

N° d'ordre 46

50 376
1963
13

50376
1963
13

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

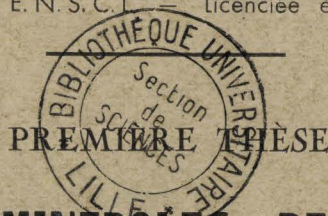
POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Christiane CANIS

Ingénieur E. N. S. C. I. — licenciée ès-Sciences



REACTIONS MINÉRALES DE FORMATION DE LA NITRAMIDE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 26 Juin 1963, devant la Commission d'Examen.

MM. G. TRIDOT,

Président

J. HEUBEL

M. LUCQUIN

}
Examineurs

SCD LILLE 1



D 030 255475 4

A RETOURNER LE

PEB 21246

--	--	--



D 030 177143 5

31206
m.

31207
m.

N° d'ordre 46

50376
1963
13

50376
1963
13

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

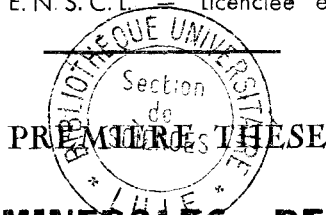
POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Christiane CANIS

Ingénieur E. N. S. C. L. — licenciée ès-Sciences



REACTIONS MINÉRALES DE FORMATION DE LA NITRAMIDE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 26 Juin 1963, devant la Commission d'Examen.

MM. G. TRIDOT,
J. HEUBEL
M. LUCQUIN

Président

Examineurs

LISTE DU PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires :

MM. H.LEFEBVRE, P.PRUVOST

Professeurs Honoraires :

MM. ARNOULD, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P.GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A.MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENTIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen

M. PARREAU, Professeur de Mathématiques.

Assesseur :

M.DURCHON, Professeur de Zoologie.

Professeurs :

M.BERKER, Mécanique des Fluides
M.BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie industrielles
M.BONTE, Géologie appliquée
Melle CHAMFY, Mathématiques
M.CORSIN, Paléobotanique
M.DECUYPER, Mathématiques
M.DEFRETIN, Biologie maritime
N....., Analyse supérieure et calcul des probabilités
M.DEHORS, Physique industrielle
M.DELATTRE, Géologie
M.DELEAU, Géologie
M.DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral
M.GABILLARD, Radioélectricité et Electronique
M.GERMAIN, Chimie générale et Chimie Organique
M.GLACET, Chimie

M.HEIM de BALSAC, Zoologie
 M.HEUBEL, Chimie Minérale
 M.HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée
 M.KAMPE DE FERRIET, Mécanique des Fluides
 M.LEDEGUE, Botanique
 M.LEBRUN, Radioélectricité et Electronique
 M.LEFEBVRE, Chimie appliquée
 M.LUCQUIN, Chimie Minérale
 M.MARION, Chimie
 Melle MARQUET, Mathématiques
 M.MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides
 M.MONTREUIL, Chimie biologie
 M.PEREZ, Physique
 M. PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et expérimentale
 M.POITOU, Algèbre supérieure
 M.ROUELLE, Physique et Electricité industrielles
 M.SAVARD, Chimie Générale
 M.TILLIEU, Physique
 M.TRIDOT, Chimie
 M.VIVIER, Zoologie
 M.WATERLOT, Géologie et Minéralogie
 M.WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences :

M.AVARGUES, Détaché à l'Energie Atomique
 M.BACCHUS, Astronomie
 M.BECART, Physique
 M.BAILLET, Physique
 M.BOUISSET, Physiologie animale
 M.BOURIQUET, Botanique
 M.CELET, Géologie
 M.DELHAYE, Chimie
 M.GONTIER, Mécanique des Fluides
 M.HENNEQUIN, Physique
 M.HERZ, Mathématiques
 M.HUARD de La MARRE, Calcul numérique
 M.LACOMBE, Mathématiques
 Melle LENOBLE, Physique
 M.LINDER, Botanique
 M.MAUREL, Chimie
 M.MENESSIER, Géologie
 M.MONTARIOL, Chimie
 Melle NAZE, Mathématiques
 M.POLVECHE, Géologie
 M.POUZET, Mathématiques
 M.PROUVOST, Géologie

M.SCHALLER, Zoologie
M.SCHILTZ, Physique

Chargés d'enseignement :

Melle GOUSSELAND, Physique
M.LIEBAERT, Radioélectricité
M.BLANCHARD, Chimie

Secrétaire

Mme BOUCHEZ

A MON MAITRE

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de
Monsieur Heubel, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Je tiens à marquer ma plus vive reconnaissance à
Monsieur Heubel qui a inspiré ce travail et n'a cessé de me
guider avec une bienveillante attention. Je le remercie par-
ticulièrement pour les nombreux encouragements et conseils
prodigués durant ces années de recherche.

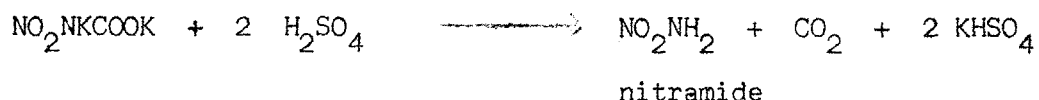
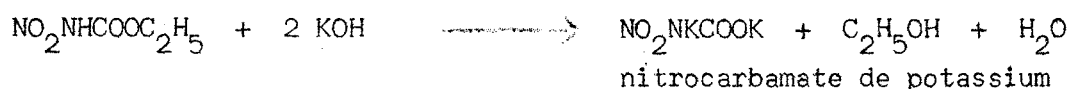
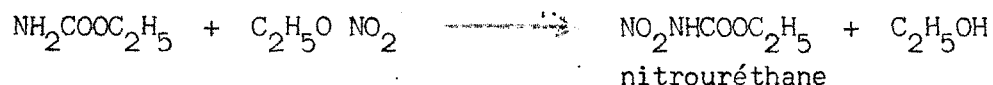
Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur
Tridot d'avoir accepté la présidence de cette thèse et à
Monsieur le Professeur Lucquin d'avoir bien voulu faire partie
du Jury.

Je remercie le Centre National de la Recherche
Scientifique pour l'aide matérielle qui m'a été apportée.

Tous mes camarades de laboratoire trouveront ici
mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux ; je
les remercie pour l'esprit d'équipe dont ils ont toujours fait
preuve et pour les discussions enrichissantes échangées.

INTRODUCTION

La meilleure méthode connue de préparation de la nitramide peut se résumer dans les 3 réactions suivantes :



C'est la méthode de Thiele et Lachmann améliorée par Marlies et La Mer (1). Elle permet de préparer 2 à 2,5 g de nitramide avec un rendement de l'ordre de 30 % par rapport aux produits de départ - qui ne se trouvent pas forcément dans le commerce -. Cette préparation, essentiellement organique, est longue et délicate et nécessite deux à trois jours de travail. Il nous a paru intéressant de mettre en évidence et d'étudier les réactions de formation minérale de la nitramide en vue d'en faire éventuellement des méthodes de préparation.

De fait un certain nombre d'essais ont été effectués pour aboutir à la nitramide par voie minérale. Ainsi Mathieu-Plessy (2) signale avoir obtenu un azotate de nitramide "dans la préparation de l'acide oxamique et de l'oxamide par l'intervention de l'azotate d'ammonium fondu". Thiele et Lachmann (3) ont fait réagir l'acide oxalique sur le nitrate d'ammonium sans obtenir de nitramide.

Par contre, ils ont réussi à la mettre en évidence par action d'un mélange sulfonitrique à - 15° sur l'acide imidosulfonique d'une part et l'acide nitrilosulfonique de l'autre. Ils signalent que l'acide amidosulfo-

nique ne conduit pas à ce résultat, tout en supposant que cet échec est dû à la violence de la réaction.

L'action de PCl_5 sur NH_4NO_3 est restée également sans succès.

Plus récemment, Schmeisser (4) a essayé, pour démontrer la constitution de NO_2Cl , de faire réagir ce produit sur NH_3 . La réaction théoriquement prévue était :



En réalité Schmeisser a obtenu quantitativement



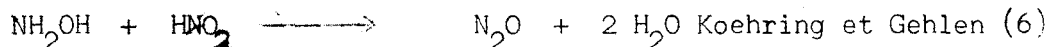
En 1960, Guiochon (5), pour expliquer la cinétique de décomposition de NH_4NO_3 admet une étape intermédiaire



qui est l'étape lente suivie de



D'autre part, pour expliquer la cinétique de la réaction



admettent également une formation intermédiaire de nitramide.

Le problème que nous nous posons apparaît à priori comme délicat en raison de l'instabilité de la nitramide et de sa sensibilité à divers réactifs : acides et surtout bases, ainsi qu'à l'élévation de température. Théoriquement au moins, la nitramide doit se former chaque fois que des ions NO_2^+ et des ions ou groupements NH_2 se trouvent en présence. En pratique, l'ensemble de ces réactions que l'on prévoit étendu est restreint par la rigueur des conditions expérimentales nécessaires.

Pour nous familiariser avec elle, nous avons commencé par préparer la nitramide suivant le procédé classique, par refaire un certain nombre de réactions connues, puis nous avons recherché la meilleure méthode pour la détecter et la doser.

La structure de ce travail présente une allure assez particulière. Etant donné le très grand nombre de réactions pouvant former théoriquement de la nitramide, nous en avons essayé une série assez importante. Ceci nous a obligé à traiter sans les approfondir certains cas où le rendement était vraiment négligeable ou pour lesquels on ne pouvait que supposer la formation transitoire de ce produit. Par contre nous avons étudié de façon plus systématique certaines réactions intéressantes même lorsqu'elles nous ont entraînés en dehors des limites initialement fixées.

Nous trouvons donc, dans une première partie, toute une série d'essais avec des réactifs variés. Comme au début, nous nous attendions à obtenir des quantités importantes de nitramide, nous avons souvent utilisé comme caractérisation la dissolution par l'éther suivie de précipitation éventuelle par l'isopentane et abandonné la réaction après plusieurs essais négatifs.

Nous y trouvons en particulier les réactions de :

N_2O_5 sur l'ammoniac

N_2O_5 sur le carbamate d'ammonium

N_2O_5 sur l'acétamide

HNO_3 sur le carbamate d'ammonium

NO_2Cl sur le carbamate d'ammonium

NO_2Cl sur l'acétamide

Nous n'avons pas envisagé la réaction $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{NH}_3$ étudiée en détail par Schmeisser (4).

Dans une deuxième partie, nous avons étudié l'action de l'acide nitrique sur l'acide amidosulfonique et l'amidosulfonate de sodium, puis, dans une troisième partie, les réactions entre amidosulfonates et nitrates. Ces deux parties ont été plus spécialement développées.

ESSAIS PRELIMINAIRES

CARACTERISATION ET DOSAGE DE LA NITRAMIDE

Le produit obtenu par le procédé classique (1) correspond en tous points à celui décrit dans la bibliographie : aspect cristallin, hygroscopicité, solubilité dans l'éther, insolubilité dans l'isopentane, comportement thermique (perte de poids), courbe de dosage potentiométrique.

Il est évident que la caractérisation par solubilisation dans l'éther et précipitation par l'isopentane est valable lorsque les quantités obtenues sont suffisantes - quelques décigrammes - Dans les autres cas il faut utiliser d'autres méthodes. On ne pouvait songer à une détermination d'azote total par la méthode Dewarda, la nitramide se décomposant trop vite en milieu alcalin. Restaient la courbe thermique et le dosage potentiométrique.

1 - Décomposition thermique.

Normalement la nitramide fond à 72° et se décompose à 75°. En faisant l'essai à la thermobalance, nous avons observé une décomposition très rapide dès 50°. Cet abaissement de la température de décomposition est très certainement dû à l'effet catalytique de l'eau, effet que nous avons pu mettre en évidence dans d'autres cas.

Ce qui est caractéristique et à retenir, c'est la formation d'abondantes fumées blanches et le déroulement extrêmement rapide de

la réaction, tellement rapide que le stylet de l'enregistreur ne suit pas, même en vitesse rapide.

Cette allure se retrouve dans la réaction entre les couples amido-sulfonates et nitrates. Nous en reparlerons plus loin.

2 - Neutralisation de la nitramide en solution.

En solution la nitramide se comporte comme un monoacide faible :

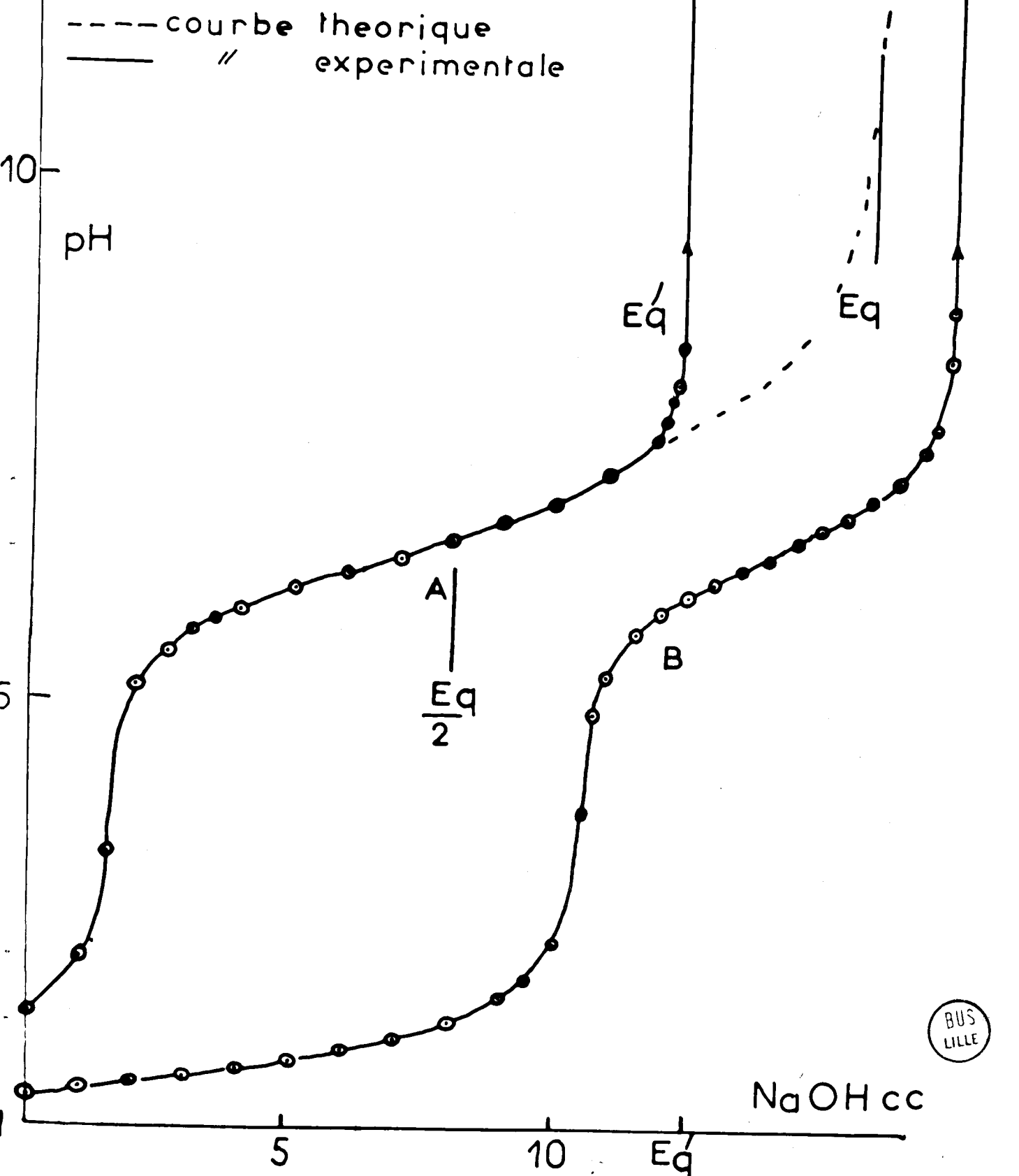
$$\frac{[\text{NHNO}_2^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{NO}_2\text{NH}_2]} = 2,55 \times 10^{-7} \quad \text{pK}_A = 6,6 \quad (7)$$

La courbe de neutralisation obtenue en dissolvant 197 mg de nitramide dans le minimum d'eau et en dosant par NaOH N/5 est représentée fig.1 courbe A.

On y reconnaît la courbe caractéristique d'un acide faible. Le pH de départ 2,1, un peu faible, peut être dû à des traces d'acide fort. La demi-neutralisation se place vers pH = 6,5. Vers pH 8 - 9 il y a formation de bulles gazeuses et on observe, en arrêtant l'addition de soude, une montée lente du pH jusque vers 12,5 - 13, due évidemment à la décomposition du sel formé avec régénération de l'alcali. Ce comportement est caractéristique et se produit même lorsqu'on a des traces de nitramide en solution. Le pseudo-palier de demi-neutralisation et l'accroissement du pH à partir de 9 constituent ainsi une méthode très sensible pour caractériser la nitramide.

La méthode est valable pour une détermination quantitative à condition de prendre certaines précautions.

Fig. 1



En effet si on admet une neutralisation suivant :



le point d'équivalence théorique se situe pour une solution $\frac{N}{5}$ vers 10. Or la décomposition suivant $\text{N}_2\text{O} + \text{NaOH}$ commence à pH 8 et ne permet pas d'aboutir à l'équivalence. Ceci explique la valeur trop faible de pK_A (6,45) que nous déterminons en nous basant sur l'équivalence expérimentale qui est en réalité une équivalence fictive.

Ainsi dans les conditions de l'essai nous dosons 80 % seulement de la nitramide en prenant E'q comme équivalence. Par contre en plaçant la demi-équivalence à $\text{pH} = \text{pK}_A = 6,6$ et en doublant cette valeur le résultat concorde à 1 % près avec la valeur théorique (fig.1 : Eq).

