

## Notes

---

### Dosage par chromatographie gazeuse de quelques dérivés oxyhalogènes et oxydes de soufre

La détermination expérimentale de la solubilité du chlore et de l'anhydride sulfureux dans divers solvants chlorés<sup>1</sup> nous a été rendue particulièrement facile par l'emploi de la chromatographie en phase gazeuse.

Nous voulons simplement résumer ici, les différentes conditions opératoires, relatives à l'analyse du chlorure de sulfuryle de thionyle, et à celles des mélanges dioxyde-trioxyde de soufre.

#### *Chromatographie du chlorure de sulfuryle*

Le chlorure de sulfuryle est corrosif, surtout en présence d'humidité. Il s'hydrolyse facilement et se décompose à température relativement basse. Ces points particuliers nous ont permis d'établir les meilleures conditions expérimentales.

Nous avons utilisé un chromatographe Ugine-DAM comportant une cellule, à thermistances sous émail. Les colonnes, en acier inoxydable, ont été recouvertes intérieurement d'un film de téflon.

Le même traitement a été appliqué aux diverses pièces de l'appareillage.

Le gaz vecteur, en l'occurrence l'hydrogène a été desséché par passage dans un piège à silicagel immergé dans l'air liquide, puis dans une cartouche de tamis moléculaire. Il n'y a aucune réaction entre le porteur et le chlorure de sulfuryle. L'emploi de l'hélium permet une vérification facile de ce point.

Nous avons essayé les phases stationnaires suivantes, choisies pour être peu réactives:

Arochlore: 1232, 1242, 1254

Silicone: 200, 550, 710, FS 1265

Kel F: 3, 10, 90.

L'arochlore 1232 donne un pic d'acide chlorhydrique qui indique une réaction chimique.

L'huile de silicone 200 et l'huile de Kel No. 3 sont parfaitement inertes mais on constate toutefois une décomposition partielle du chlorure de sulfuryle en chlore et anhydride sulfureux. Pour la limiter, nous avons utilisé du Fluoropak 80, support de faible surface spécifique et une température de colonne très basse (37° et le point d'ébullition du SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est 69.2°).

Dans ces conditions, le pic de décomposition est très réduit puisqu'il ne représente que 0.2 % de la surface totale et ces résultats sont reproductibles. La Fig. 1 représente un tel chromatogramme. Nous avons utilisé les conditions opératoires indiquées dans la fiche suivante pour le dosage des binaires chlore-chlorure de sulfuryle et anhydride sulfureux-chlorure de sulfuryle.

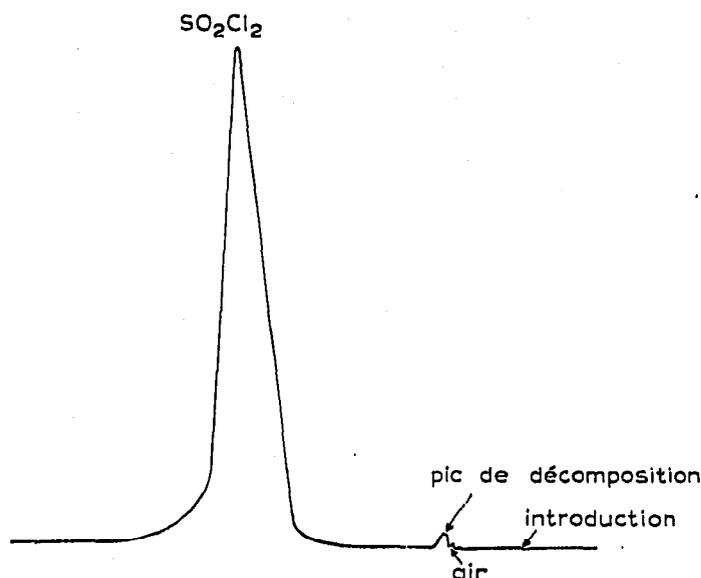


Fig. 1. Chromatogramme du chlorure de sulfuryle. Phase stationnaire: huile de Kel F No. 3 à 10 % sur Fluoropak 80. Colonne: 2 m; temp. 37°. Cellule: thermistances; polarisation 8 V; temp. 100°. Hydrogène: 3 l/h. Enregistrement: Philips 2210, gamme 2 mV; vitesse  $7.5 \times 40$  mm/h. Introduction: 10  $\mu$ l  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Sensibilité: 128.

