1 + g_2 + g_3)$ ). Cette position coïncide avec celle calculée lorsque l'on a, à haute température, un signal simple lorentzien. Un signal identique a déjà été obtenu dans des solutions de soufre et de polysulfures (Tableau VIII.1).

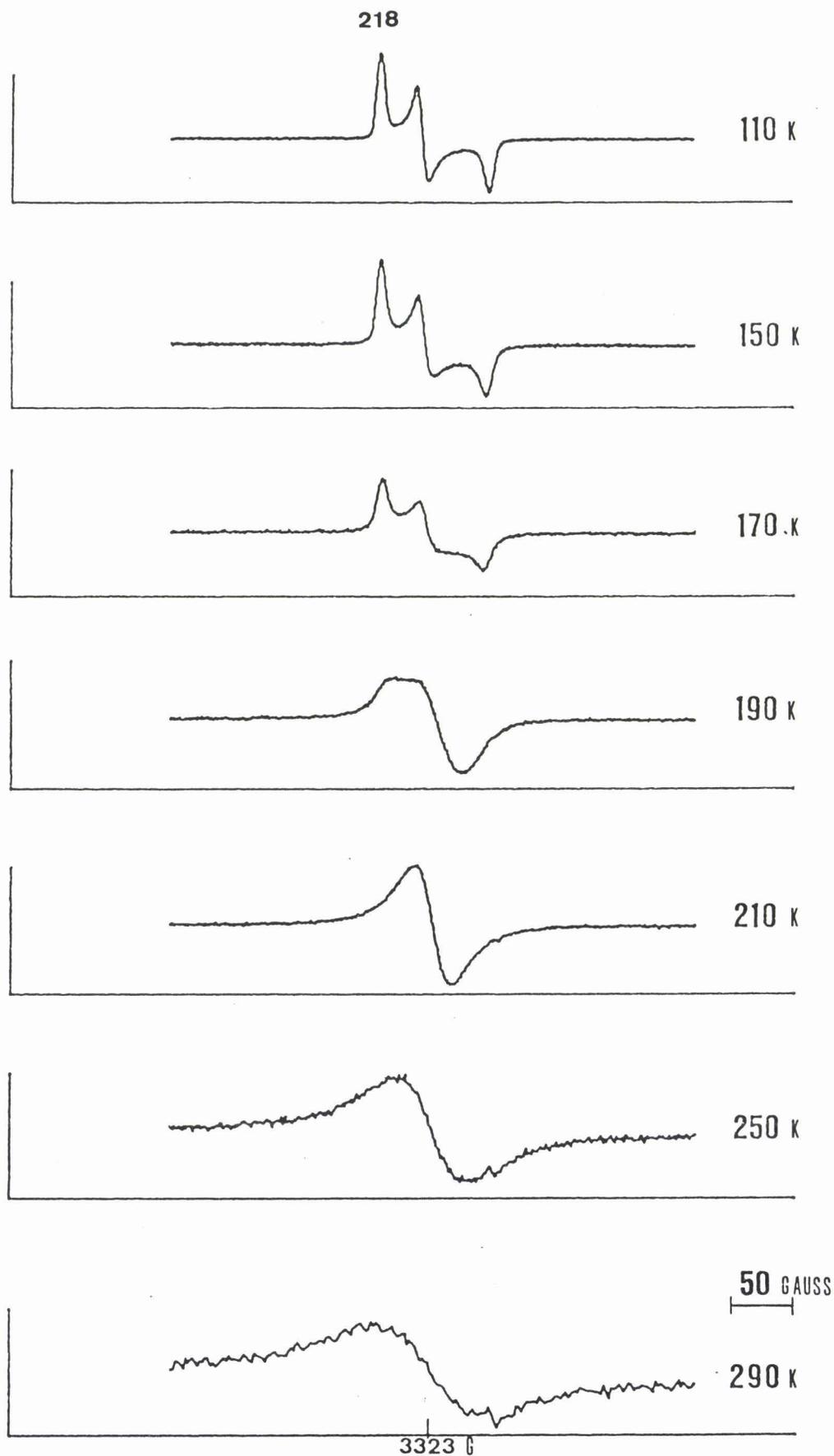
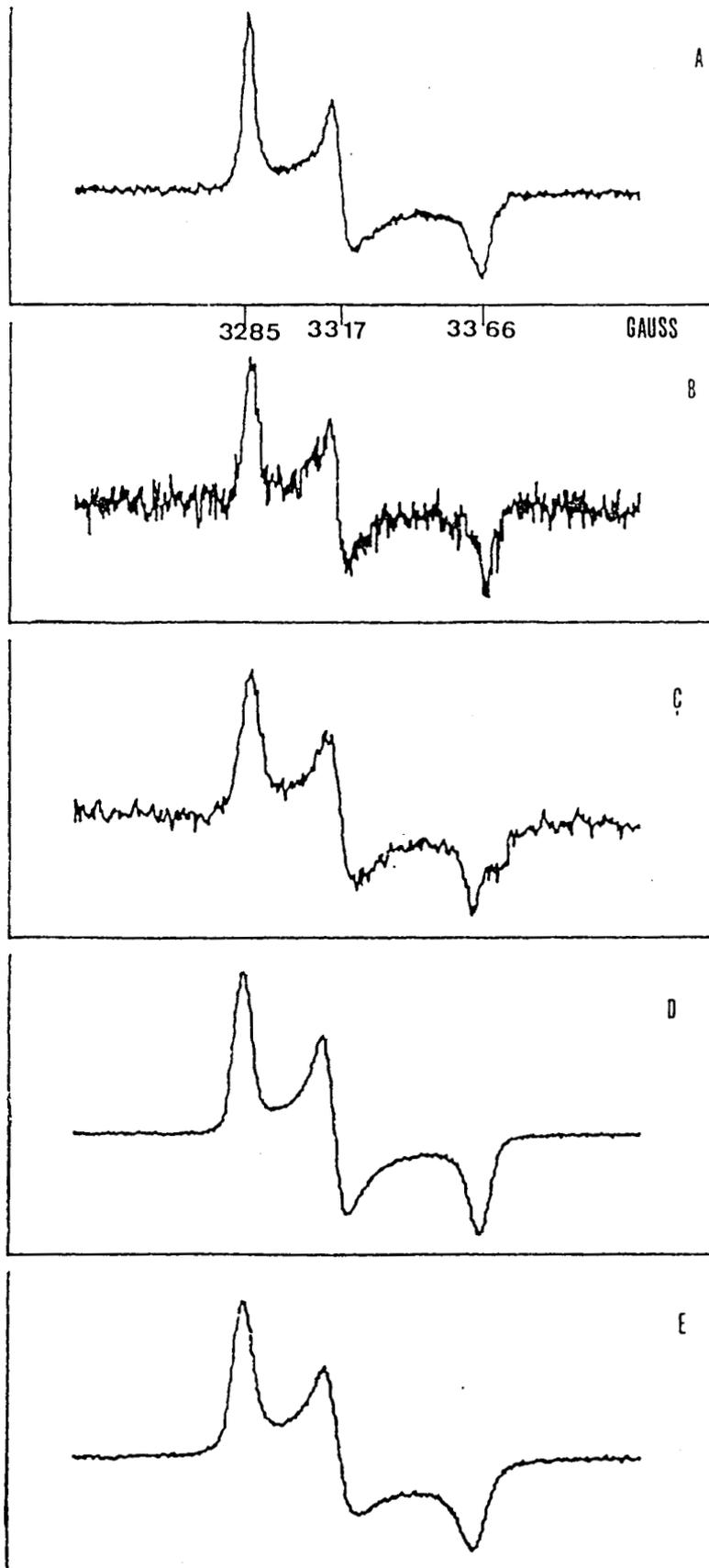