Nous avons vérifié que la méthode était valable quoique un peu moins précise (2 - 3%) en présence d'un acide fort puisque ce cas se présente souvent dans nos essais . (fig.1 - courbe B).

Dans les réactions envisagées nous caractériserons la nitramide formée par la décomposition thermique accompagnée parfois d'un dosage de N_2O , la solubilisation dans l'éther suivie d'addition d'isopentane, ou la méthode potentiométrique.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS ENTRE N_2O_5 , HNO_3 , NO_2Cl ET COMPOSES

A GROUPEMENT NH_2 OU ION NH_2^+

Chapitre I

ACTION DE L'ANHYDRIDE NITRIQUE SUR L'AMMONIAC LIQUIDE

A. - GENERALITES

L'ammoniac liquide donnant lieu à la dissociation



il semblait intéressant de faire réagir l'anhydride nitrique qui, à l'état solide du moins, apparaît comme un composé ionique, le nitrate de nitryle $\text{NO}_3^- \text{NO}_2^+$; ceci résulte de mesures de diffractions de R.X. (8) ainsi que d'un certain nombre de réactions telles que :



On pouvait donc s'attendre à la réaction :



Cette réaction a été très peu étudiée. En 1850 Sainte Claire Deville (10) par action directe de NH_3 gaz sur N_2O_5 , observe une décomposition très rapide de l'anhydride avec formation de vapeurs rousses et d'un solide blanc formé en grande partie de nitrate d'ammonium.

Il semble qu'aucune étude systématique n'ait suivi ces essais.

II . - PREPARATION DE N_2O_5

Le procédé de préparation le plus classique est la déshydratation de l'acide nitrique fumant avec l'anhydride phosphorique. En utilisant la méthode telle qu'elle est décrite habituellement (11) on évite difficilement la formation de NO_2 . Nous avons choisi de la modifier légèrement pour empêcher tout échauffement même localisé. Nous procédons donc comme suit :

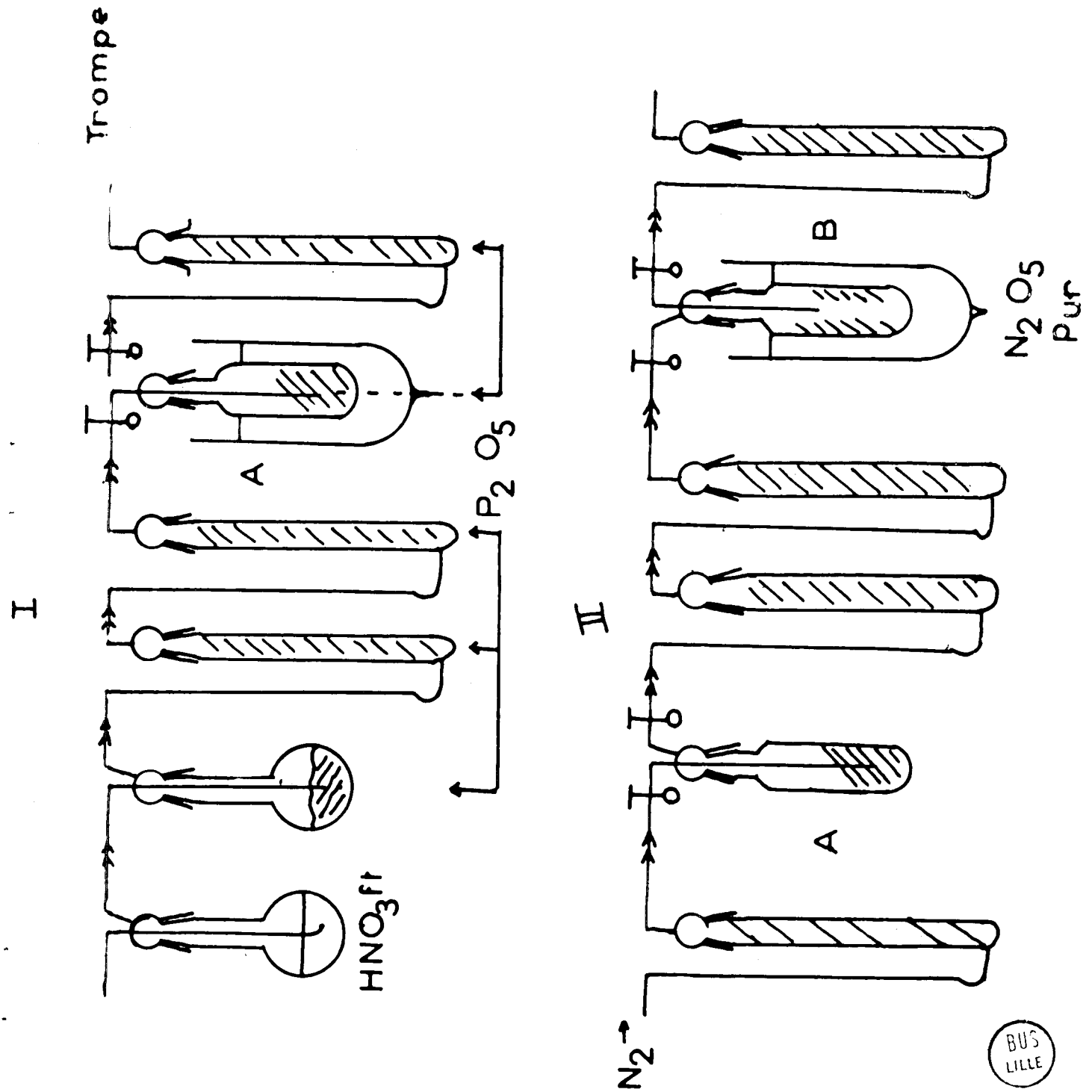
1 - On commence par éliminer NO_2 dissous dans l'acide fumant ($d = 1,49$), en opérant sous pression réduite (trompe à eau) avec une faible arrivée d'air à température ordinaire. L'opération dure quelques heures et le produit obtenu est totalement incolore.

2 - On maintient cet acide entre 20° et 30° et on entraîne les vapeurs sous pression réduite (20 mm.Hg) à travers un ballon, puis deux colonnes contenant de l'anhydride phosphorique. Le produit de réaction est piégé dans un récipient isolable A, sur P_2O_5 , à -70° (fig.2-I). Ce produit brut contient des traces de bioxyde d'azote et un peu d'acide nitrique. On peut en produire une dizaine de grammes par heure.

3 - On laisse réchauffer à température ordinaire et on élimine le bioxyde d'azote par balayage à l'azote sec sous 1 atmosphère. Puis l'anhydride brut est entraîné par un courant d'azote sec à travers 2 ou 3 autres colonnes à P_2O_5 , le produit final étant recueilli à -70° dans un piège B muni de 2 robinets à vide (fig.2-II).

Lorsque l'opération est conduite convenablement on obtient des cristaux pulvérulents blancs qui se détachent facilement des parois par choc. On peut les conserver ensuite à -78° . Le rendement par rapport au premier condensat est de l'ordre de 80 %. Naturellement tous les raccords sont rodés et enduits de graisse Voltalef.

Fig . 2



Dosage de N_2O_5

Une fraction d'anhydride nitrique prélevée sous courant d'azote sec dans la boîte à gants, est pesée dans un récipient bouché. On le débouche à -78° et on ajoute de l'eau glacée par très petites fractions en rebouchant et en agitant entre chaque addition :

Exemple :

Prise 0,566 g.	{	NO_3^- (Dewarda)	$10,5 \times 10^{-3}$ moles	$N_2O_5 = 100\%$
		H^+	$10,55 \times 10^{-3}$	
		Théor.	$10,48 \times 10^{-3}$ moles	

III - ETUDE DE LA REACTION

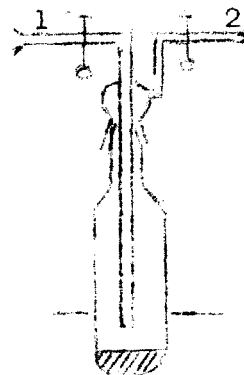
L'ammoniac utilisé provient d'une bombe. On le fait passer successivement par un compte bulle à huile de vaseline, puis sur deux colonnes à pastilles de potasse et enfin sur une colonne de rubans de sodium. On condense dans un tube gradué à -70° . On élimine tête et queue. Compte tenu de la densité de NH_3 liquide, on connaît ainsi approximativement la quantité utilisée.

Il est indispensable dans ce type d'essais d'avoir un effet thermique le plus faible possible, pour éviter la décomposition de la nitramide très fragile. Or la nature des réactifs laisse prévoir une réaction très violente, peut être même explosive, par comparaison avec la réaction $N_2O_4 + NH_3$ liquide connue (12).

Dans un premier essai nous avons condensé NH_3 sur N_2O_5 dans l'air liquide puis laissé réchauffer doucement le mélange.

A basse température déjà, on observe une réaction avec production de fumées blanches et de vapeurs rousses, qui s'accélère au réchauffage et prend une allure explosive.

Ensuite nous avons condensé l'ammoniac sur l'anhydride nitrique maintenu dans un mélange réfrigérant entre -110° et -60° , mais avec un faible débit d'ammoniac dilué par de l'azote. Si on ne prend pas de précautions, il y a condensation dans le piège et le liquide tombe en grosses gouttes (tubulure centrale) ou ruisselle (tubulure latérale), produisant chaque fois une réaction violente avec formation de fumées blanches.



1 - Tub. centrale

2 - Tub. latérale

La réaction de NH_3 liquide sur N_2O_5 est donc très difficile à conduire, du moins si l'on cherche à éviter autant que possible l'élévation de température. On se trouve alors réduit, soit à travailler à très basse température, ce qui implique une réaction entre solides qu'il faut diviser au maximum, soit à travailler à une température supérieure à la liquéfaction de l'ammoniac, en diluant fortement le gaz par l'azote.

Dans le premier cas le mode opératoire est le suivant : seule la partie du réacteur qui contient N_2O_5 est refroidie vers -90° - 100° , le gaz arrivant par la tubulure latérale forme un brouillard qui se condense en fines particules sur le solide. Le débit d'ammoniac est très faible *.

La conduite correcte de la réaction consiste évidemment à utiliser des proportions stoechiométriques, mais la mesure du volume d'ammoniac n'est pas assez précise pour atteindre exactement ces conditions.

* Souvent les réactions conduites à basse température entre solides ne sont pas totales et, au moment où l'on ramène le réacteur à température ordinaire, une réaction violente a lieu.

Dans une première série d'essais, nous avons utilisé un peu moins d'ammoniac que la quantité stoechiométrique, et dans une deuxième série un léger excès.

Premier cas : Défaut d'ammoniac par rapport à la quantité stoechiométrique

Lorsque le réacteur est revenu à température ordinaire, nous effectuons une première distillation sous vide qui nous donne N_2O_5 en excès. Dans une deuxième distillation sous vide à 30° , on recueille une fraction contenant de l'acide nitrique avec parfois de l'eau en excès. Il peut paraître surprenant que l'on puisse séparer N_2O_5 et une phase nitrique avec excès d'eau. C'est simplement un signe d'hétérogénéité du milieu. Cette hétérogénéité amène parfois de sérieuses déconvenues quant à la reproductibilité d'un essai donné.

Deuxième cas : Excès d'ammoniac par rapport à la quantité stoechiométrique

On fait également deux distillations après élimination de l'ammoniac. Dans certains essais on retrouve d'ailleurs un peu de N_2O_5 .

Dans les deux cas, le résidu réactionnel est soumis aux traitements suivants :

- extraction à l'éther
- analyse thermogravimétrique
- analyse quantitative

Un certain nombre de résultats analytiques figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

Conditions de départ			Analyse du résidu réactionnel				Valeurs calculées				
N_2O_5 $10^{-2}M$	t°C	temps de contact	1° dist.	2° distillation	Masse	Masse	totale	HNO_3 10^{-2}	H_2O 10^{-2}	NH_4NO_3 10^{-2}	NH_4NO_3 (1) 10^{-2}
(1) 8,35	-90	1 h.	1,11	0,38	5,9	7,89	8,8	0,38	5,18	0,786	
(2) 5,71	-80/60	2 h.	0,592	0,48	0,0	7,2	6,7	0,48	0,7	0,355	
(3) 2,48	0	3 h.	0,0	0,352	1,71	2,48	2,51	0,31	1,81	0,875	
(4) 7,02	-70	1 h.	0,0	3,07	5,35	6,65	8,26	3,07	1,62	0,65	
(5) 6,7	-65	1 h.30	0,45	0,0	0,0	9,9	8,39	0,0	0,39	0,262	
(6) 1,082	-65	1 h.	0,0	0,0	0,0	1,61	1,61	0,0	0,02	0,342	
(7) 13,45	-70	1 h.45	0,82	0,0	0,0	19,9	16,82	0,0	1,2	0,266	

N.B. La dernière colonne du tableau indique le rapport :

Moles NH_4NO_3 formées suivant la réaction (1)

Moles NH_4NO_3 totales

1
6
1

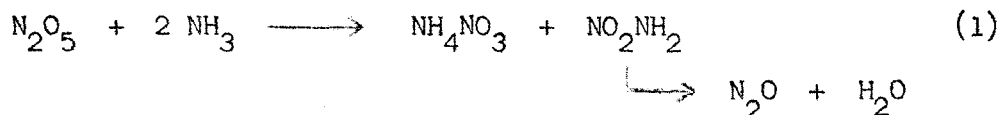
IV . - INTERPRETATION DES RESULTATS.

Ce tableau nous suggère les remarques suivantes :

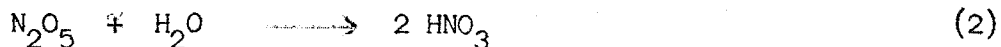
1 - Dans aucun des essais réalisés nous n'avons pu caractériser la nitramide*. Les résultats analytiques permettent pourtant d'envisager sa formation transitoire. Nous verrons par ailleurs que par séjour prolongé en présence d'anhydride nitrique, la nitramide est complètement détruite.

2 - Dans les essais où l'ammoniac est en défaut par rapport à la quantité stoechiométrique (essais : 1, 2, 3, 4), on recueille toujours, en plus du nitrate d'ammonium, de l'acide nitrique et souvent de l'eau.

La formation d'acide nitrique et d'eau ne peut s'interpréter que par une oxydo-réduction dont le mécanisme le plus logique est le passage par la nitramide suivi d'une dismutation de celle-ci. Nous admettons comme première étape :



L'eau formée transforme ensuite l'anhydride nitrique échappant à la réaction (1), en acide nitrique.



Comme le réacteur est pesé avant et après réaction, puis après distillation, il nous est possible de faire le bilan en azote nitrique avant et après réaction donc de déterminer la fraction perdue sous forme N_2O , c'est à dire finalement la fraction ayant selon (1) et la quantité de NH_4NO_3 formée d'après le mécanisme.

* Nous avons observé pourtant, lors de l'extraction de la phase solide par l'éther et après évaporation sous vide du solvant, un liquide visqueux en très faible quantité ressemblant à la nitramide hydratée.

Cette fraction ne couvre pas la totalité de NH_4NO_3 dosé. La réaction la plus probable pour expliquer cette différence ne peut être que :



HNO_3 provenant de (2).

En soustrayant HNO_3 utilisé par (3) de HNO_3 formé en (2) on a l'acide restant et l'eau de (1) n'ayant pas servi en (2) représente l'eau en excès.

Ce calcul nous a donné des résultats satisfaisants, en ce sens que le bilan pondéral est exact à 2 ou 3 % près dans les cas défavorables et que les quantités d'acide et d'eau calculées coïncident avec une bonne approximation avec l'expérience.

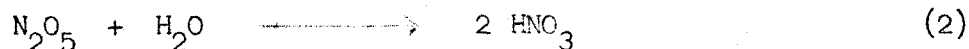
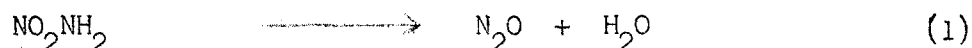
3 - Le schéma réactionnel est valable en présence d'un excès d'ammoniac (essais 5, 6, 7), avec la différence que l'acide nitrique formé est transformé quantitativement en nitrate d'ammonium. La réaction globale est alors la suivante :



Expérience de vérification.

En condensant un excès d'anhydride nitrique sur NO_2NH_2 à -60° et en laissant évoluer 12 heures à -60° $t^\circ < -40^\circ$, il apparaît un liquide au fond du réacteur. L'excès d'anhydride nitrique est éliminé par distillation sous vide à température ordinaire ; le dosage du liquide résiduel révèle la présence d'un acide fort et il n'y a pas trace de nitramide.

Cet acide fort est de l'acide nitrique, provenant sans doute des deux réactions :



Ce résultat montre que l'anhydride nitrique favorise considérablement la décomposition de la nitramide, et il explique pourquoi nous ne trouvons que ses produits de décomposition, Malheureusement nous ne savons pas si la réaction (1) est rapide ou lente. Dans ce dernier cas on pouvait espérer récupérer de la nitramide en opérant très vite. Mais de toute façon on ne peut éviter les réactions parasites(2) et (3).