*Fiche d'analyse de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{SOCl}_2$*

Chromatographe: type Uguine-DAM 14021 modifié.

Détecteur: thermistances blindées; polarisation 8 V; température 100°.

Gaz vecteur: hydrogène; débit 3 l/h; pression d'entrée 1,250 kg/cm<sup>2</sup>; pression de sortie 1 kg/cm<sup>2</sup>.

Injecteur: chambre "inox", revêtue intérieurement téflon; température 100°.

Colonne: 2 m acier "inox" en U recouvert intérieurement téflon par vaporisation

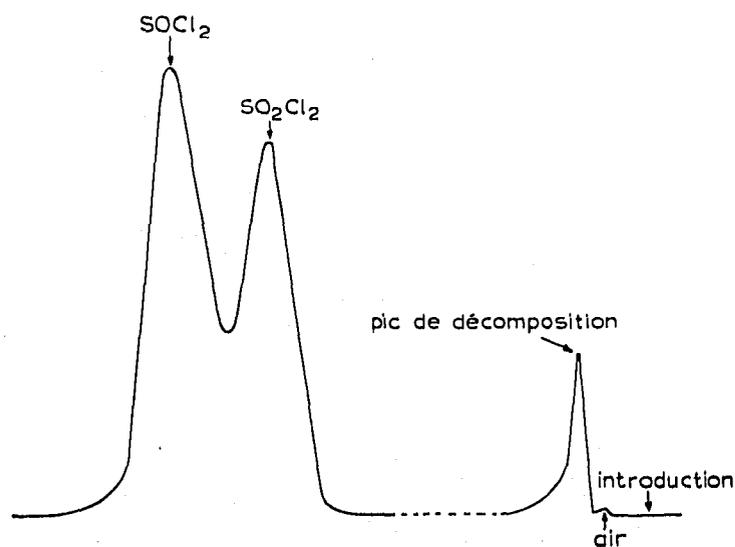


Fig. 2. Séparation chromatographique du mélange chlorure de sulfuryle et de thionyle. Phase stationnaire: huile de silicone 200 à 334 % sur Chromosorb W 30-60, lavé acide. Colonne: 2 m; temp. 42°. Cellule: thermistances; polarisation 8 V; temp. 100°. Hydrogène: 3 l/h. Enregistrement: Philips 2210, gamme 2 mV; vitesse  $30 \times 40$  mm/h.

de Sebcoat; diamètre extérieur 8 mm; diamètre intérieur 6 mm; charge totale 27 g; température 37°.

Support: Fluoropak 80 (lavé à l'eau régale, séché à 120°).

Phase stationnaire: huile de Kel F No. 3 à 10 %.

Enregistreur: Philips 2210, gamme 2 mV; temps de réponse 1 sec; vitesse de déroulement 40 × 7.5 mm/h pour SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou SOCl<sub>2</sub>.

Echantillon: 10 μl, seringue TF 1002.

Durée de l'analyse: 13 min.

#### *Chromatographie du chlorure de thionyle*

Le comportement chromatographique du chlorure de thionyle est identique à celui du chlorure de sulfuryle. Nous avons utilisé le même appareillage dans les mêmes conditions. Il faut noter que le pic de décomposition probablement complexe est plus important que dans le cas précédent (3 % en surface).

Les résultats sont parfaitement reproductibles. Nous avons employé cette méthode au dosage des mélanges chlore-chlorure de thionyle et anhydride sulfureux-chlorure de thionyle.

#### *Chromatographie des mélanges chlorure de sulfuryle et de thionyle*

Sur l'huile de Kel F, très peu sélective, les chlorures de sulfuryle et de thionyle possèdent des temps de rétention très voisins. Par contre, sur l'huile de silicone 200, à 60°, ils sont différents mais n'autorisent pas une séparation excellente, ainsi que le montre la Fig. 2.