Fig. VIII.12 : Evolution du profil du signal RPE de  $S_3$  en fonction de la température dans une solution de soufre dans la tétraméthylguanidine

Les conditions de mesure sont modifiées avec la température: l'amplitude de modulation est diminuée quand la température décroît.



**Fig. VIII.13 :** Anisotropie du facteur  $g$  dans différents solvants à diverses concentrations et températures.

Solution de soufre dans la tétraméthylguanidine concentrée (2M) à 140 K (A), diluée à 100 K (D) à 150 K (E).

Solution de soufre dans la pipéridine concentrée (4M) à 100 K (B).

Solution de soufre dans la benzylamine concentrée (6M) à 140 K (C).

Tableau VIII.1  
Positions  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  de notre étude et dans la littérature

SOLVANT	$g_1$	$g_2$	$g_3$	Réf.
HMPA	2,0027	2,035	2,053	8
HMPA	2,003	2,033	2,047	9
KCℓ	2,0026	2,0319	2,0499	10
Amines	2,003	2,035	2,055	1
Soufre liquide ( $\beta$ )	2,002	2,025	2,04	11
( $\beta'$ )	2,002	2,025	2,051	
Notre étude :	2,002	2,031	2,051	

Les résultats relatifs à notre étude concernent les solutions de soufre dans la tétraméthylguanidine, la benzylamine, la pipéridine et les solutions de polysulfures dans le DMSO. Les trois valeurs  $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  caractérisent l'anisotropie du facteur  $g$  du radical  $S_3^-$ . Les trois composantes principales du tenseur  $g$  étant différentes le radical  $S_3^-$  ne possède donc pas d'axe de symétrie magnétique (7).

Dans les solutions de polysulfures dans HMPA (8,9) le signal a été identifié comme étant celui de  $S_3^-$ . Dans les amines, nous avons montré que  $S_3^-$  est la seule espèce radicalaire. Nous avons déjà indiqué au chapitre VII l'analogie entre notre signal et le signal observé dans le soufre liquide à haute température (12) : les variations avec la température de la largeur de raie et de l'intensité du signal sont comparables à celles de  $S_3^-$ . L'étude mentionnée (11) est celle de STEUDEL et ALBERTSEN. Ils ont en éclairant du soufre liquide caractérisé trois espèces radicalaires qu'ils notent  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$  ;  $\alpha$  a un signal simple,  $\beta$  et  $\beta'$  un signal structuré. Ils n'ont pas identifié les espèces donnant ces signaux. Les valeurs  $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  du radical  $\beta'$  sont très proches de celles de  $S_3^-$ . Cette seconde analogie nous permet de supposer que le radical  $S_3^-$  existe peut-être dans le soufre liquide.

Dans les quatre solvants aminés que nous avons étudiés, les largeurs de raie sont assez différentes, nous détaillerons ce point dans le paragraphe suivant, mais l'anisotropie du facteur  $g$  est la même.

#### VIII.4. VARIATION DE LA LARGEUR DE RAIE EN FONCTION DU SOLVANT

La figure VIII.14 présente le signal paramagnétique de  $S_3^-$  dans tous les solvants étudiés. On y constate que la largeur de raie varie suivant le