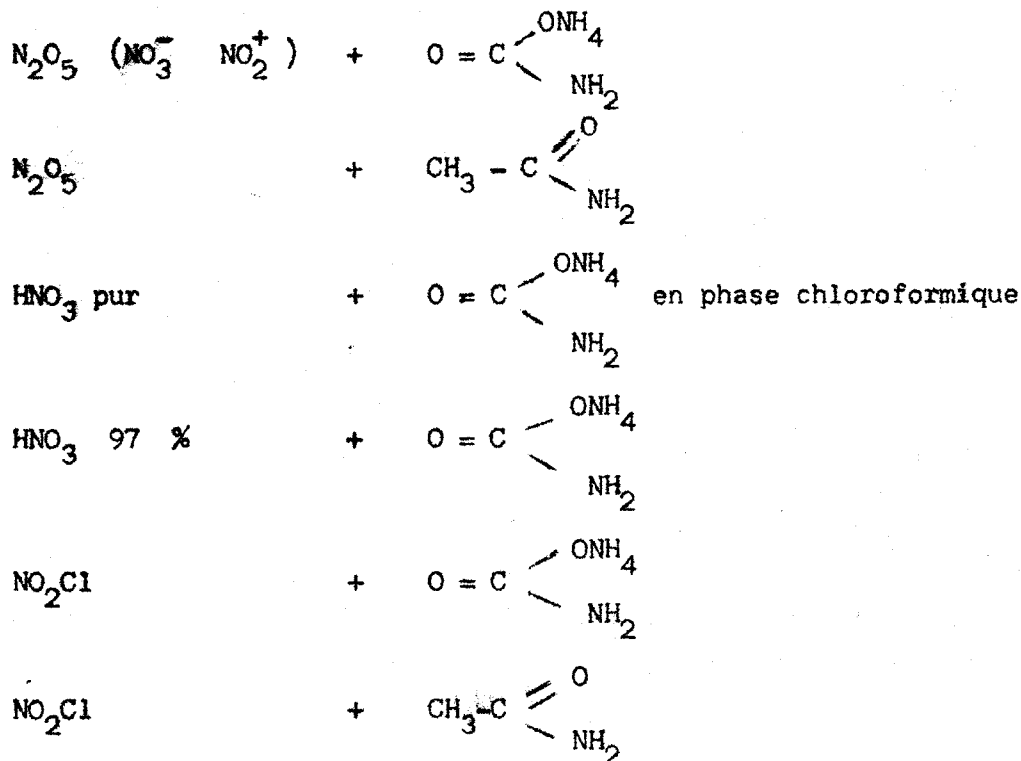
Chapitre II

REACTIONS ENTRE AMIDES ET REACTIFS DONNANT DES IONS NO_2^+

Nous avons groupé dans ce chapitre toute une série de réactions faisant intervenir l'ion NO_2^+ et des molécules contenant le groupement NH_2 , ou donnant cet ion, c'est à dire, des amides ou l'ammoniac. Ces essais sont basés sur le schéma réactionnel théorique général.



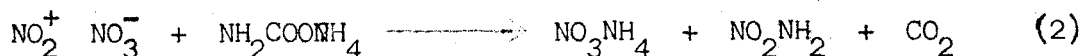
Les couples envisagés ont été les suivants :



Pour les deux dernières réactions nous avons mis au point un procédé de préparation de NO_2Cl original confirmant chimiquement la structure $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ de l'anhydride nitrique.

II. - ACTION DE L'ANHYDRIDE NITRIQUE SUR LE CARBAMATE D'AMMONIUM.

Réaction théorique :



Le carbamate est préparé par la méthode classique (13) par action de CO_2 gaz sur NH_3 liquide dans l'appareil de la fig.3 qui permet de façon plus générale des préparations et des filtrations sous gaz inerte.

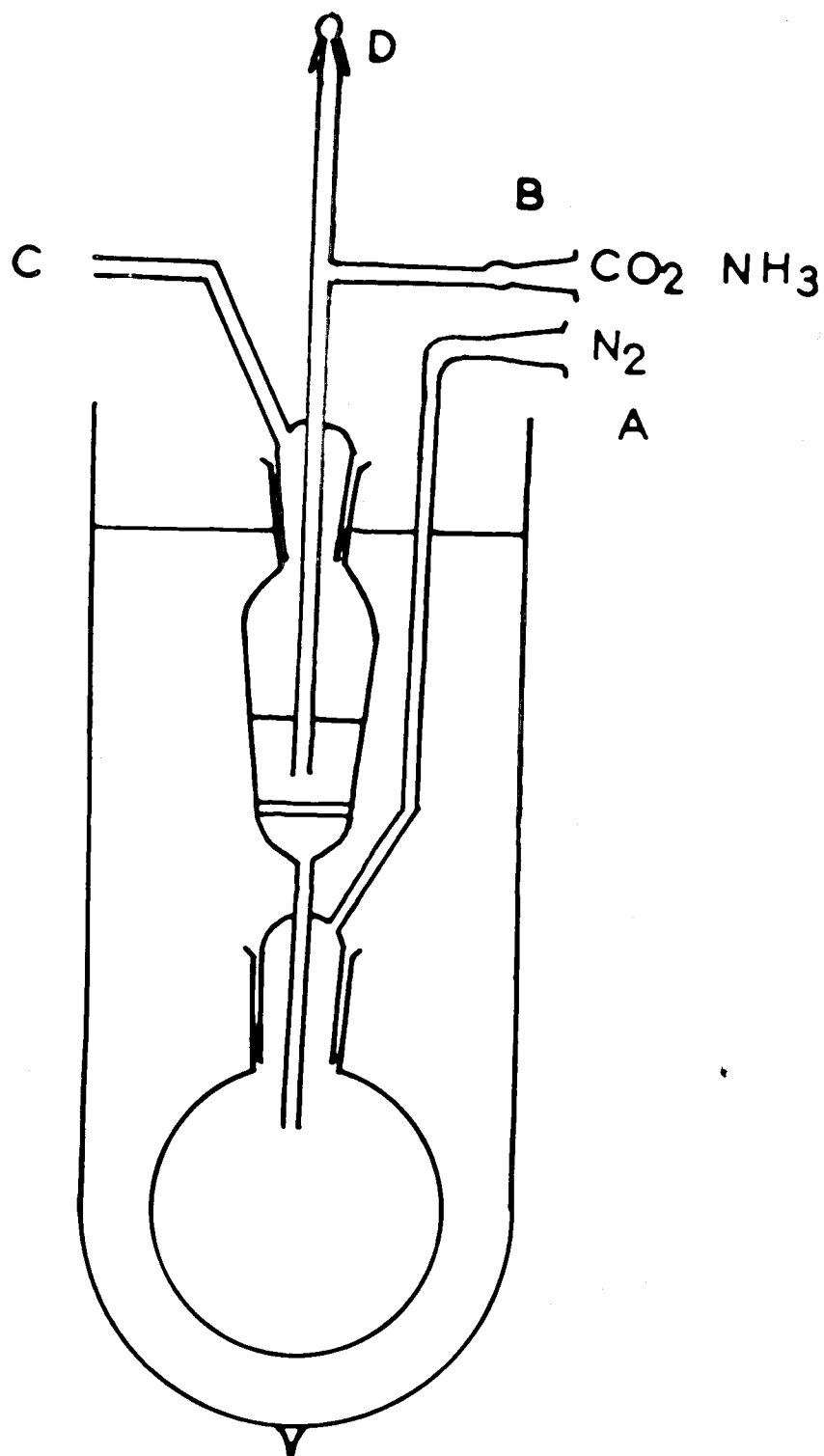
Une certaine quantité de carbamate est transvasée dans le réacteur dont le rodage s'adapte sur le tube de préparation. On pèse et on entraîne N_2O_5 par un courant d'azote sec sur le carbamate à -30° et -70° respectivement. N_2O_5 se condense sur les parois du réacteur et sur la surface du solide.

Dans un premier essai nous avons laissé le réacteur à -30° pendant plusieurs heures. Puis nous avons traité le produit de réaction à l'éther pour solubiliser la nitramide éventuellement formée. La solution éthérée est évaporée sous vide. Il reste quelques gouttes d'un liquide jaunâtre. L'addition d'isopentane ne donne aucun précipité.

L'analyse thermogravimétrique du résidu solide séché montre qu'il contient 28 % de nitrate d'ammonium, le reste étant du carbamate non transformé. Une homogénéisation est donc indispensable.

Dans un autre essai conduit à -70° nous laissons la température s'élever jusque vers -20° en 12 heures. On gratte la paroi du réacteur et on mélange les solides, toujours à -20° . Il se produit une réaction violente et l'analyse montre qu'il ne reste plus que du nitrate d'ammonium.

Fig . 3



Bien entendu on ne trouve pas trace de nitramide. Le même essai a été fait en mélangeant les solides à $- 70^{\circ}$. Il se produit une réaction peu violente. On laisse réchauffer 48 heures le mélange jusqu'à $- 20^{\circ}$. Le dosage ne révèle pas davantage de nitramide.

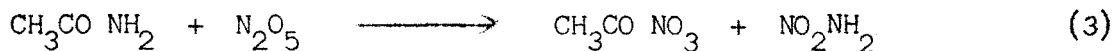
En conclusion on peut dire que la nitramide, si elle se forme, ne se conserve pas, probablement en raison de l'échauffement local et de la présence de N_2O_5 .

Pour assurer un meilleur contact, nous avons fait barboter N_2O_5 dans CCl_4 contenant en suspension le carbamate à $- 20^{\circ}$. Des absorbeurs à chaux sodée doivent permettre de doser CO_2 dégagé. L'augmentation de poids de ces absorbeurs est très faible de même que le % de carbamate transformé, la réaction reste là aussi superficielle en raison de l'insolubilité du carbamate et du nitrate d'ammonium formé.

Il faut dire que dans ces essais nous n'avions pas encore mis au point le dosage potentiométrique de la nitramide. Sa caractérisation était faite par dissolution dans l'éther et précipitation par l'isopentane, méthode inefficace pour les très faibles concentrations.

III. - REACTION DE L'ANHYDRIDE NITRIQUE SUR L'ACETAMIDE.

Théoriquement la réaction peut s'écrire :



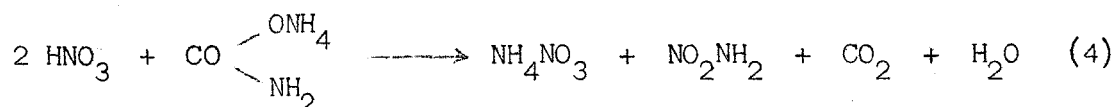
Elle est réalisée en entraînant N_2O_5 par un courant d'azote sec à travers un verre fritté sur l'acétamide. Deux essais ont été réalisés l'un à $- 20^{\circ}$, l'autre à 0° .

Ils ont tous deux le caractère d'une réaction superficielle puisque le résidu contient de l'ordre de 80 % d'acétamide non transformé. Cependant l'obtention d'acide acétique indique qu'il s'est formé de l'eau, et bien

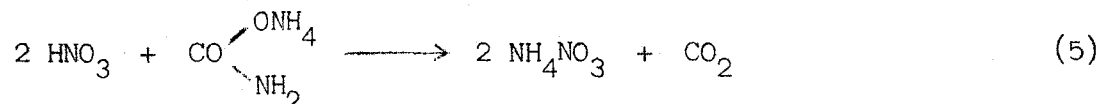
que la nitramide n'ait pas été mise en évidence, on peut supposer sa formation transitoire. L'eau résultant de sa décomposition hydrolyse le nitrate d'acétyle qui donne de l'acide acétique et de l'acide nitrique, ce dernier formant un composé d'addition avec l'acétamide $\text{CH}_3\text{CO NH}_2$, HNO_3 .

IV. - ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE PUR EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE SUR LE CARBAMATE D'AMMONIUM.

La réaction théorique peut s'écrire :



accompagnée très vraisemblablement de :



Dans ces essais nous utilisons un excès d'acide nitrique pour permettre une formation quantitative de NH_4NO_3 , HNO_3 .

Le carbamate additionné de chloroforme est agité sous courant d'azote à -55° . On ajoute une solution d'acide nitrique pur dans le chloroforme de sorte qu'on ait 4 HNO_3 pour 1 carbamate. Le temps de contact est de 2 heures 30. On filtre à -50° dans l'appareil de la figure 3, sous courant d'azote et on prélève pour dosage à la même température.

L'analyse quantitative donne les résultats suivants :

			g	Moles 10^{-2}
Réactifs de départ		Carbamate	4,24	5,44
		HNO_3	13,8	21,9
RESIDU	Phase chloroformique	HNO_3	0,781	1,24
	Phase solide	Masse totale	17,3	
		CHCl_3 retenu	3,70	
	Phase solide exempte de chloroforme	Masse totale	13,6	
		HNO_3	5,6	8,9
		NH_4NO_3	7,2	9
		NO_2NH_2	0,16	0,256
		Masse totale calculée	12,96	
		Différence évaluée en H_2O	0,64	3,56

Nous voyons qu'il s'est bien formé de la nitramide en même temps que le composé d'addition HNO_3 , NH_4NO_3 . Ce résultat est confirmé par l'analyse thermogravimétrique.

Si nous faisons le rapport $\frac{\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ formé}}{\text{NH}_2\text{COONH}_4}$ en moles nous trouvons le chiffre 1,65.

Suivant la réaction (4) nous devrions avoir un rapport = 1, suivant la réaction (5) un rapport = 2. Les deux réactions interviennent donc.

Si nous posons x = moles carbamate ayant réagi suivant (4), y = moles carbamate ayant réagi suivant (5), on a :

$$\begin{aligned} x + y &= 5,44 \times 10^{-3} & \frac{x + 2y}{x + y} &= 1,65. \text{ D'où } x = 1,88 \times 10^{-2} \\ & & & y = 3,56 \times 10^{-2}. \end{aligned}$$

Signalons que ce résultat est approximatif puisque le précipité n'est pas recueilli de façon absolument quantitative.

En utilisant ce résultat on peut calculer la quantité d'eau formée qui est de : $2 \times 1,88 - 0,26 = 3,50 \times 10^{-2}$ moles au lieu de 3,56 trouvées. Ce qui montre que le schéma est valable.

La quantité théorique de nitramide est $1,88 \times 10^{-2}$ moles. On en retrouve $0,256 \times 10^{-2}$ soit 13,5 %. Mais le rendement par rapport au carbamate initial est nettement plus faible : 4,7 %.

La réaction de l'acide nitrique pur en phase chloroformique sur le carbamate d'ammonium produit donc de la nitramide. Le rendement obtenu est faible, puisque celle-ci se décompose dans le milieu et aussi en raison de l'intervention de la réaction parasite (5).

V . - REACTION DE L'ACIDE NITRIQUE FUMANT ET DU CARBAMATE D'AMMONIUM.

La réaction de l'acide nitrique fumant débarrassé de NO_2 est très violente même si l'on fait tomber goutte à goutte l'acide sur le carbamate refroidi à -70° ; on caractérise cependant dans le produit de réaction la présence d'un acide faible en très petite quantité. Mais comme la constante de la première acidité de l'acide carbonique $\text{pK}_A = 6,4$ est voisine de celle de la nitramide, le dosage potentiométrique, très sensible par ailleurs,

ne permet pas de distinguer la nitramide de l'anhydride carbonique dissous.

De toute façon une réaction fortement exothermique étant toujours nuisible au rendement il est indispensable de la modérer.

Pour ce faire, nous avons mis le carbamate en suspension dans l'alcool absolu à basse température (-100° et -50° respectivement) et nous avons ajouté de l'acide nitrique fumant refroidi à -40° . Il n'y a pas de réaction violente. La nitramide étant soluble dans l'alcool, doit se retrouver dans la phase liquide. De fait, on caractérise une très petite quantité d'acide faible si la température de la suspension de carbamate est -100° . Si cette température est de -50° la concentration en acide faible augmente notablement. Malgré la très faible solubilité de CO_2 dans l'alcool absolu, il faut être prudent dans les conclusions.

La vérification la plus simple consistait à distiller l'alcool de la phase liquide à température ordinaire et à doser la nitramide sur le résidu. De fait, cette vérification a donné un résultat négatif, mais comme le résidu est acide on ne peut savoir si au cours de la distillation il n'y a pas eu décomposition de la nitramide.

Nous avons alors réalisé un mélange HNO_3 , 97 %, NH_4NO_3 , alcool, de composition identique à celle obtenue en fin de réaction et nous avons fait barbotter CO_2 à la température d'expérience. Le dosage, après saturation, révèle une quantité d'acide faible voisine de celle dosée dans nos essais. Cette solubilité de CO_2 dans le milieu réactionnel ne nous permet pas d'affirmer avec certitude la formation de la nitramide. Comme celle-ci se forme en faible quantité par la même réaction en phase chloroformique on peut admettre qu'elle existe également ici mais que le rendement n'est certainement pas amélioré.

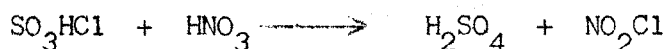
VI . - REACTION DE NO₂Cl.

A) Préparation du chlorure de nitryle.

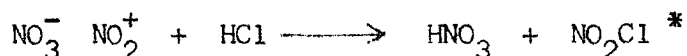
La méthode classique de préparation du chlorure de nitryle consiste, soit en une oxydation du chlorure de nitrosyle par l'ozone :



soit en une réaction de l'acide chlorosulfonique sur l'acide nitrique fumant :



Compte tenu de notre méthode de préparation de N₂O₅ qui permet l'obtention facile de quantités importantes de N₂O₅ pur, nous avons mis au point une préparation de NO₂Cl plus commode. Elle est basée sur la réaction :



On introduit par balayage par un courant d'azote sec une quantité connue d'anhydride nitrique dans le réacteur maintenu à basse température. On distille ensuite, à partir d'un tube gradué, un volume de chlorure d'hydrogène liquide inférieur à la quantité stoechiométrique, dans le réacteur maintenu à - 196°. On réchauffe à - 100° et laisse réagir pendant 2 ou 3 heures entre - 100° et - 90°.

Une première distillation à - 90° sous 20 mm.Hg pendant 10 à 20 minutes élimine les parties volatiles.

Une deuxième distillation à - 60° sous la même pression, nous permet de recueillir NO₂Cl. Il reste dans le réacteur un solide qui se liquéfie au réchauffage.

* Depuis que nous avons effectué ce travail, nous nous sommes aperçus que Schmeisser dans une étude antérieure sur la chimie des nitrates et perchlorates d'acyle avait signalé en deux lignes, sans aucun détail, que HCl réagissait avec N₂O₅ pour donner HNO₃ et NO₂Cl entre - 100° et - 90° (9).