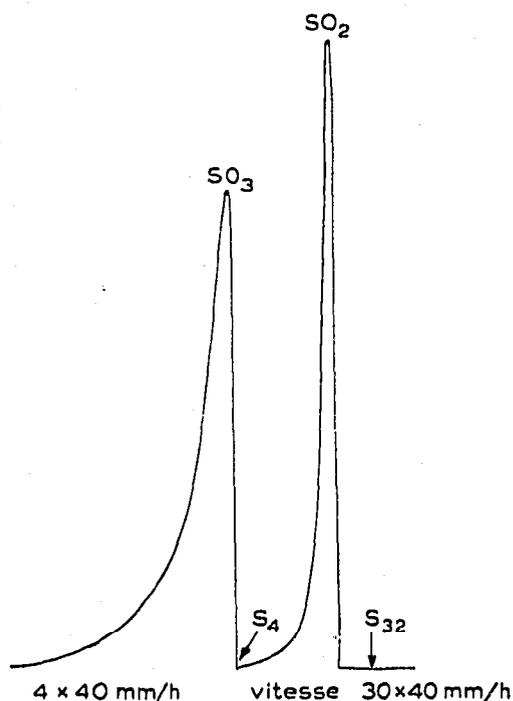


Fig. 3. Séparation chromatographique du mélange dioxyde-trioxyde de soufre. Colonne: 30 m téflon; diamètre intérieur 1.65 mm; diamètre extérieur 3.18 mm; temp. 120°. Phase: Kel F 90. Détecteur: balance à densité gazeuse; Gow-Mac Gade 091; temp. 120°. Vecteur: A; débit — référence 20 cm<sup>3</sup>/min, colonne 12 cm<sup>3</sup>/min. Enregistreur: Philips 2210, gamme 1 mV. Introduction: seringue Hamilton CR 700; 1 μl SO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> (liquide).

*Chromatographie des mélanges dioxyde-trioxyde de soufre*

La détermination par chromatographie de ces mélanges s'est révélée délicate. Les principales difficultés sont dues à la très grande réactivité de l'anhydride sulfurique.

Les tentatives, faites à ce jour, peuvent se classer en deux catégories. Les premières procèdent par voie indirecte en faisant appel à quelques réactions simples du  $\text{SO}_3$  formant des produits volatils, faciles à séparer. Les secondes opèrent par voie directe.

Après quelques essais de méthodes indirectes, il nous a paru préférable de faire appel à la méthode directe. Ces deux méthodes feront l'objet d'un compte rendu détaillé qui sera publié par ailleurs<sup>2</sup>.

De ce fait, nous avons monté un ensemble résistant à la corrosion et bien adapté à cette étude. Les meilleures séparations obtenues l'ont été avec des colonnes "ouvertes" en téflon. La fiche suivante résume les conditions correspondant à la Fig. 3.

Nos essais ont porté sur des gaz riches en  $\text{SO}_3$  dans lesquels on décèle mieux que 0.5 % molaire de  $\text{SO}_2$ . Un léger noircissement de la colonne en téflon a été constaté dès les premiers temps mais celui-ci reste stationnaire. La reproductibilité est excellente. L'accord avec l'analyse chimique montre que dans les conditions expérimentales, le trioxyde de soufre, en phase vapeur, se trouve sous forme monomère.

*Fiche de séparation  $\text{SO}_2$ - $\text{SO}_3$* 

Détecteur: balance à densité gazeuse Gow-Mac Gade 091; température 120°.

Gaz vecteur: argon; débit—référence 20  $\text{cm}^3/\text{min}$ , colonne 12  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Colonne: 30 m téflon; diamètre intérieur 1.65 mm; diamètre extérieur 3.18 mm; température 120°.

Phase stationnaire: Kel F 90.

Enregistreur: Philips 2210, gamme 1 mV.

Introduction: seringue Hamilton CR 700; 1  $\mu\text{l}$   $\text{SO}_2$ - $\text{SO}_3$  (liquide).

*Institut du Génie Chimique,  
Toulouse (France)*

M. AUBRY  
B. GILOT

1 M. AUBRY, B. GILOT ET C. JAYLES, *Congrès International du Soufre, Toulouse, 22-26 mai 1967*.  
2 M. AUBRY ET B. GILOT, *Ann. Génie Chim.*, 2 (1967) à paraître.

Reçu le 21 juin 1967