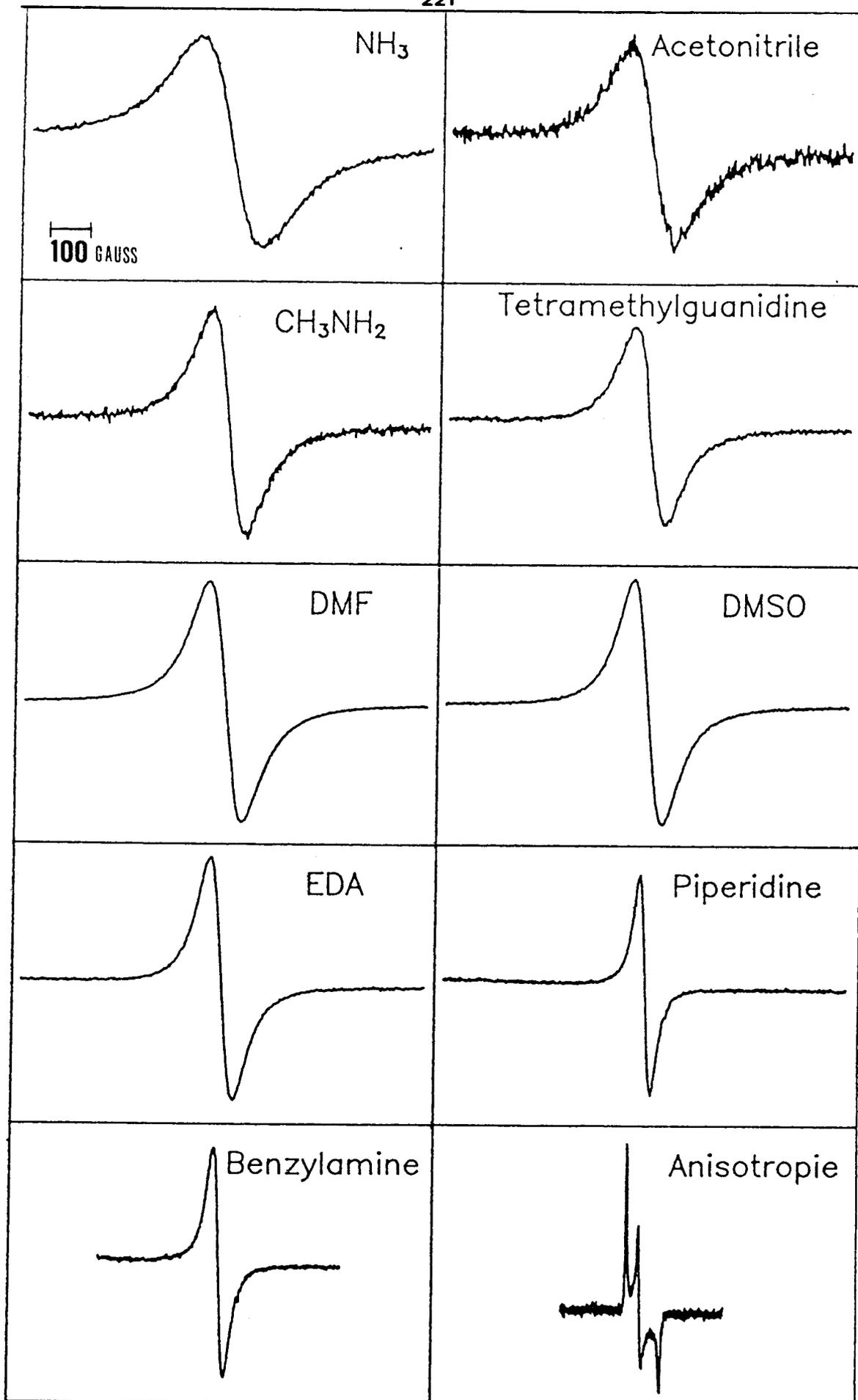


Fig. VIII.14 : Signal RPE, à 290 K, de  $\text{S}_3$  dans tous les solvants étudiés.

La largeur de raie dépend du solvant considéré. Elle est indiquée dans le tableau VIII.2. Le spectre structuré (spectre en bas à droite) caractérise l'anisotropie du facteur  $g$  de  $\text{S}_3$  à l'état solide.

solvant considéré ; le tableau VIII.2 récapitule toutes les valeurs obtenues. Les différents solvants étudiés sont l'ammoniac, des solvants aminés et des solvants aprotiques. Nous avons étudié ces derniers pour avoir une gamme étendue de valeurs de largeur de raie. Le radical  $S_3^-$  a déjà été mis en évidence dans le DMSO, HMPA et DMF pour des solutions de polysulfures de sodium (8). Nous montrons que  $S_3^-$  est aussi l'espèce radicalaire dans les solutions de polysulfures de lithium dans le DMSO, DMF et l'Acétonitrile. Ces solutions sont préparées à partir du produit de l'évaporation de solutions  $Li_2S_6-NH_3$  et  $Li_2S_4-NH_3$ .

Tableau VIII.2

Valeurs de la viscosité  $\eta$ , de la constante diélectrique  $\epsilon$ , et de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  de  $S_3^-$  pour différents solvants

SOLVANT	$\Delta H_{pp}$ (gauss) (notre étude)	$\eta$ (mP)	$\epsilon$	$\epsilon/\eta$	$\Delta H_{pp}$ (littérature)
Ammoniac	165	1,41 (20°C)	17,4 (20°C)	12,34	
Acétonitrile	120	3,6	37	10,28	
Méthylamine	100	2,85 (15°C)	10 (15°C)	3,51	
Tétraméthyl guanidine	90	13	11	0,84	45
Diméthyl formamide	85	8,45 (20°C)	38,3 (20°C)	4,53	145
Diméthylsulfoxide	80	24,7 (20°C)	48,9 (20°C)	1,98	
Ethylènediamine	75	15,4 (25°C)	16 (18°C)	1,04	75
Piperidine	40	17 (20°C)	5,9 (20°C)	0,347	45
Benzylamine	35	19 (20°C)	4,6 (20°C)	0,242	45