La fraction (1) contient environ 90 % de chlorure d'hydrogène et un peu de chlorure de nitryle. Elle se colore rapidement en rouge surtout au contact de l'humidité atmosphérique et semble donc favorisée par celle-ci. On a d'après Collis et ses Collaborateurs (14) :



Pour cette raison il est indispensable d'utiliser moins de HCl que la quantité stoechiométrique lors de la préparation de NO_2Cl .

Le résidu est constitué presque exclusivement d'acide et d'anhydride nitriques. On y retrouve des traces d'ions chlorure.

La fraction qui distille à -60° est un liquide jaune pâle qui cristallise en un solide blanc. Les constantes physiques : point de fusion, point d'ébullition, masse spécifique coïncident avec les données bibliographiques :

Nos mesures			Données bibliographiques
F	-145°	$\pm 2^\circ\text{C}$	-145°C
E	$-14,0^\circ$	$\pm 1^\circ\text{C}$	$-15,9^\circ\text{C}$
m. sp. à 0°	1,38		1,37

Le spectre d'absorption I.R. coïncide avec les données de Ryason et Wilson dans le domaine exploré -650 à $4\,000\text{ cm}^{-1}$ (15).

Le dosage de NO_2Cl , détaillé page suivante, met en évidence un rapport Cl/N en atomes compris entre 1,05 et 1,15 c'est à dire, 90 à 95 % NO_2Cl en poids. Cet excès de chlore nous semble dû, au moins partiellement, à la solubilité de HCl dans NO_2Cl .

On peut objecter que HCl réduit NO_2Cl pour donner du chlore et NOCl mais cette réaction n'est pas instantanée ; nous l'avons vérifié

en faisant passer des quantités massives de HCl dans NO_2Cl à -75° . Le liquide ne se colore que lentement.

Le rapport Cl/N peut être ramené à un chiffre voisin de 1 par réaction du produit brut sur Na_2CO_3 ou sur un excès de N_2O_5 .

Nous avons vérifié aussi que la décomposition thermique de NO_2Cl donnait quantitativement $\text{NO}_2 + \text{Cl}_2$.

B) Dosage.

Le dosage classique de NO_2Cl consiste en une hydrolyse en milieu très alcalin de la solution dans le tétrachlorure de carbone suivie d'un dosage électrométrique de ClO^- , d'une détermination d'azote total par la méthode Dewarda et du chlore total par gravimétrie de AgCl en milieu acide. Nous avons opéré suivant les données de Collis et ses Collaborateurs (14) mais en dosant effectivement NO_2^- ce qui complique le mode opératoire, en donnant, par contre des résultats plus certains. Cette méthode généralisée peut être appliquée à une solution contenant Cl^- , ClO^- , NO_2^- et NO_3^- en proportion quelconque. Le principe en est le suivant :

1) On dose l'azote total par la méthode Dewarda $\longrightarrow$ a atomes N

2) On réduit l'ion ClO^- par H_2O_2 10 vol. à pH 13. L'excès de H_2O_2 est éliminé par ébullition jusqu'à siccité.

Le nitrite est conservé et ClO^- est réduit sous forme Cl^- . On dilue à volume connu et on dose le chlorure sur une partie, après avoir acidifié, par gravimétrie ou potentiométrie.

On obtient le chlore total $\longrightarrow$ b atomes Cl

Sur une autre partie on dose NO_2^- par Ce^{4+} ou MnO_4^- en solution acide $\longrightarrow$ c ions NO_2^-

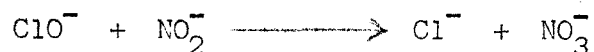
3) L'hypochlorite est dosé par potentiométrie avec la liqueur arsénieuse en milieu alcalin (pH 13). Bien que ce dosage s'effectue normalement

à pH = 8 des essais systématiques à pH = 13 ont montré que les résultats sont très satisfaisants $\longrightarrow$ d ions ClO^-

On a donc :

$$\begin{array}{llll} \text{N total} = a & \text{NO}_2^- = c & \text{NO}_3^- = a - c \\ \text{Cl total} = b & \text{ClO}^- = d & \text{Cl}^- = b - d \end{array}$$

On peut d'ailleurs se passer du dosage direct de ClO^- ; en effet, après avoir déterminé a b et c on amène une prise initiale à pH = 8. Nous avons vérifié que NO_2^- réduit quantitativement ClO^- suivant :



au dessous de pH = 9 et que la réaction est rapide pour pH = 8. On laisse évoluer 10 minutes à pH = 8 et on dose Cl^- par potentiométrie $\rightarrow$ f ions Cl^- . Le dosage potentiométrique est possible tant que pH < 10 (au delà on précipite $\text{Ag}(\text{OH})$).

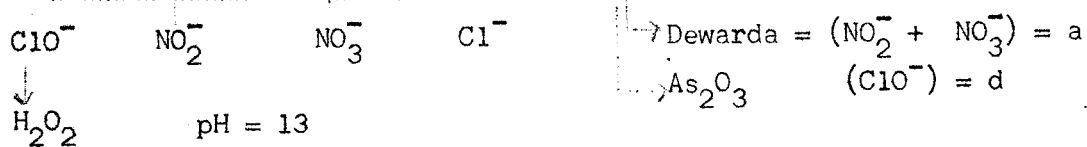
Une prise identique est soumise au même traitement. Après avoir ramené la phase à la valeur 13, on ajoute H_2O_2 comme précédemment et on dose le nitrite restant. Deux cas peuvent se présenter :

- 1) $\text{NO}_2^- > \text{ClO}^-$. Il reste du nitrite soit e $(\text{ClO}^-) = c - e$
- 2) $\text{NO}_2^- < \text{ClO}^-$. Il ne reste pas de nitrite ; e = 0 $(\text{Cl}^-) = f - c$
 $\text{ClO}^- = b - (f - c)$

Résumé.

1° méthode.

pH = 13



pH = 13



pH 9

pH = 13

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Cl total} &= \text{ClO}^- + \text{Cl}^- = b \\ \rightarrow (\text{NO}_2^-) &= c \end{aligned}$$

d'où $(\text{NO}_2^-) = c$ $(\text{NO}_3^-) = a - c$

$(\text{ClO}^-) = d$ $(\text{Cl}^-) = b - d$

2° méthode.

pH = 13



pH = 13



pH 9

pH = 13

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Cl total} &= \text{ClO}^- + \text{Cl}^- = b \\ \rightarrow (\text{NO}_2^-) &= c \end{aligned}$$



10' pH = 8



$(\text{NO}_2^-) = e$

$\text{ClO}^- = c - e$

$(\text{Cl}^-) = f$

$(\text{Cl}^-)_i = f - c$

$(\text{ClO}^-) = b - (f - c)$

Voici quelques exemples de dosages de NO_2Cl après hydrolyse :

	$\text{NO}_2^- \cdot 10^{-3} \text{ Moles}$	NO_3^-	$\text{ClO}^- \cdot 10^{-3} \text{ Moles}$	$\text{Cl}^- \cdot 10^{-3} \text{ Moles}$	Cl/N
(1)	29,3	0	29,3	6,18	1,215
(2)	25,05	0	25,05	2,70	1,11
(3)	15,2	0	15,2	1,15	1,075
(4)	21	0	21	1,93	1,09

Le dosage doit être fait assez rapidement car sur un intervalle de plusieurs jours la réaction



n'est plus négligeable à pH 13 comme le montrent les résultats suivants relatifs à la solution (1).

	$\text{NO}_2^- \cdot 10^{-3} \text{ Moles}$	$\text{NO}_3^- \cdot 10^{-3} \text{ Moles}$
Dosage immédiat	29,3	0
Après 4 jours	27,05	2,25
Après 8 jours	24,5	4,8

L'hydrolyse de NO_2Cl en solution alcaline donne donc quantitativement du nitrite et de l'hypochlorite (en accord avec les résultats de la bibliographie (4), (14)).

C) Réactions de NO_2Cl .

De part sa formation dans la réaction que nous avons signalée, NO_2Cl se présente comme chlorure de nitryle $\text{NO}_2^+ \text{Cl}^-$. Son hydrolyse en :

milieu alcalin le fait envisager comme un hypochlorite de **nitrosyle** $\text{NO}^+ \cdot \text{ClO}^-$.
On peut aussi considérer NO_2Cl comme une molécule amphotère : $\text{NO}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- \text{Cl}^+$
C'est l'avis de Seel et Nogradi (16), auquel s'est rallié Schmeisser (9).

Bien que par action de l'ammoniac sur NO_2Cl on n'ait pas pu caractériser de nitramide (4) il nous a paru intéressant d'essayer la réaction avec d'autres partenaires.

Le chlorure de nitryle a en effet sur N_2O_5 l'avantage d'être liquide jusqu'à une température très basse (-145°) et sur HNO_3 celui de ne pas faire intervenir de proton. Nous avons donc essayé successivement l'action du chlorure de nitryle sur le carbamate d'ammonium puis sur l'acétamide.

1) Réaction de NO_2Cl sur $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{ONH}_4 \end{matrix}$

La réaction que nous attendions était :



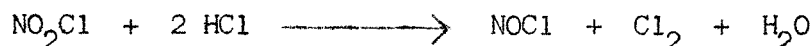
NO_2Cl est condensé en excès, sur le carbamate d'ammonium refroidi à -196° .
Puis on réchauffe à -95° et on laisse évoluer pendant 5 heures entre -95° et -40° .

Après réaction l'excès de NO_2Cl est éliminé par distillation sous vide à -40° et condensé dans l'air liquide.

On fait une extraction à l'éther sur la phase solide pour récupérer éventuellement la nitramide formée, mais l'essai est négatif.

Le solide est dosé. Il contient une très forte proportion de carbamate de l'ordre de 85 %, signe que la réaction n'est que superficielle. Le reste est du nitrate et du chlorure d'ammonium, dont environ 2 NO_3NH_4 pour 1 NH_4Cl en moles.

La présence de chlorure d'ammonium dans le résidu suggère que la réaction théorique se fait effectivement. La présence de nitrate ne s'explique que par une hydrolyse du chlorure de nitryle. Celle-ci, en effet, lorsqu'elle n'est pas conduite en milieu alcalin donne quantitativement $\text{HCl} + \text{HNO}_3$. L'acide nitrique attaque alors le carbamate suivant les réactions signalées précédemment avec formation de NH_4NO_3 . Pour expliquer le déficit en ion Cl^- on est obligé d'admettre que HCl formé réagit avec NO_2Cl suivant :



L'intervention de cette réaction est certaine, puisque la phase volatile se colore nettement en rouge et qu'on y dose du chlore.

L'hydrolyse du chlorure de nitryle et la formation du chlorure d'ammonium suggèrent la formation transitoire de nitramide. Mais il n'a pas été possible de la caractériser elle-même.

2) Réaction de NO_2Cl sur l'acétamide.

.....
Théoriquement on peut s'attendre à :



La réaction est conduite selon deux modes opératoires différents.

Premier cas : On condense NO_2Cl sur CH_3CONH_2 dans l'air liquide, on réchauffe à la température d'expérience et on laisse réagir un certain temps. Puis l'excès NO_2Cl est distillé sous vide à -60° . Deux essais ont été faits : à -60° pendant 30 minutes et -40° pendant 7 heures.

Dans le premier essai (-60°) la variation de poids de l'échantillon a été minime (3 %) et visiblement il n'y a presque pas de réaction.

Dans le deuxième essai (-40°) la variation de poids est plus importante. Le solide a une réaction acide mais contient essentiellement

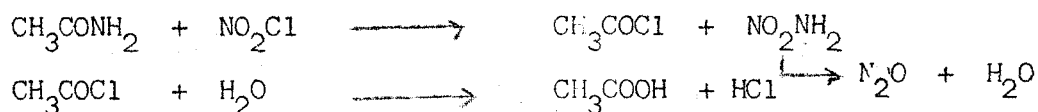
de l'acétamide 94 %, un peu d'ion Cl^- et un peu d'ion NO_3^- . La phase volatile se colore en rouge et on y caractérise NOCl . Donc à ces températures la réaction reste essentiellement superficielle.

Deuxième cas : Pour améliorer le rendement nous avons opéré à 0° avec un passage de NO_2Cl lent (3 heures). L'acétamide est placé dans un tube d'Allihn, NO_2Cl passe sous forme gazeuse et il est condensé à la sortie dans l'air liquide. La variation de poids est nettement plus forte (27%). Durant l'essai il se forme un liquide qui traverse le verre fritté.

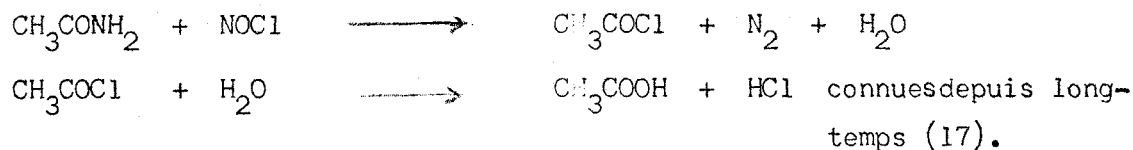
Le solide résiduel a une réaction acide. Le dosage de Cl^- , NO_3^- et H^+ montre qu'il s'est formé les produits d'addition entre les acides chlorhydrique et nitrique d'une part, l'acétamide de l'autre.

Le liquide contient une forte proportion d'acide acétique ayant dissous partiellement ces composés d'addition. Enfin la phase volatile, fortement colorée s'est transformée partiellement par des réactions d'hydrolyse.

Bien que nous n'ayons jamais caractérisé la nitramide dans ces essais, la formation d'acide acétique suggère que la réaction théorique se fait effectivement, l'eau formée hydrolysant le chlorure d'acétyle en acide acétique :



réactions analogues à :



L'eau formée hydrolyse également le chlorure de nitryle en excès avec formation d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. Ces deux acides réagissent avec l'acétamide pour donner les composés d'addition

CH_3CONH_2 , HCl et $\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HNO}_3$ caractérisés dans le produit de réaction.
La présence de NOCl qui colore la phase volatile s'explique simplement par la réduction de NO_2Cl par HCl .

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA REACTION ENTRE L'ACIDE NITRIQUE ET L'ACIDE AMIDOSULFONIQUE
OU L'AMIDOSULFONATE DE SODIUM, A BASSE TEMPERATURE

Chapitre I

REACTION DE L'ACIDE NITRIQUE FUMANT SUR L'ACIDE AMIDOSULFONIQUE

I . - GENERALITES .

Divers et Haga en 1896 ont fait réagir l'acide amidosulfonique sur l'acide nitrique, ils obtiennent N_2O et H_2O comme produits de réaction .

Ce sont effectivement les produits de réaction principaux. En particulier, si l'on fait réagir l'acide nitrique fumant à 0° sur l'acide amidosulfonique, ce dernier disparaît en quelques instants, avec un dégagement important gazeux, un échauffement et une transformation pratiquement quantitative de l'acide amidosulfonique en acide sulfurique :



On peut se demander si ce résultat n'est pas dû à l'intervention de 2 réactions successives :



La réaction (1) étant violente et le milieu acide très concentré, il est difficile à priori de mettre (2) en évidence et surtout d'en faire une méthode de préparation de la nitramide. En vue d'obtenir le meilleur rendement en nitramide, nous allons étudier l'influence de la température sur sa vitesse de formation suivant (2) et de décomposition suivant (3). Il paraît logique d'admettre que les deux vitesses

seront ralenties par abaissement de la température. Rien ne permet donc de savoir si cette opération sera tentable .

II . - ETUDE DE LA REACTION A DIFFERENTES TEMPERATURES.

A) Mode opératoire.

L'acide amidosulfonique étant peu soluble dans l'acide nitrique nous avons dû utiliser un grand excès de ce dernier pour pouvoir mélanger les réactifs dans de bonnes conditions. Les proportions choisies étaient généralement 5 g. HSO_3NH_2 soit $5,15 \times 10^{-2}$ moles et 20 cc de HNO_3 fumant soit $46,4 \times 10^{-2}$ moles pour un acide à 96,5 %. Les essais ont été faits à $- 20^\circ$, $- 25^\circ$, $- 30^\circ$ et $- 40^\circ$.

On verse l'acide fumant dans un tube et on refroidit sous courant d'azote vers $- 47^\circ$ température de fusion de l'acide. On ajoute l'acide amidosulfonique par petites fractions. Lorsque l'équilibre est établi, le mélange est placé rapidement à la température réactionnelle et agité à 300 t/min. pendant un temps donné. On arrête l'agitation, on trempe à $- 47^\circ$ pendant un temps constant : 8 minutes, qui permet une bonne décantation. On prélève un volume connu de liquide surnageant ($1,5 \text{ cm}^3$) avec une pipette refroidie à $- 47^\circ$ et on dissout immédiatement dans l'eau glacée. Le mélange est ensuite remis à la température d'expérience et agité pour une nouvelle mesure. Nous avons vérifié que ce mode opératoire donnait, aux erreurs expérimentales près, les mêmes résultats que si l'on part chaque fois du mixte initial.

Sur chaque prélèvement on effectue :

- Un dosage potentiométrique qui nous permet de déterminer la quantité de nitramide dans la prise. La solution étant très acide on neutralise jusqu'à pH 2 - 3 avec NaOH 10 N. Comme l'acide carbonique a un pK voisin de celui de la nitramide il faut soigneusement protéger les solutions alcalines de la carbonatation.

- Un dosage de sulfate par le chlorhydrate de benzidine. L'opération se faisant à froid nous évitons les causes d'erreur dues à l'hydrolyse de HSO_3NH_2 en sulfate acide d'ammonium, qui se fait à chaud (18).

B) Résultats.

A - 20° la réaction est très rapide, totale en 10 minutes. Le % de nitramide formée par rapport à l'acide amidosulfonique est très faible, de l'ordre de 1 %.

Les résultats concernant les mesures à - 25°, - 30° et - 40° sont consignés dans le tableau II.

Les résultats numériques appellent les conclusions suivantes :

1 - Il est certain que la réaction entre acide amidosulfonique et acide nitrique fumant produit de la nitramide.