La relaxation dans tous les solvants étudiés est rapide. Les mêmes espèces chimiques sont présentes dans les solutions et les réactions chimiques, décrites au chapitre VII entre  $S_3^-$  et  $S_6^{2-}$ , associées au mécanisme de relaxation sont les mêmes. Les différences de largeur de raie sont probablement liées à certaines caractéristiques des solvants. Il est normal pour un mécanisme d'échange, que la viscosité  $\eta$  intervienne. La corrélation avec ce paramètre seul n'est pas très bonne, elle le devient en incorporant un second paramètre : la constante diélectrique  $\epsilon$  (Fig. VIII.15). La corrélation entre  $\epsilon/\eta$  et  $\Delta H_{pp}$  est déduite de l'expérience. On peut indiquer que la réaction d'échange sera d'autant plus rapide que la mobilité des espèces est plus facile, c'est-à-dire, que la viscosité est la plus

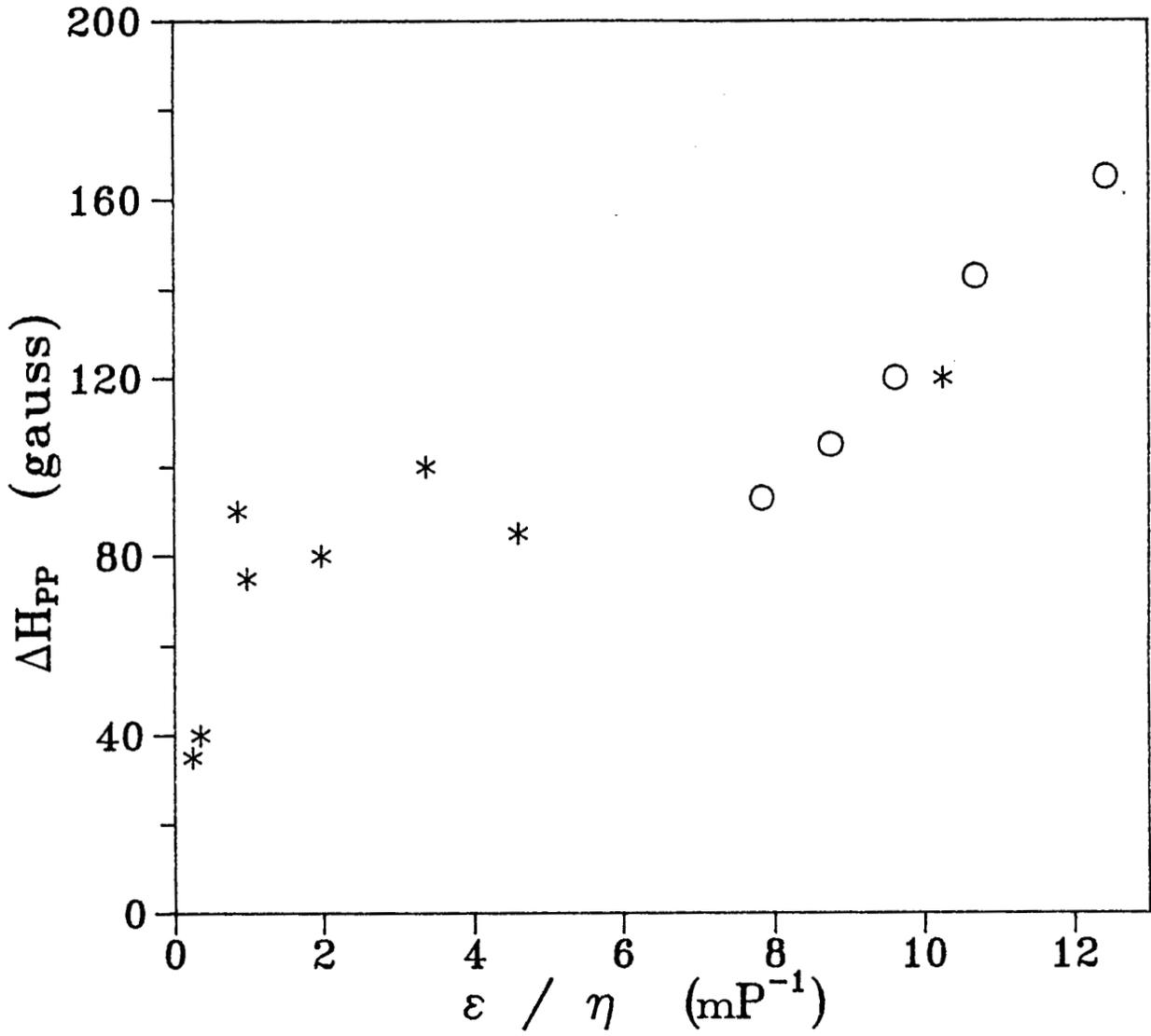


Fig. VIII.15 : Variations de  $\Delta H_{pp}$  en fonction du rapport  $\epsilon/\eta$ .

○ Valeurs pour  $\text{NH}_3$  à différentes températures  
290, 270, 250, 240, 230 K.

\* Valeurs pour les autres solvants.

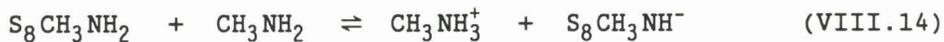
Les valeurs sont issues du tableau VIII.2.

faible. Par ailleurs, les échanges entre espèces chargées négativement seront plus faciles si les forces de répulsion coulombiennes sont plus faibles, c'est-à-dire si la constante diélectrique est élevée.

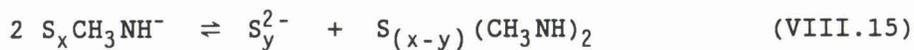
### VIII.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré que les solutions de soufre dans les amines ont un point commun important avec les solutions dans l'ammoniac : la présence du radical  $S_3^-$ . Nous avons étudié de manière assez détaillée les solutions de soufre dans la méthylamine et établi que des différences existent dans la mise en solution dans les deux solvants : rapidité et réversibilité.

Si on transpose les premières étapes du mécanisme de solubilisation décrites au chapitre IV pour les solutions S-NH<sub>3</sub>, on a maintenant :