2 - Les quantités très faibles obtenues ne permettent pas d'envisager la réaction telle quelle comme une méthode de préparation. Le rendement maximum obtenu au cours de ces essais, par rapport à HSO_3NH_2 initial, n'atteint pas 5 % et se situe généralement aux alentours de 2 %.

3 - La vitesse de formation d'acide sulfurique suivant (2) augmente rapidement avec la température pour des conditions initiales données. (fig. 4 courbes A, B, C). Le fait que la quantité de nitramide formée ne varie pas sensiblement avec la température montre que les vitesses des réactions (2) et (3) varient dans le même sens et qu'elles sont du même ordre. On ne peut donc pas attendre d'amélioration sensible de rendement par variation de température.

Tableau II (voir fig.4 courbes A et C)

$\text{HSO}_3\text{NH}_2 : 5 \text{ g}$

HNO_3 à 96,5 % : 20 cm^3

Temps minutes	$\text{SO}_4^{=}$ x 10^{-3} M. / $1,5 \text{ cm}^3$	NO_2NH_2 x 10^{-3} M. / $1,5 \text{ cm}^3$	H_2O x 10^{-3} M. / $1,5 \text{ cm}^3$	$\frac{\text{NO}_2\text{NH}_2}{\text{SO}_4^{=}}$
0	0	0	0	0
3	0,518	0,10	0,418	0,193
10	1,05	0,10	0,95	0,095
20	1,44	0,08	1,36	0,055
<u>$t^\circ = -25^\circ$</u> 35	1,91	0,09	1,82	0,047
55	2,35	0,10	2,25	0,043
75	2,94	0,08	2,86	0,027
95	3,47	0,09	3,38	0,026
125	3,98	0,11	3,87	0,027
170	4,36	0,11	4,25	0,025
240	5,05	0,10	4,95	0,020
0	0	0	0	0
10	0,45	0,08	0,37	0,178
20	0,65	0,05	0,6	0,077
32	0,985	0,06	0,925	0,061
<u>$t^\circ = -40^\circ$</u> 45	1,03	0,06	0,97	0,058
60	1,288	0,06	1,228	0,047
80	1,52	0,05	1,47	0,033
110	1,72	0,05	1,67	0,029
155	2,31	0,06	2,25	0,026

Fig . 4

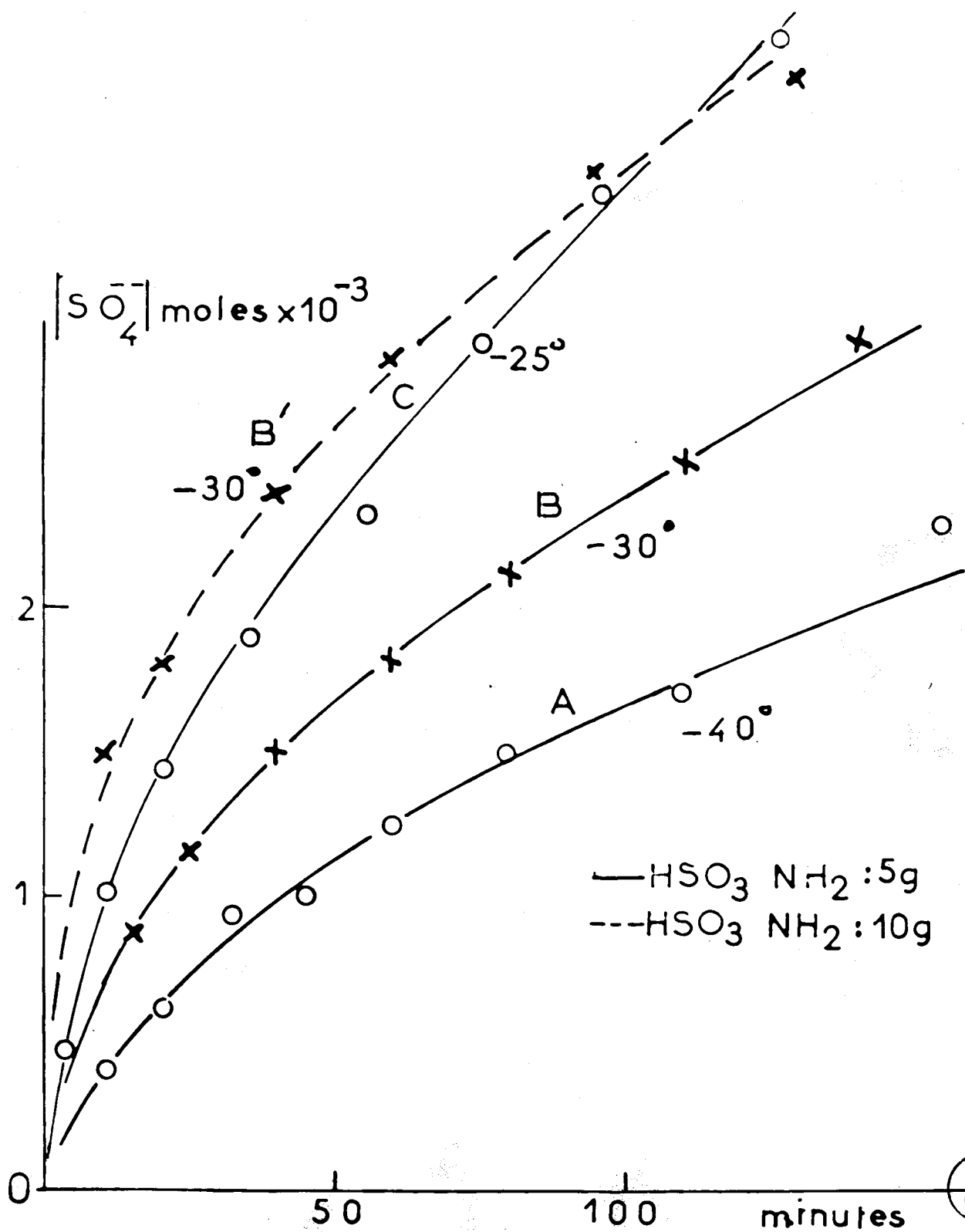


Tableau II (suite) (voir fig.4 - courbes B-B')

HSO₃NH₂ : 5 g. HNO₃ à 96,5 % : 20 cm³				
Temps minutes	SO ₄ ⁼ x 10 ⁻³ M. /1,5 cm ³	NO ₂ NH ₂ x 10 ⁻³ M. /1,5 cm ³	H ₂ O x 10 ⁻³ M. /1,5 cm ³	$\frac{\text{NO}_2\text{NH}_2}{\text{SO}_4^=}$
0	0	0	0	0
5	0,52	0,07	0,45	0,135
15	0,909	0,07	0,84	0,0775
25	1,185	0,06	1,12	0,051
40	1,52	0,05	1,47	0,033
60	1,83	0,05	1,83	0,027
80	2,13	0,05	2,09	0,024
110	2,52	0,06	2,46	0,024
140	2,95	0,06	2,89	0,020
<u>t°=-30°</u> 200	3,86	0,08	2,78	0,021
HSO₃NH₂ : 10 g. HNO₃ : 96,5 % : 20 cm³				
0	0	0	0	0
10	1,32	0,07	1,25	0,053
20	1,82	0,08	1,74	0,044
40	2,42	0,07	2,35	0,029
60	2,88	0,10	2,78	0,034
95	3,50	0,09	3,41	0,026
130	3,82	0,07	3,75	0,018

4 - La vitesse de la réaction (2) dépend de la surface de l'acide amidosulfonique. En effet, en doublant, toutes choses égales, la quantité de ce dernier on voit qu'à température constante la vitesse initiale double sensiblement (fig.4 courbes B - B'), (2) est donc une réaction qui se passe à la surface du solide. Nous en verrons une conséquence dans le chapitre suivant où le broyage de l'acide amène une amélioration du rendement en nitramide.

5 - Si l'on fait le rapport $\frac{\text{NO}_2\text{NH}_2}{\text{SO}_4^{--}}$ dans la phase liquide, on constate que celui-ci diminue très rapidement d'une part avec le temps de contact et d'autre part, avec la concentration en SO_4^{--} (fig.5 courbes A et B). La courbe tend rapidement vers une valeur approximativement constante de ce rapport.

D'autres essais, non reportés dans ce mémoire, nous ont montré que cette valeur limite pouvait varier, l'allure générale des courbes se conservant. Ces expériences ne comportant pas de contrôle du titre initial de l'acide fumant ne permettent pas de comparaison valable.

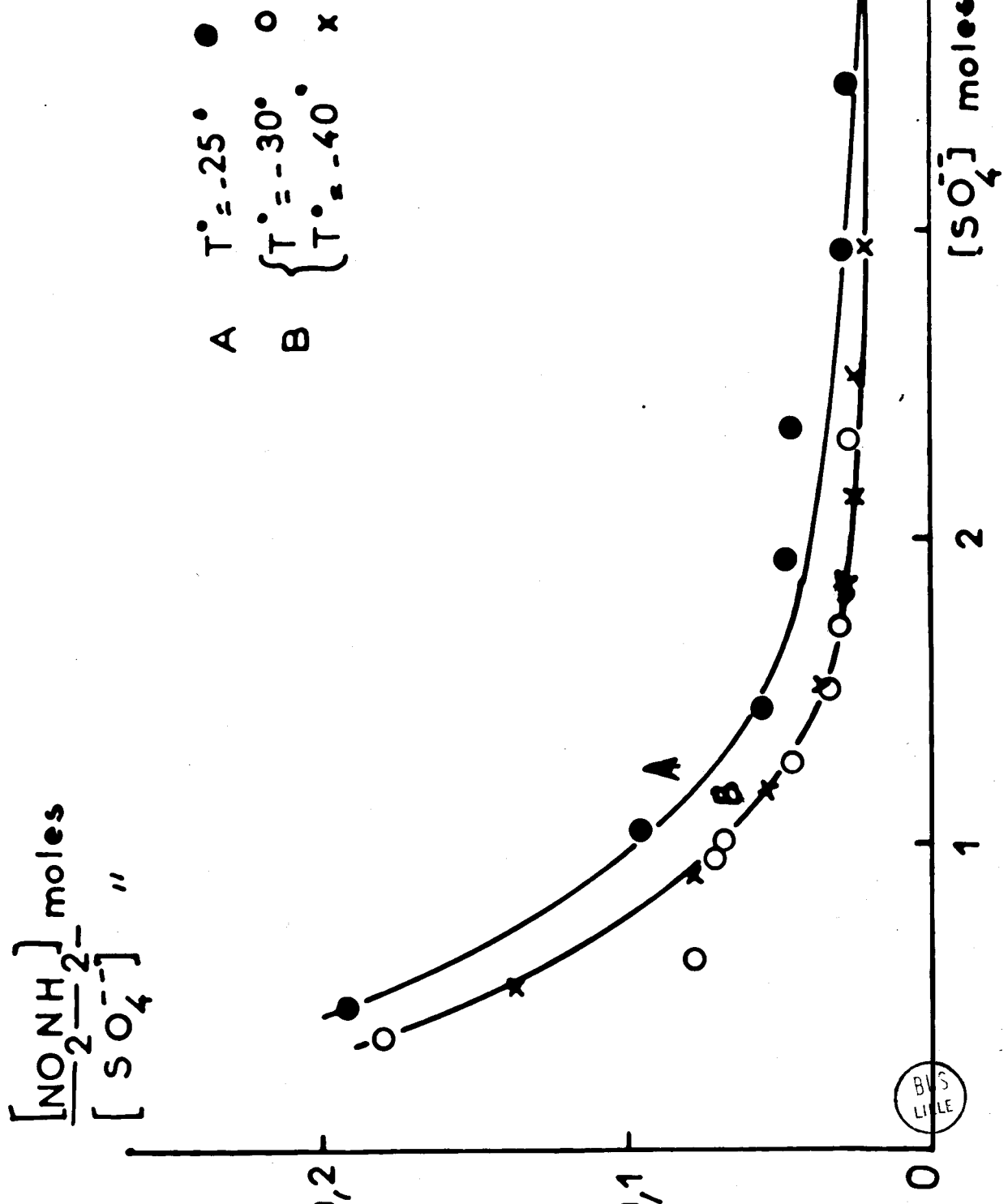
Ce n'est qu'après coup, que nous nous sommes aperçus de l'importance du titre initial en constatant que l'acide nitrique 100 % réagit violemment dès - 45° et que l'acide à 65 % du commerce ne réagit plus même à température ordinaire. Il nous paraît certain que la vitesse de (2) est gouvernée essentiellement par NO_2^+ . En effet, dans l'acide nitrique anhydride, on admet la dissociation :



dissociation qui diminue rapidement par dilution.

Ceci nous a d'ailleurs permis d'imaginer une méthode de dosage relatif de cet ion, actuellement en cours d'étude.

Fig. 5



Le fait que la courbe $\frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{SO}_4^{--}]} = f [\text{SO}_4^{--}]$ se relève rapidement pour les faibles teneurs en sulfate, nous permet d'affirmer que (2) est l'étape initiale, que N_2O se fait bien suivant (3) et qu'une méthode préparative éventuelle devra s'attacher à éliminer l'acide sulfurique produit en (2). Par ailleurs, puisqu'on tend rapidement vers une stabilisation du rapport $\frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{SO}_4^{--}]}$ lorsque les réactions (2) et (3) se développent, donc que la quantité d'eau augmente, un mécanisme de déshydratation de NO_2NH_2 par H_2SO_4 nous paraît plus que probable. On peut d'ailleurs également l'imaginer pour N_2O_5 (voir p.18)*.

* Les quantités de nitramide dosée étant très faibles, l'erreur relative peut être importante. Pour cette raison nous avons renoncé à chercher une interprétation concernant la faible divergence entre les courbes A et B de la fig.5. A : $T^\circ = -25^\circ$, B : $T^\circ = -30^\circ$ et -40° .

Chapitre II

REACTION DE L'ACIDE NITRIQUE FUMANT SUR L'ACIDE AMIDOSULFONIQUE EN PRESENCE DE NITRATE DE SODIUM

I . - GENERALITES.

Les conclusions précédentes nous ayant montré l'influence prépondérante de l'acide sulfurique sur la décomposition de la nitramide, nous avons cherché à l'éliminer du milieu réactionnel. L'addition de nitrate de sodium nous semblait tout indiquée.

Le résultat a été conforme à nos espoirs, car d'une part on retrouve une fraction importante de SO_4^{--} dans le précipité, ce qui indique que le sulfate acide est peu soluble dans le milieu, de l'autre la décomposition de la nitramide est nettement ralentie. Ceci nous a d'ailleurs permis d'opérer à des températures plus élevées que précédemment et d'obtenir des rendements avoisinant ou dépassant 20 % par rapport à l'acide amidosulfonique de départ.

Un inconvénient de ce nouveau mode opératoire, c'est que le dosage de sulfate dans la phase liquide ne nous permet plus de mesurer la vitesse de formation de la nitramide. En effet, comme la composition du milieu change, en particulier la teneur en eau, le sulfate dissous varie en fonction de cette teneur et les résultats représentent simplement la solubilité du sulfate acide, dans un milieu de composition variable.

Nous n'avons donc reporté que la concentration de la nitramide en fonction du temps et le rendement maximum pour chaque essai.

Tableau III

Conditions initiales					Mesures		
HSO_3NH_2 g. Moles	NaNO_3 g. Moles	$\frac{\text{NaNO}_3}{\text{HSO}_3\text{NH}_2}$ Moles	temps minutes	NO_2NH_2 Moles 10^{-2} /20 cc.	rendement max.		
(1) 10	10,3	5 5,88	0,57	Réaction violente après 5' d'agitation. Degagement gazeux, pas de nitramide.			
(2)	7 7,22	5 5,88	0,81	5	0,573	16,4 %	
				10	0,904		
				15	1,015		
				<u>25</u>	<u>1,185</u>		
				40	0,745		
				50	0,69		
(3)	7 7,22	10 11,76	1,63	80	0,345	16,4 %	
				5	0,48		
				15	1,07		
				25	1,15		
				<u>35</u>	<u>1,18</u>		
				55	1,15		
(4)	5 5,15	5 5,88	1,14	85	0,90	17,1 %	
				105	0,75		
				5	0,61		
				10	0,72		
				<u>15</u>	<u>0,88</u>		
				25	0,84		
(5)	5 5,15	10 11,76 broyé	2,28	45	0,72	19,5 %	
				95	0,28		
				125	0,14		
				6	0,61		
				<u>16</u>	<u>1,01</u>		
				26	1,01		
(6)	5 5,15	10 11,76 broyé	2,28	36	1,01	23 %	
				5	0,50		
				45	1,14		
				<u>65</u>	<u>1,18</u>		
				96	1,01		

Le mode opératoire est simple. On utilise un volume connu d'acide fumant nettement en excès par rapport à l'acide amidosulfonique. HNO_3 est refroidi vers -45° , additionné de NaNO_3 et agité une quinzaine de minutes. On additionne ensuite une quantité pesée d'acide amidosulfonique par petites fractions pour éviter tout échauffement local. On agite encore une dizaine de minutes et on passe rapidement à la température d'expérience. Les prélèvements sont faits comme précédemment.

II . - RESULTATS.

Les essais ont été faits à 0° avec des proportions variables de réactifs. Une expérience a été effectuée à -10° .

A) Essai à 0° .

Tous ont été effectués avec 20 cc d'acide nitrique fumant. Les valeurs correspondant à ces résultats figurent dans le tableau III et sont reportées sur les figures 6 (courbes I_A et II_A) et 7, (I_B , II_B et III_B). Ces courbes suggèrent les remarques suivantes :

1 - La quantité de nitramide en solution, lors des premières mesures (5' - 10') dépend peu de la proportion des réactifs. Elle augmente avec la quantité d'acide amidosulfonique et surtout elle est importante par rapport aux quantités dosées dans les essais précédents.

2 - Le rendement en nitramide par rapport à l'acide amidosulfonique de départ passe par un maximum d'autant plus proche du temps 0 que le rapport $\frac{\text{NaNO}_3}{\text{HSO}_3\text{NH}_2}$ est plus faible, ce que l'on peut interpréter en disant que la décomposition s'accélère dès que l'acide sulfurique libre apparaît.

3 - Une fois ce maximum atteint, la vitesse de décomposition de la nitramide est d'autant plus forte que ce rapport est plus faible (fig.6 - courbes I_B et II_A).

4 - Lorsque ce rapport atteint ou dépasse la valeur 1, la vitesse de décomposition est approximativement constante (fig.6 II_A et fig.7 I_B).

5 - Le rendement maximum, compris entre 16 et 20 % (essais 2 à 5) ne varie pas sensiblement avec la proportion des réactifs. Cependant la présence de quantités importantes de nitrate étale le maximum dans le temps. (fig.7 - II_B et III_B).

6 - Enfin le broyage préalable de l'acide amidosulfonique augmente légèrement le rendement maximum de l'opération qui atteint 23 % dans l'essai 6 (fig.7 courbe III_B). Parmi toutes celles envisagées ces conditions sont les plus favorables pour une méthode de préparation.

Nous avons effectivement obtenu de la nitramide cristallisée par extraction à l'éther et précipitation à l'isopentane après l'essai (6). La quantité recueillie était faible - de l'ordre de 0,2 à 0,3 g. - mais l'extraction a eu lieu alors qu'on se trouvait sur la partie descendante de la courbe et après un stockage de 24 heures à - 78°.

Il nous paraît possible de baser une méthode préparative intéressante sur ces données en faisant l'extraction au moment où le maximum est atteint, après avoir neutralisé l'excès d'acide par un carbonate insoluble.

B) Essai à - 10°

Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

L'allure de la courbe III_A (fig.6) correspondante montre que le maximum est déplacé vers les temps croissants, que la décomposition est moins rapide et que le rendement maximum est légèrement amélioré.

L'intérêt d'une opération en dessous de 0° se trouve donc limité par le fait que le maximum apparaît plus tard et que le gain au point de vue rendement est faible.

Fig. 6

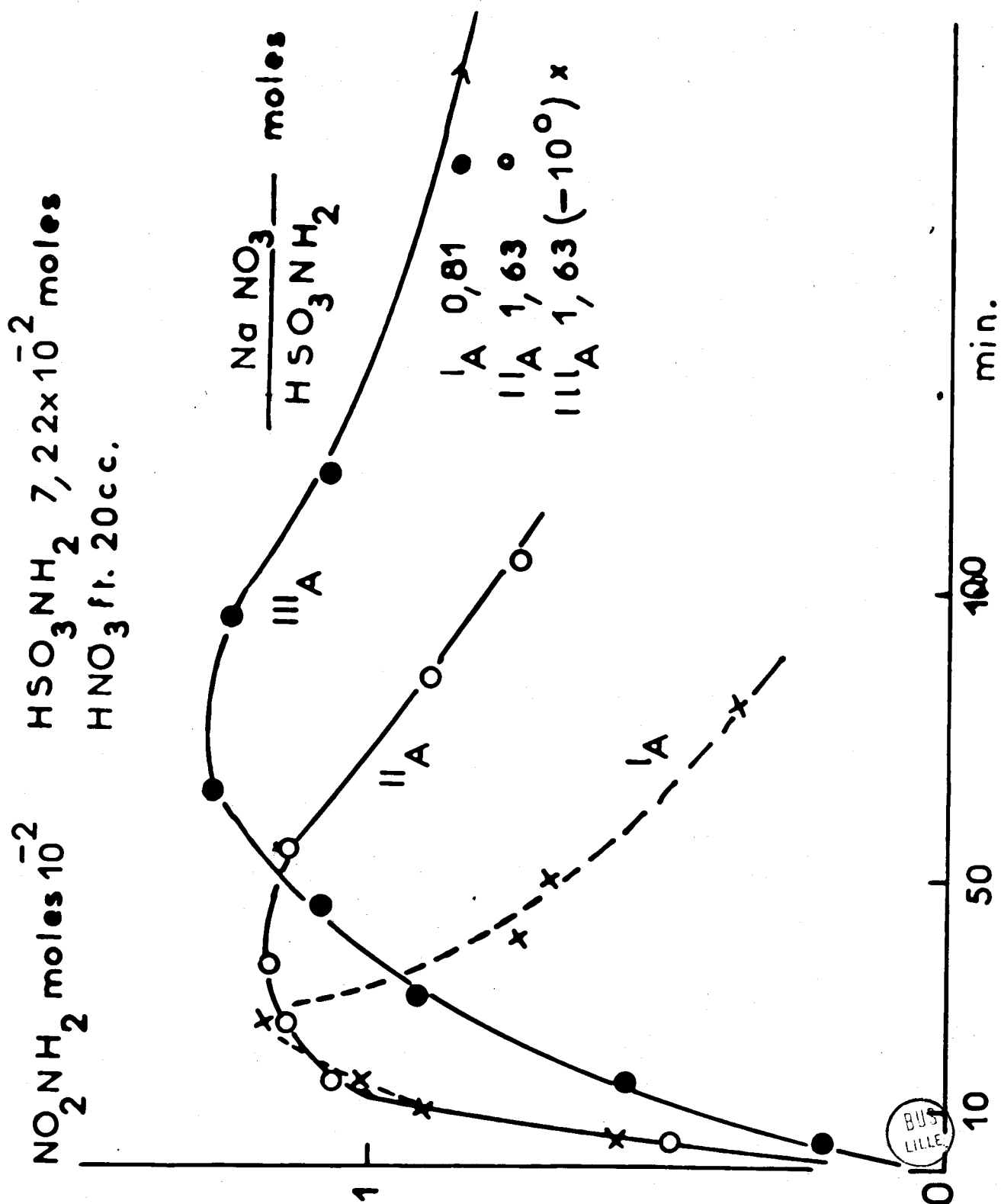




Fig. 7

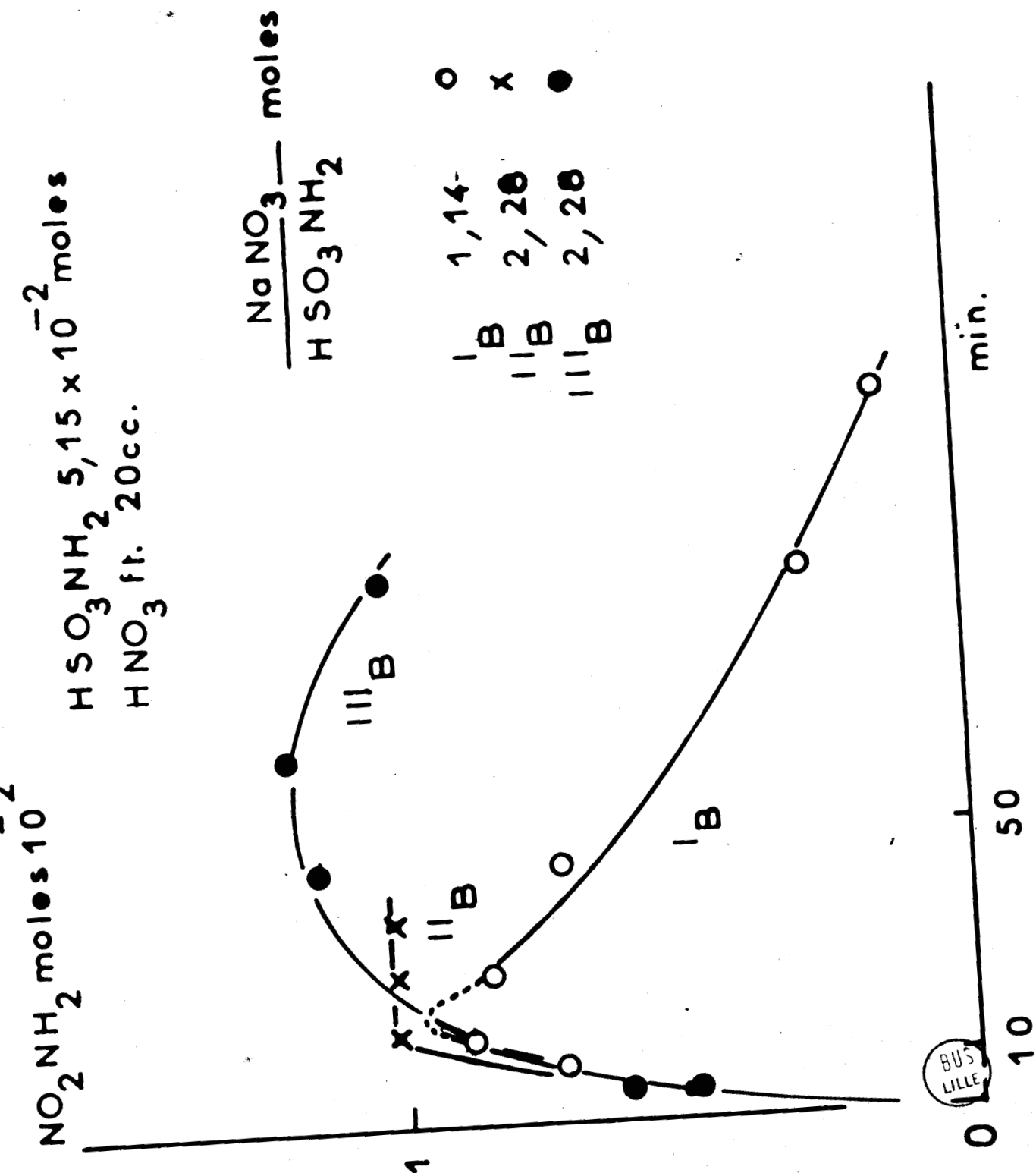


Tableau IV

Conditions initiales			Résultats		
HSO_3NH_2 g. Moles 10^{-2}	NaNO_3 g. Moles 10^{-2}	$\frac{\text{NaNO}_3}{\text{HSO}_3\text{NH}_2}$ Moles	Temps minutes	NO_2NH_2 10^{-2}M. /20cc	Rendement max.
7 7,22	10 11,76	1,63	5 15 30 45 <u>65</u> 95 120 230	0,21 0,55 0,92 1,09 <u>1,28</u> 1,25 1,08 0,75	17,7 %

Deux essais faits avec les mêmes proportions de réactifs que ci-dessus mais avec 20 cc d'acide nitrique 100 % montrent que la réaction est violente, qu'elle se fait au moment du mélange, aussi bien à - 10° qu'à - 45° et que le rendement en mitramide est nul. Ils montrent une fois de plus que la violence de la réaction augmente très fortement lorsque la teneur en eau de l'acide passe de 3 à 0 % et confirme l'influence de NO_2^+ qu'on ne trouve qu'en milieu nitrique très concentré.

Chapitre III

REACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'AMIDOSULFONATE DE SODIUM

DANS CHCl_3

I . - GENERALITES.

Nous avons vu précédemment que l'acide sulfurique et un milieu nitrique concentré favorisent la décomposition de la nitramide.

Dans tous les essais effectués, la quantité d'acide nitrique fumant était en net excès par rapport à l'acide amidosulfonique, tout simplement pour permettre une bonne homogénéisation. Il nous a paru intéressant d'utiliser un mélange de proportion stoechiométrique pour pouvoir éviter l'excès d'acide nitrique. Dans ce cas l'emploi d'un solvant est indispensable. La dilution par l'eau est à proscrire, comme nous l'avons vu. Nous avons donc choisi le chloroforme qui à l'intérêt d'avoir un point de fusion bas ($- 63^{\circ}5$) et de ne pas dissoudre la nitramide.

De plus, l'utilisation d' amidosulfonate de sodium élimine un deuxième facteur de décomposition, H_2SO_4 .

La réaction théorique est :



II . - MODE OPERATOIRE.

Les produits de départ sont l'acide nitrique pur préparé par rectification de l'acide nitrique à 95 - 97 % avec N_2O_5 (on élimine préalablement les vapeurs nitreuses de l'acide fumant).

L'amidosulfonate de Na est préparé à partir de l'acide aminosulfonique pour analyse par double décomposition avec CO_3Na_2 , le chloroforme est séché sur P_2O_5 .

Le mélange CHCl_3 , NaSO_3NH_2 est agité à la température de la réaction (-50°) sous courant d'azote sec. Lorsque l'équilibre est réalisé, on ajoute lentement un volume connu d'acide nitrique 100 % refroidi à -40° . Le mélange est agité pendant un certain temps à -50° puis le solide est séparé par filtration sous courant d'azote sec à basse température, dans l'appareil de la fig.3. Le solide est imbibé de chloroforme, on le sèche sur une fritte par passage d'azote sec jusqu'à poids constant et on effectue sur le solide sec une analyse quantitative et une analyse thermogravimétrique. Sur le liquide une série d'extractions à l'eau nous permet de doser l'acide nitrique non transformé.

III . - RESULTATS DE RAPPORTANT A DES MELANGES STOECHIMETRIQUES.

A) Résultats.

Dès le début il se forme une masse qui semble visqueuse et qui se fixe sur les parois et le fond du tube. D'où une homogénéisation difficile. En fin d'essai il reste de l'acide nitrique dans le chloroforme (10 - 20 % de la quantité initiale suivant les essais) et cette fraction ne dépend que peu du temps de contact. Ces deux faits montrent que la réaction qui se produit est stoppée ou fortement ralentie au bout d'un temps assez court et qu'il se forme une couche protectrice. Le dosage de la phase solide en fin d'essai, phase difficile à filtrer puisqu'elle adhère fortement au fond du tube, met nettement en évidence plusieurs faits importants :

- La quantité d'ion sulfate est faible, celle de l'ion nitrate élevée.

- Cet ion nitrate ne s'élimine pas par chauffage modéré dans un domaine de température où l'acide nitrique s'élimine normalement.

- La teneur en H^+ est élevée, ceci nous oblige donc à supposer que l'acidité est due à l'acide amidosulfonique si l'on déduit $NaHSO_4$ formé suivant (1). Nous avons donc calculé NO_3^- en $NaNO_3$, attribué l'acidité restante à l'acide amidosulfonique après déduction de celle de $NaHSO_4$. Le bilan pondéral de cette opération est très satisfaisant. Il montre que la quantité d'acide amidosulfonique est équivalente en moles à la quantité de nitrate formé. Ce résultat sera confirmé par la thermolyse du produit de réaction, et les clichés de R.X.

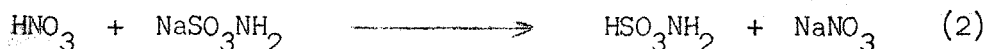
Voici à titre d'exemple, trois dosages effectués sur les solides résiduels correspondant aux proportions initiales suivantes : $7,47 \times 10^{-2}$ Moles $NaSO_3NH_2$ + $7,3 \times 10^{-2}$ Moles HNO_3 dans 50 cm^3 $CHCl_3$ à -50° pour des temps de contact de 30', 120' et un temps $> 120'$ non mesuré. Le dosage est effectué sur le produit sec après élimination de la phase $CHCl_3$ à température ordinaire. (Tableau V).

B) Interprétation.

Remarquons d'abord - les masses de prélèvements étant sensiblement identiques - que le temps n'influe pas, ou très peu, sur la formation de nitrate et d'acide amidosulfonique et que le sulfate formé, de même que la nitramide augmentent légèrement avec le temps.

Par ailleurs on voit que le rendement en nitramide par rapport au sulfate formé est élevé, compris entre 40 et 70 %. Mais le rendement global par rapport à l'amidosulfonate de départ reste faible, de l'ordre de 2 à 7 %.

Ceci est dû à l'intervention prépondérante de la réaction :



attestée par les résultats analytiques, et vérifiée paragraphe C.

Tableau V

HNO ₃ : 7,3.10 ⁻² Moles		NaSO ₃ NH ₂ : 7,47.10 ⁻² Moles			
(1)		(2)		(3)	
T° = - 50° Temps de contact 30'		T° = -50° Temps de contact 120'		T° = -50° Temps de contact 120'	
Moles 10 ⁻³ g.		Moles 10 ⁻³ g.		Moles 10 ⁻³ g.	
Masse dosée	2,145	2,322		2,240	
Na ⁺		14,2			
NO ₃ ⁻	8,9	9,7		8,16	
H ⁺	9,05	10,82		10,72	
SO ₄ ⁼	0,29	0,92		2,56	
SO ₃ NH ₂ ⁻	13,38	13,36		11,48*	
NO ₂ NH ₂	0,15	0,635		0,98	
NH ₄ ⁺	0	0		0	
Na NO ₃	<u>8,9</u> 0,756	<u>9,7</u> 0,825		8,16	0,694
NaHSO ₄	0,29 0,0348	0,92 0,1105		2,56	0,307
HSO ₃ NH ₂	<u>8,76</u> 0,839	<u>9,9</u> 0,960		8,16	0,792
NaSO ₃ NH ₂	4,62 0,545	3,46 0,412		3,32	0,395
NO ₂ NH ₂	0,15 0,0093	0,635 0,0394		0,98	0,061
Σ	<u>2,184</u>	<u>2,347</u>			2,240
<u>NO₂NH₂</u>	0,011	0,044		0,070	
SO ₃ NH ₂ ⁻					
<u>NO₂NH₂</u>	0,515	0,69		0,382	
SO ₄ ⁼					

* Obtenu par différence.

La réaction (2) concurrence donc considérablement la réaction (1), et la formation d'acide amidosulfonique en (2) fait intervenir aussi :

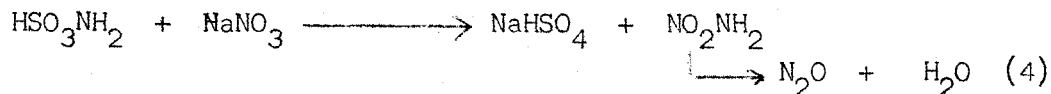


L'acide sulfurique formé réagissant sur NaNO_3 en donnant HSO_4Na . On ne peut pas dire à priori laquelle de (1) ou (3) est la plus importante.