L'étape suivante pourrait être :



On forme ainsi des polysulfures  $S_6^{2-}$  que l'on identifie en spectrophotométrie et des espèces avec des liaisons soufre-carbone qui pourraient expliquer la non réversibilité de la mise en solution. Une analyse du résidu d'évaporation est à faire pour mieux comprendre ces mécanismes.

Nous avons aussi établi en RPE différentes caractéristiques du signal de  $S_3^-$ . Pour bien corrélérer la dépendance de la largeur de raie suivant les milieux, il semble utile de réaliser des mélanges binaires de solvant. Il sera aussi intéressant de coupler les expériences de RPE avec des mesures d'ATD dans les solutions où une anisotropie est observée car la température, où le signal commence à ne plus être symétrique est très inférieure à la température de fusion des solvants.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VIII

1. W.G. HODGSON, S.A. BUCKLER, G. PETERS  
J. Am. Chem. Soc., 85, 534, 1963.
2. a. L. BERNARD, A. DEMORTIER, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE, F. T'KINT,  
A. LE MEHAUTE.  
J. Phys. Chem., 88, 3833, 1984.  
b. L. BERNARD  
Thèse de Doctorat d'Ingénieur, Lille, 1982.
3. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 73, 1988.
4. P. DUBOIS, J.P. LELIEUR, G. LEPOUTRE  
Inorg. Chem., 27, 1883, 1988.
5. J.R. DURIG, S.F. BUSH, F.G. BAGLIN  
J. Chem. Phys., 49, 2106, 1968.
6. W.I. GORDON, H.G. HEAL  
J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1863, 1970.
7. F.K. KNEUBUHL  
J. Chem. Phys., 33, 1074, 1960.
8. F. SEEL, H.J. GUTTLER, G. SIMON, A. WIECKOWSKI  
Pure Appl. Chem., 45, 49, 1977.
9. T. CHIVERS, I. DRUMMOND  
Inorg. Chem., 9, 211, 1970.
10. J. SCHNEIDER, B. DISCHLER, A. RAUBER  
Phys. Stat. Sol, 13, 141, 1966.
11. R. STEUDEL, J. ALBERTSEN  
Ber. Bunsenges Phys. Chem., 93, 502, 1989.