C) Vérification de la réaction (2).

La vérification la plus simple est obtenue par le cliché de rayons X du solide après réaction. Il révèle sans ambiguïté les raies du nitrate de sodium et de l'acide amidosulfonique. (fig.8) - Sur la fig.8, nous avons pointé les raies attribuables à NaNO_3 -

Une autre preuve de la formation de ces deux produits est fournie par la thermolyse des résidus. En effet, une déflagration se produit par chauffage vers $140 - 150^\circ$. Or c'est dans ce domaine que débute la réaction:



étudiée en détail plus loin.

La perte de poids d'un échantillon de 2,332 g de solide correspondant au dosage n°2 (tableau V) est de 0,588 g, ce qui correspond, évalué en NO_2NH_2 à $9,5 \times 10^{-3}$ Moles. L'échantillon initial contient $9,7 \times 10^{-3}$ Moles NaNO_3 et $9,9 \times 10^{-3}$ Moles HSO_3NH_2 . La réaction est pratiquement quantitative.

A vrai dire, le schéma réactionnel est bien plus compliqué que ne l'indique (4) . Il sera détaillé par la suite. Ce qui caractérise cependant ce genre de réaction c'est que le bilan pondéral couvre avec une bonne approximation le schéma (4), à tel point que nous avons envisagé une réaction de ce type comme méthode de dosage approché des nitrates et amidosulfonates.

Au point de vue rendement la réaction globale n'est donc pas intéressante pour la préparation de la nitramide, bien que nos déductions soient parfaitement valables. Il est simplement regrettable que le pourcentage de réaction suivant (2) soit si élevé (de l'ordre de 60 à 70 %) et que 25 à 30 % d'amidosulfonate ne réagissant pas en raison de l'insolubilité de tous les produits à l'exception de HNO_3 . En contre-partie, c'est probablement en raison de l'insolubilité de la nitramide que le rendement des réactions (1) et (3) peut dépasser 50 %.

IV . - RESULTATS SE RAPPORTANT A DES MELANGES TELS QUE $\text{HNO}_3 = 2 \text{NaSO}_3\text{NH}_2$

A) Résultats.

Nous avons doublé la quantité d'acide nitrique. L'augmentation de cette concentration pouvait favoriser les réactions (1) et (3) au détriment de la réaction (2).

Les essais ont été conduits comme précédemment en 2 heures à -50° avec $7,47 \times 10^{-2}$ Moles NaSO_3NH_2 et $14,6 \times 10^{-2}$ Moles HNO_3 .

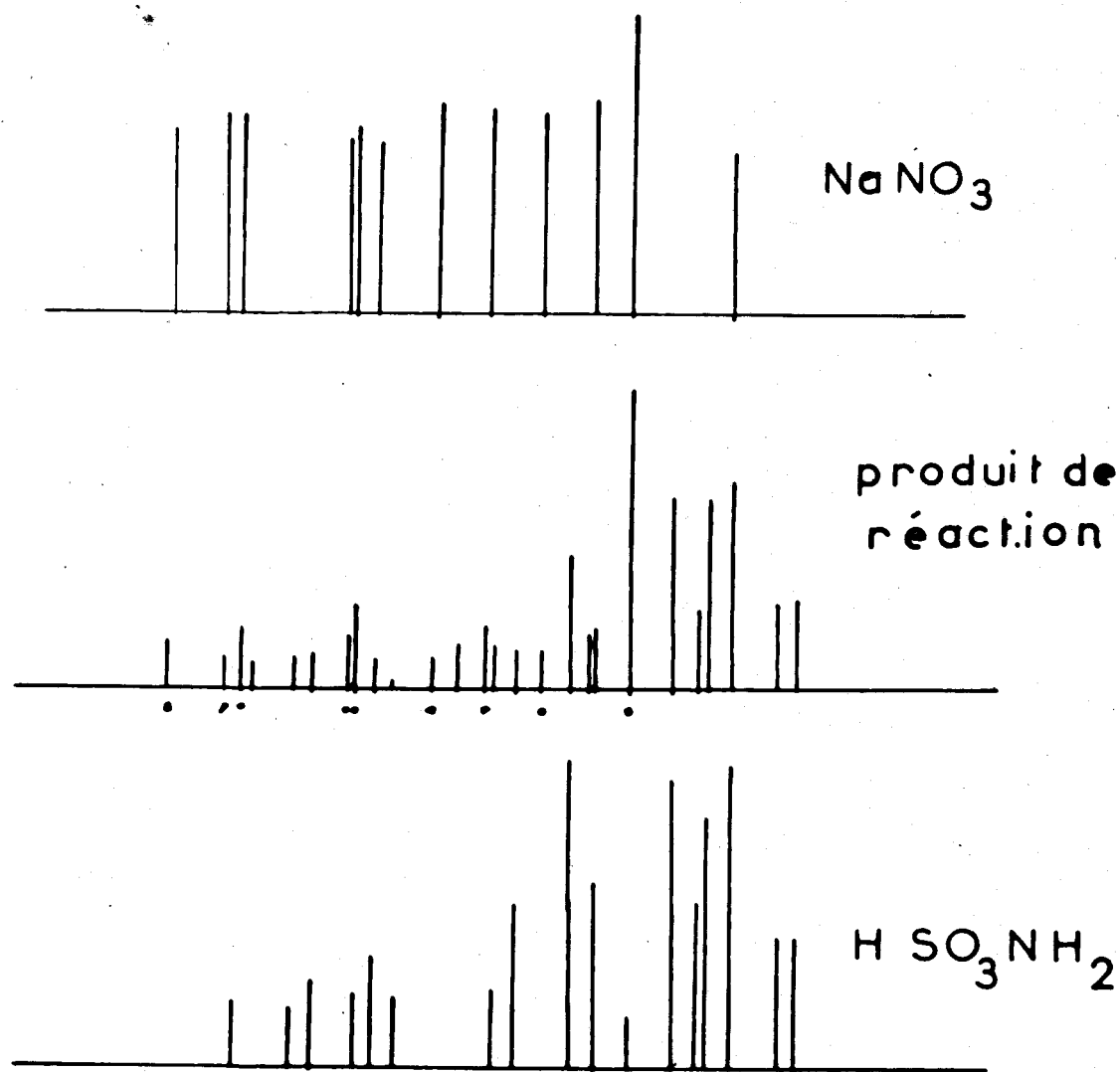
Le solide se colle aux parois, jaunit légèrement et prend l'aspect d'un mélange hétérogène visqueux.

Après filtration à -50° , la phase chloroforme ne contient que 12 % environ de l'acide initial. Le solide retient donc de l'acide nitrique. D'autre part, si on laisse ce solide se réchauffer en masse compacte après filtration, il se produit une déflagration violente dès en dessous de 0° avec production d'abondantes fumées blanches.

Le dosage de solide se fait donc ici par prélèvement à basse température et dissolution dans l'eau glacée sans élimination de chloroforme.

Pour mener correctement les calculs on se base sur le fait que la quantité d'ion H^+ totale se conserve.

Fig. 8



H^+ initial = $14,6 \cdot 10^{-2}$ Moles

H^+ phase chloroformique : $1,84 \cdot 10^{-2}$ ions

H^+ dans le solide re-

cueilli après filtration $12,4 \cdot 10^{-2}$ ions pour une masse recueillie de 16,6 g.

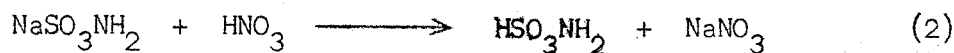
$$\sum = 14,24 \cdot 10^{-2} \text{ ions } H^+$$

$$H^+ \text{ initial} - H^+ \text{ dosé} = 0,36 \cdot 10^{-2} \text{ ions}$$

La différence entre H^+ initial et H^+ dosé permet de rajuster toutes les valeurs à la masse totale de précipité, ce qui donne :

Dosage dans 16,6 g de solide re- cueilli.	NO_3^-	$9,65 \times 10^{-2}$	Ajusté à 17,09g.	NO_3^-	$9,91 \times 10^{-2}$
	SO_4^{2-}	$2,7 \times 10^{-2}$		SO_4^{2-}	$2,78 \times 10^{-2}$
	H^+	$12,4 \times 10^{-2}$		H^+	$12,76 \times 10^{-2}$
	NO_2NH_2	$1,28 \times 10^{-2}$		NO_2NH_2	$1,28 \times 10^{-2}$
	$SO_3NH_2^-$	$4,5 \times 10^{-2}$		$SO_3NH_2^-$	$4,63 \times 10^{-2}$

Les ions H^+ doivent être attribués à $NaHSO_4$, HSO_3NH_2 et HNO_3 fixés sur le précipité. Na^+ qui n'appartient pas à $NaHSO_4$ est attribué quantitativement à $NaNO_3$. $NH_2SO_3^-$ est évalué quantitativement en HSO_3NH_2 en raison de la réaction :



Ceci nous donne le bilan suivant :

H^+ initial 10^{-2} Moles	H^+ dosé 10^{-2} Moles
14,6	phase solide
	HSO_4Na 2,78
	HSO_3NH_2 4,63
	phase chloro- formique HNO_3 1,84
	$\sum H^+$ = 9,25

$$H^+ \text{ résiduel : } 14,6 - 9,25 = 5,35 \cdot 10^{-2} \text{ Moles}$$

Na initial :	$7,47.10^{-2}$ Moles
Na à l'état de HSO_4Na :	$2,78.10^{-2}$ Moles
Na à l'état de NaNO_3 :	$4,69.10^{-2}$ Moles
NO_3^- total :	$9,91.10^{-2}$ Moles
NO_3^- résiduel : $9,91 - 4,69$ =	$5,22.10^{-2}$ Moles

Dans la phase solide il subsiste donc : $5,3.10^{-2}$ Moles HNO_3 .

D'où la répartition :

HSO_4Na	$2,78.10^{-2}$ Moles	$\frac{\text{NO}_2\text{NH}_2}{\text{SO}_3\text{NH}_2^-} = 0,171$
NaNO_3	$4,69.10^{-2}$ Moles	
HSO_3NH_2	$4,63.10^{-2}$ Moles	
HNO_3	$5,3 \cdot 10^{-2}$ Moles	$\frac{\text{NO}_2\text{NH}_2}{\text{SO}_4^{--}} = 0,46$
NO_2NH_2	$1,28.10^{-2}$ Moles	

HNO_3 resté libre : $5,3 + 1,84 = 7,14.10^{-2}$ Moles.

B) Vérification de la présence d'acide nitrique libre.

Elle est faite de deux manières différentes.

- Un prélèvement très faible de résidu (200 mg) finement divisé ne déflagre pas, lorsqu'on l'amène à température ordinaire. On le pèse à 0° et on enregistre la perte de poids à température ordinaire. La courbe perte de poids en fonction du temps est constituée de 2 tronçons à peu près rectilignes séparés par un coude net. La première partie à pente forte est due au départ de CHCl_3 , qu'une extrapolation au temps $t = 0$ permet d'ailleurs de doser. La deuxième est plus faible et correspond au départ de HNO_3 qu'on peut accélérer en chauffant vers 50° , jusqu'à constance de poids. Un échantillon de 200 mg perd dans cette deuxième étape 45,4 mg soit pour 17,09 g $3,88 \text{ g} \approx 6,16.10^{-2} \text{ M}$. ce qui est en bon accord - compte tenu de la précision de mesure - avec le chiffre $5,3.10^{-2}$ trouvé.

- Par ailleurs, une extraction au chloroforme sur 1,4 g de solide donne $4,9 \times 10^{-3}$ Moles HNO_3 , ce qui donne, ramené - 17,09 g $5,95 \times 10^{-3}$ Moles. S'agit-il d'une adhérence de l'acide nitrique sur le solide ou d'un composé labile qui se formerait ? On ne peut le dire à priori. Compte tenu de l'existence de HNO_3 , KNO_3 , des remarques de Chedin (19) et de nos résultats d'analyse, nous avons essayé de préparer HNO_3 , NaNO_3 en agitant NaNO_3 pulvérisé dans l'acide nitrique fumant pendant 2 heures à -50° . La filtration à -50° suivie d'un lavage au chloroforme n'a donné que NaNO_3 .

L'existence de HSO_3NH_2 , HNO_3 possible aussi d'après nos résultats n'est pas vérifiable, mais elle nous paraît peu probable. La teneur en acide nitrique du précipité nous semble due plutôt au fait qu'une solution chloroformique contenant 14,6 moles pour 50 cc CHCl_3 se sépare en 2 phases liquides à -50° . La phase riche en acide doit avoir un fort pouvoir mouillant et adhérer au solide, ce qui explique l'aspect visqueux du dépôt et le fait qu'il colle aux parois.

Il est remarquable de constater que dans le bilan, NO_3^- ayant disparu soit, $14,6 \times 10^{-2} - (1,84 \cdot 10^{-2} + 9,91 \cdot 10^{-2}) = 2,85 \cdot 10^{-2}$ correspond à SO_4^{--} formé soit : $2,78 \cdot 10^{-2} \text{M}$.
Les réactions de formation de la nitramide se font donc bien suivant (1) et (3).

Aux erreurs d'expériences près on peut dire que la moitié de l'acide nitrique a réagi, donc la quantité stoechiométrique. Le rendement de nitramide par rapport au sulfate formé reste du même ordre que précédemment, par contre, le rendement par rapport à l'amidosulfonate de départ est plus fort. Cela est dû au fait que les réactions (1) et (2) interviennent ici pour 50 % environ.

Remarque : Réaction de l'acide nitrique en phase chloroformique sur l'acide amidosulfonique :

En vue de supprimer la réaction (2) nous avons utilisé, toutes choses égales, l'acide amidosulfonique. L'essai a été réalisé à -50° pendant 60 minutes avec des quantités stoechiométriques soit , $7,47 \times 10^{-2}$ HSO_3NH_2 , $7,3 \cdot 10^{-2}$ HNO_3 sous agitation.

Le solide se colore légèrement en jaune et colle aux parois. On filtre à -50° et on stocke le solide dans l'air liquide puis on effectue un prélèvement. Au réchauffage le solide se liquéfie en même temps qu'une violente réaction a lieu. Une autre fraction prélevée à -196° et dissoute immédiatement dans l'eau froide, ne révèle pas de nitramide. D'autre part, le solide lavé à basse température par CHCl_3 ne donne plus de réaction violente au réchauffement.

Dans le filtrat, immédiatement après l'expérience, on caractérise des gouttes huileuses d'acide sulfurique insolubles dans le chloroforme. Il semble - et la présence d'acide sulfurique du filtrat le prouve - que la réaction forme de la nitramide instable, même à -50° , en présence d'acide sulfurique qui peut adhérer au solide. Cela rejoint les remarques du chapitre I. En raison du rendement nul en nitramide la réaction n'a pas été étudiée en détail.

TROISIEME PARTIE

REACTION ENTRE AMIDOSULFONATES, ACIDE AMIDOSULFONIQUE,
ET NITRATES EN MILIEU FONDU

INTRODUCTION

Nous avons vu précédemment que l'acide nitrique réagissait avec l'acide amidosulfonique pour donner de l'acide sulfurique et de la nitramide, celle-ci se décomposant rapidement dans le milieu réactionnel. Il est probable que c'est l'ion NO_2^+ qui est responsable de cette formation.

Or cet ion NO_2^+ existe également dans les nitrates fondus. Il était dès lors intéressant d'étudier l'action de l'acide amidosulfonique ou d'un amidosulfonate sur un nitrate, surtout qu'aucun travail de même type ne semble être connu.

Le premier chapitre de cette troisième partie consiste en une étude thermogravimétrique de différents couples amidosulfonates nitrates avec analyse des phases solides en fin d'essai.

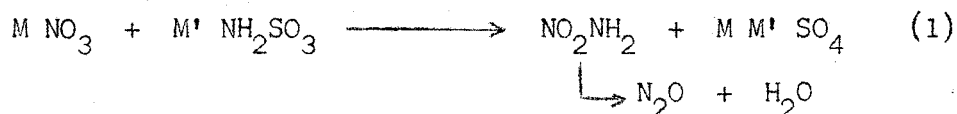
Dans le deuxième chapitre, nous étudions les phases volatiles et l'influence de la pression sur le déroulement des réactions.

Enfin dans le troisième chapitre nous nous efforçons d'établir le bilan total de la réaction $\text{HSO}_3\text{NH}_2 + \text{NaNO}_3$ effectuée sous pression réduite.

Chapitre I

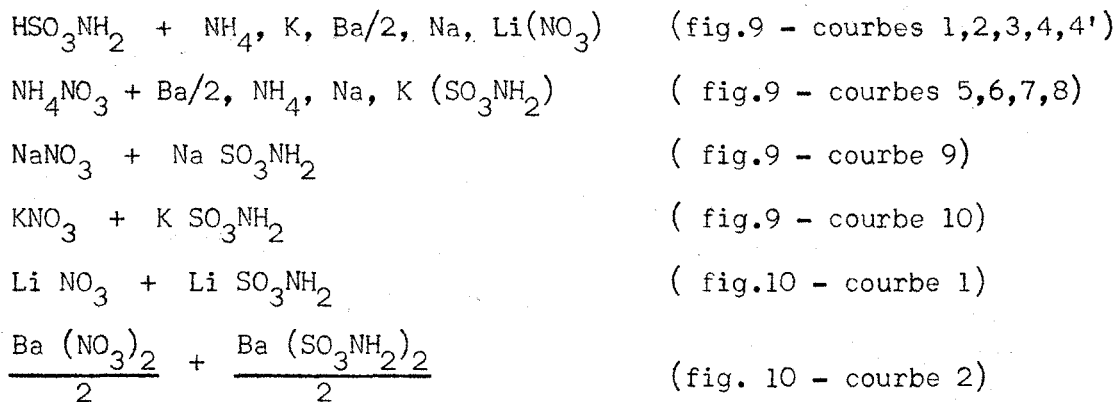
THERMOLYSE A PRESSION ATMOSPHERIQUE POUR DIVERS COUPLES
AMIDOSULFONATE-NITRATE

Tous nos essais ont été faits en mélangeant nitrates et amidosulfonates brovés en quantité stoechiométrique pour la réaction:



Pour faciliter la lecture des enregistrements, nous avons toujours opéré de façon à avoir 2×10^{-3} Moles NO_3^- et 2×10^{-3} Moles SO_3NH_2^- . Tous les essais sont effectués à la thermobalance A.D.A.M.E.L à enregistrement graphique, sous courant d'azote sec de 200 cc/min. Le programme de chauffe est de 150° par heure.