CONCLUSION GENERALE

---



Une partie importante de notre travail a été relative à l'obtention et à la décomposition des spectres d'absorption des solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac. La décomposition des spectres d'absorption nous permet de connaître maintenant la concentration des espèces dans les solutions  $S-NH_3$ . Ces espèces sont maintenant caractérisées par leurs différentes bandes d'absorption. Ce sont  $S_4N^-$ ,  $S_3N^-$ ,  $S_{am}$ ,  $S_6^{2-}$  et  $S_3^-$ . On comprend bien la modification du spectre d'absorption en fonction de la concentration et de la température. Nos expériences montrent la présence en solution d'une concentration importante de soufre au degré d'oxydation zéro ( $S_{am}$ ). Cette espèce est majoritaire dans les solutions assez concentrées. Nous avons montré qu'elle est caractérisée par trois bandes d'absorption. Nous ne connaissons pas la composition de cette espèce : doit-elle être écrite  $S_xNH_3$  ou  $S_xNH_2^-$  ? Ces deux formes possibles de  $S_{am}$  sont-elles présentes en solution ? Nous suggérons que ces deux espèces peuvent être en équilibre, et que la dismutation de  $S_xNH_2^-$  conduit à la présence des formes oxydées et réduites du soufre en solution. L'acidité des solutions conduit à la prédominance de  $S_xNH_3$  à l'équilibre.

La décomposition des spectres d'absorption des solutions  $Li_2S_n-NH_3$  a permis de caractériser les bandes d'absorption situées entre 800 et 230 nm des polysulfures  $S_6^{2-}$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$  et  $S_2^{2-}$ . Ces polysulfures n'étaient auparavant caractérisés que par une seule bande. Cette caractérisation devrait être valable dans différents solvants. Elle devrait aussi être utile pour étudier la dismutation des polysulfures, car il est certain que la dismutation dépend du solvant considéré. Dans l'ammoniac, en milieu neutre, nous avons ainsi montré que  $S_6^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$  et  $S_2^{2-}$  ne sont pas dismutés, que  $S_4^{2-}$  l'est faiblement et  $S_5^{2-}$  fortement.

Nos expériences ont permis l'observation, pour la première fois, du signal RPE du radical  $S_3^-$  dans les solutions de soufre et de polysulfures dans l'ammoniac. C'est le seul radical observé dans ces solutions. Nous avons montré que le signal RPE de  $S_3^-$  est lorentzien. Il est traité quantitativement pour déterminer la concentration de cette espèce. La calibration du spectromètre RPE est effectuée en comparant le signal RPE et l'absorbance de  $S_3^-$  pour des solutions  $Li_2S_6-NH_3$ . Cette méthode permet d'obtenir la concentration de l'espèce radicalaire avec une bonne précision : le radical  $S_3^-$  peut donc être considéré comme un bon standard de calibration d'un spectromètre RPE dans le cas de signaux larges. Pour les solutions diluées, les résultats RPE confirment ceux obtenus par spectrophotométrie : le soufre n'est que partiellement dismuté dans

l'ammoniac ; les polysulfures sont plus dismutés en milieu acide qu'en milieu neutre. Nos expériences RPE permettent de déterminer la concentration du radical  $S_3^-$  dans des solutions très concentrées pour lesquelles la spectrophotométrie n'est plus utilisable à cause de la trop forte absorbance des solutions.

La largeur de raie des signaux RPE est toujours importante. Les temps de relaxation associés sont faibles, de l'ordre de la nanoseconde. Le mécanisme correspondant à des vitesses de relaxation aussi élevées est une réaction chimique d'échange où intervient l'espèce radicalaire  $S_3^-$ .

Nous avons aussi identifié le radical  $S_3^-$  dans des amines qui réagissent avec le soufre. Ce résultat est probablement valable pour toutes les amines primaires et secondaires. Nous avons étudié de manière détaillée les solutions de soufre et de polysulfures dans la méthylamine. Nous avons montré que la réaction du soufre avec la méthylamine est irréversible. Il s'agit là d'une différence importante avec ce qui est observé dans l'ammoniac. La compréhension des solutions de soufre dans la méthylamine, et plus généralement dans les amines, se heurte à la non-identification d'une forme oxydée du soufre ou du solvant. Nous avons aussi montré qu'il était possible de préparer in situ dans la méthylamine des polysulfures de lithium ou de méthylammonium. Nos résultats indiquent que  $S_6^{2-}$  est le polysulfure de degré supérieur dans la méthylamine comme dans l'ammoniac et qu'il est plus dismuté que dans l'ammoniac.

Dans certaines amines et dans certains solvants aprotiques, les solutions gèlent avant la dimérisation complète de  $S_3^-$  en  $S_6^{2-}$  à l'inverse de ce qui est observé dans l'ammoniac et la méthylamine. On observe alors un signal présentant une structure due à l'anisotropie du facteur g de  $S_3^-$  : ces études permettent de suivre l'évolution d'un signal RPE lorsque la solution passe de l'état liquide à l'état solide.

Les expériences RPE relatives aux solutions concentrées dans l'ammoniac et la méthylamine ont donné un résultat inattendu : la concentration du radical  $S_3^-$  passe par un maximum quand la concentration de la solution augmente. Ce maximum est attribué à l'appariement de spin entre radicaux  $S_3^-$ . Cet appariement est d'autant plus probable que la distance entre les radicaux  $S_3^-$  est plus faible. On comprend donc que cet appariement est plus probable dans les solutions concentrées. L'existence de ce maximum est qualitativement compréhensible, mais on ne dispose pas d'une théorie

permettant de traiter quantitativement ce problème en tenant compte, par exemple, de la constante diélectrique du solvant, de la force ionique du milieu et de la formation de paires d'ions. Nos observations conduisent donc à un problème théorique intéressant. Il faut rappeler que ce maximum de la concentration de  $S_3^-$  a aussi été observé par C. JEHOULET par des expériences de voltampérométrie cyclique pour des solutions de tétrasulfure de lithium dans l'ammoniac.





RESUME

Les spectres d'absorption des solutions de soufre et de polysulfures de lithium dans l'ammoniac ont été décomposés pour être exploités quantitativement. Il a fallu prendre en compte la bande du solvant dont la position dépend de la température et de la concentration des solutions. La décomposition des spectres des solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  montre que  $\text{S}_3^-$  absorbe à 610 et 268 nm, et  $\text{S}_6^{2-}$  à 440, 330, 288 et 244 nm. L'étude des autres solutions  $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$  a permis de mettre en évidence des bandes caractéristiques d'autres polysulfures et de montrer qu'en milieu neutre  $\text{S}_5^{2-}$  est très dismuté,  $\text{S}_4^{2-}$  l'est faiblement et que  $\text{S}_3^{2-}$  et  $\text{S}_2^{2-}$  ne le sont pas. La décomposition des spectres des solutions  $\text{S-NH}_3$  a permis d'obtenir les caractéristiques spectrophotométriques de l'espèce  $\text{S}_{\text{am}}$  dans laquelle le soufre est au degré d'oxydation zéro, et d'obtenir la concentration des espèces présentes en solution :  $\text{S}_{\text{am}}$ ,  $\text{S}_4\text{N}^-$ ,  $\text{S}_3\text{N}^-$ ,  $\text{S}_6^{2-}$  et  $\text{S}_3^-$ .

Le signal RPE de  $\text{S}_3^-$  a été observé pour la première fois dans les solutions  $\text{S-NH}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_n\text{-NH}_3$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n\text{-NH}_3$  avec  $n = 4$  et  $6$ . En comparant le signal RPE de  $\text{S}_3^-$  à sa bande d'absorption à 610 nm dans les solutions  $\text{Li}_2\text{S}_6\text{-NH}_3$  diluées, nous avons pu calibrer le spectromètre. La concentration de  $\text{S}_3^-$  passe par un maximum lorsque la concentration de la solution augmente, ce qui est attribué à l'appariement de spin entre radicaux. Le mécanisme de relaxation associé aux largeurs de raie élevées est attribué à un processus d'échange. Nous montrons aussi que le radical  $\text{S}_3^-$  est présent dans des solutions de soufre dans différentes amines. Dans des solvants qui gèlent avant la dimérisation totale de  $\text{S}_3^-$  en  $\text{S}_6^{2-}$ , le signal RPE de  $\text{S}_3^-$  présente une structure due à l'anisotropie du facteur  $g$ .

MOTS-CLES

RPE

Spectrophotométrie

Décomposition de spectres

Ammoniac

Soufre

Polysulfures

Radicaux en solution

Amines