Nous avons envisagé les couples :



Tous les mélanges initiaux sont stables à froid. Les courbes thermogravimétriques présentent donc toutes un palier horizontal plus ou moins long.

Pour tous ces couples l'allure de la première réaction est la même. Elle s'amorce et prend très vite (en quelques degrés) l'allure d'une déflagration au point que le stylet ne suit pas la perte de poids même en vitesse rapide. Cette perte de poids, sauf dans les cas rares de projections importantes, est toujours voisine de 124 mg soit : $2 \times 10^{-3} \text{ M. NO}_2\text{NH}_2$ (ou $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$). A ce moment on observe un dégagement de fumées blanches comme lorsque la nitramide se décompose. Immédiatement après déflagration, le creuset est sorti du four, ceci pour éviter une décomposition ultérieure des produits de réaction.

Pour la courbe 10 (2) relative au couple Ba, la perte de poids est nettement inférieure à la perte théorique. Or, d'après Capestan (18), la décomposition de l'amidosulfonate de baryum en sulfate commence à 265° , on observe effectivement une perte de poids à cette température, puis la pente s'infléchit brusquement vers 322° tandis que se forment des fumées blanches. Dans ce cas, la fraction qui réagit suivant la réaction (1) est plus faible, puisqu'une partie d'amidosulfonate s'est déjà transformée en sulfate.

Pour la courbe fig.10 (1), relative au couple Li, on peut invoquer une légère hydratation des produits de départ, tous deux hygroscopiques, ce qui amène, d'après Capestan (18), une décomposition en sulfate dès 100° .

Dans ces deux cas, la réaction (1) a lieu, mais son bilan est affecté par une transformation partielle préalable de l'amidosulfonate en sulfate.

Pour tous les essais on dose des quantités importantes de sulfate dans le résidu solide, alors que le nitrate et l'amidosulfonate ne se retrouvent qu'en faible proportion, surtout si le mélange était homogène. Le tableau (VI) donne quelques résultats de dosage pour le couple NaNO_3 - NaSO_3NH_2 .

Fig . 9

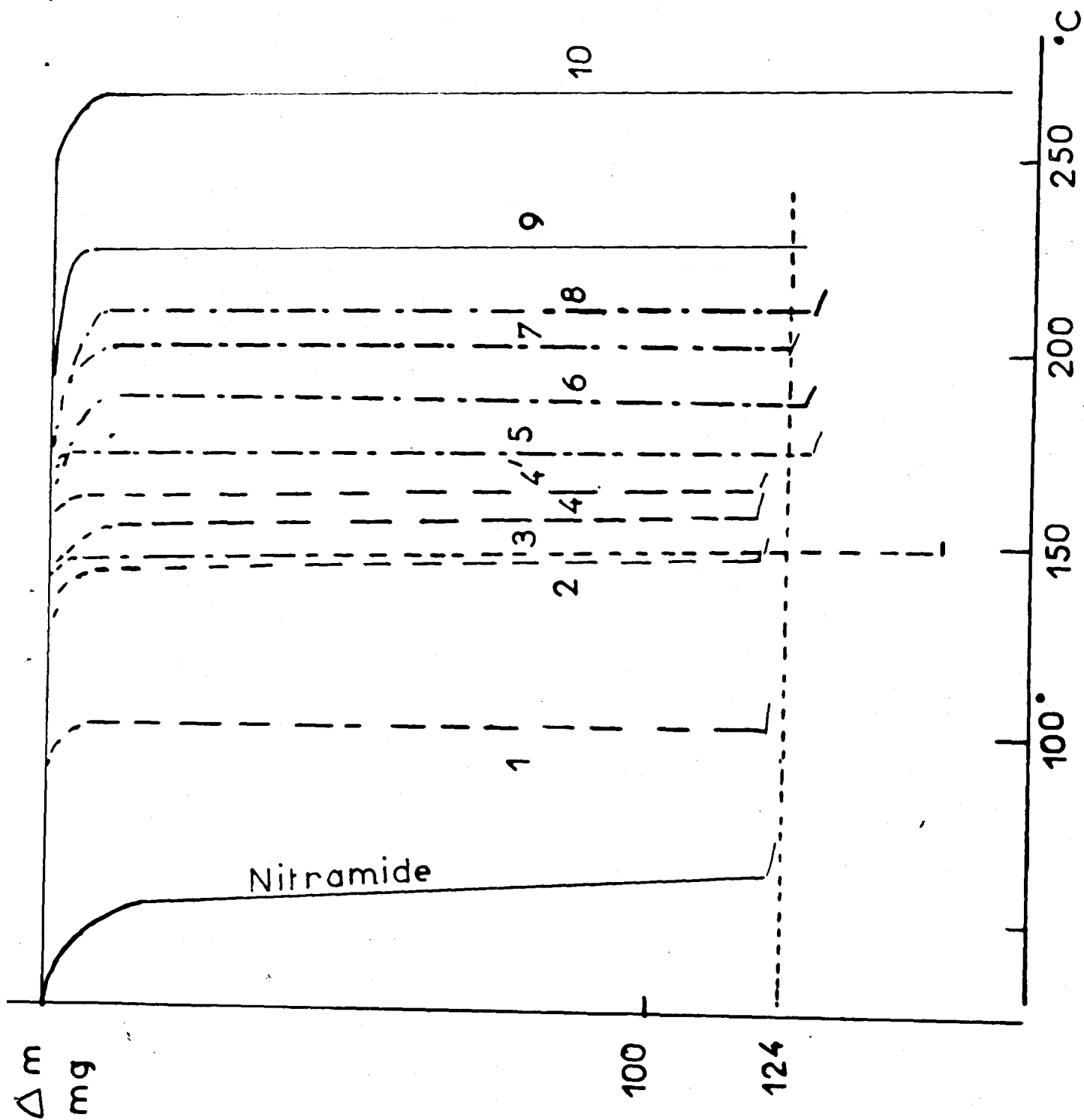
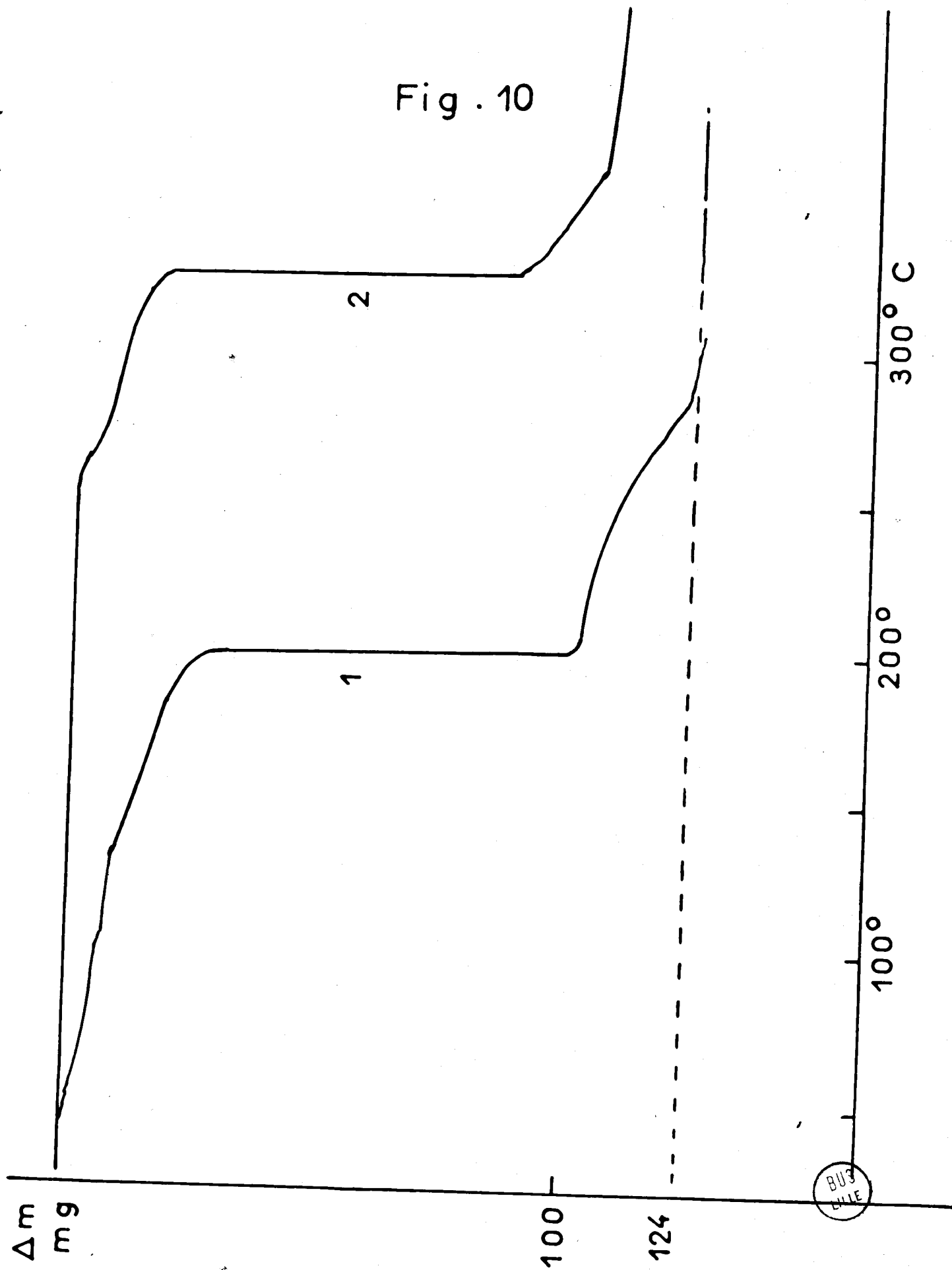


Fig . 10



Couple NaNO_3 - NaSO_3NH_2

Tableau VI

	NH_4^+	H^+	SO_4^{--}	NO_3^-	NaSO_3NH_2
NaNO_3 - NaSO_3NH_2					
$2 \cdot 10^{-3}\text{M.}$ $2 \cdot 10^{-3}\text{M.}$	0	0	1,75	0,25	0,05 mal
	0	0	1,8	0,2	0,2 homo-
	0	0	1,93	0,1	génisés.
	0	0	1,95	0,07	0,07

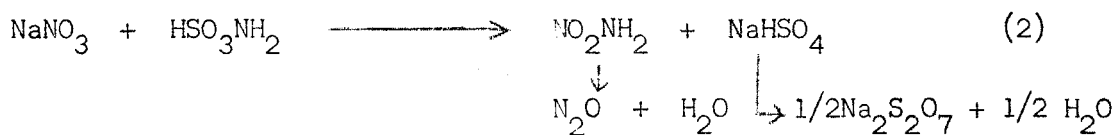
Les résultats analytiques ne présentent pas de complication, d'autant plus que le bilan pondéral sulfate + amidosulfonate + nitrate n'ayant pas réagi est très correct.

La formation de sulfate ne peut s'interpréter que par un départ d'une molécule d'eau et d'une molécule de protoxyde d'azote, avec formation transitoire probable de nitramide suivant (1).

Couple NaNO_3 - HSO_3NH_2

Ce qui présente par contre plus difficulté, donc d'intérêt, c'est l'interprétation des résultats lorsque le partenaire amidosulfonique est l'acide. Dans ce cas les quantités de nitrate et d'acide amidosulfonique dans le résidu sont toujours très faibles mais par contre la teneur en ion NH_4^+ n'est plus négligeable, ce qui oblige à envisager des réactions parasites donnant lieu à une perte de poids sensiblement équivalente.

Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur le couple $\text{NaNO}_3 + \text{HSO}_3\text{NH}_2$ qui d'après le schéma précédent devrait donner :



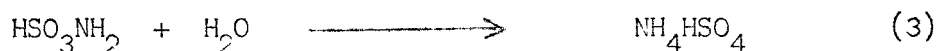
Voici (tableau VII) des exemples de dosages de la phase solide résiduelle.

Tableau VII

	NH_4^+	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	HSO_3NH_2
$\text{NaNO}_3 \quad 2.10^{-3}\text{M.}$	0,53	1,41	1,93	0,07	0,07
	0,60	1,43	2,01	0,01	0,01
$\text{HSO}_3\text{NH}_2 \quad 2.10^{-3}\text{M.}$	0,53	1,41	2,02	0,076	0,07
	0,64	1,34	1,91	0,1	0,1
	0,75	1,26	1,97	0,05	0,06

Il est remarquable de constater qu'aux erreurs d'expériences près, la somme $\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$ en moles est égale à SO_4^{2-} .

La présence d'ion ammonium s'explique simplement par la réaction d'hydrolyse :



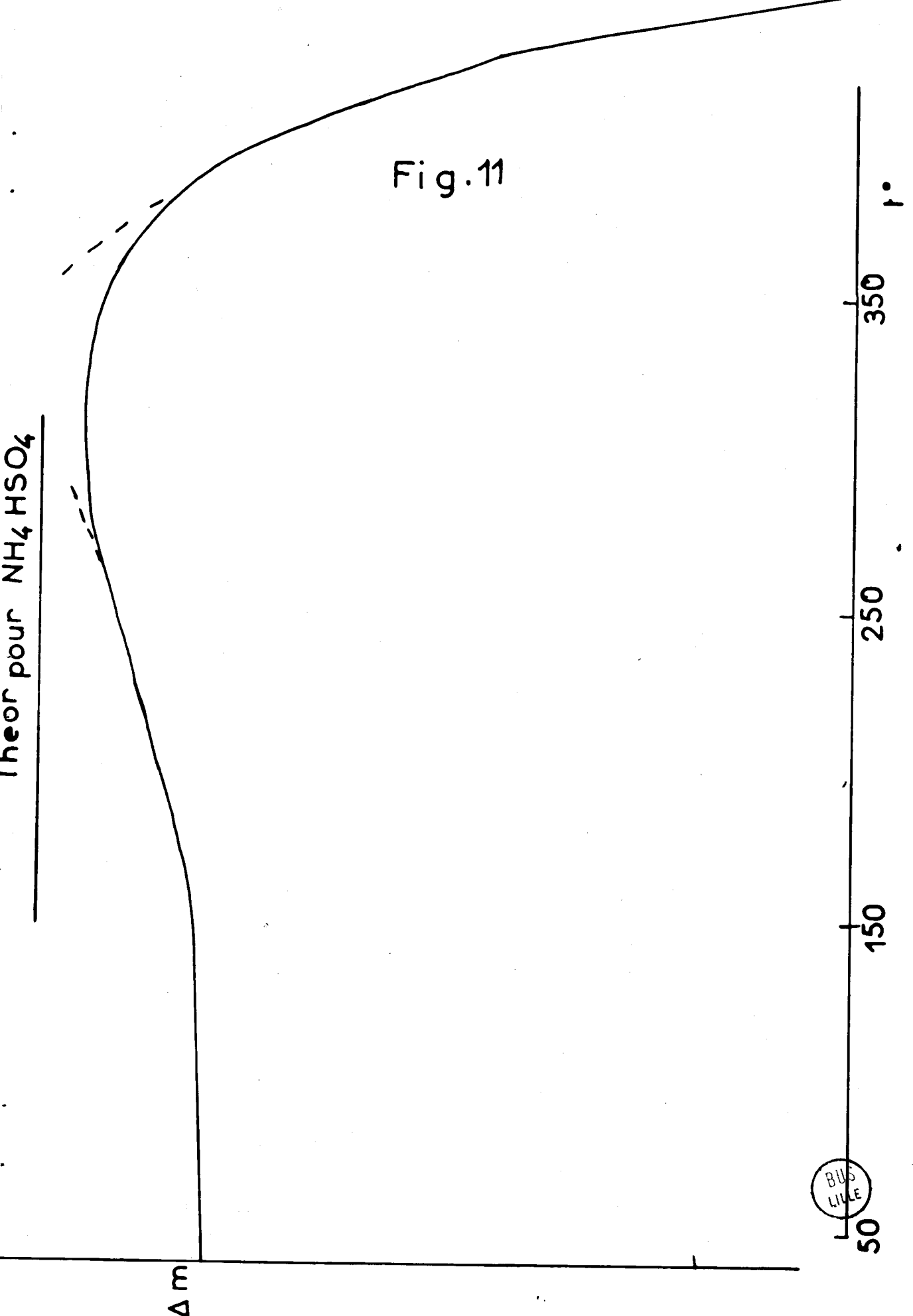
l'eau provenant de (2). Cette réaction se fait déjà en solution acide (18).

Vérification de la réaction (3).

Un échantillon d'acide amidosulfonique est soumis à une chauffe linéaire sous un courant d'azote saturé de vapeur d'eau à 20°. Dans ces conditions l'augmentation de poids devient très sensible dès 150°.

theor pour NH_4HSO_4

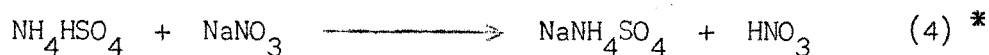
Fig.11



Elle est limitée par le début de décomposition du sulfate acide d'ammonium (fig.11). En opérant isothermiquement on tend asymptotiquement vers la valeur théorique (1 mole H_2O pour 1 mole HSO_3NH_2). Cette valeur est atteinte à 1 % près en 3 heures à 200° , dans les conditions de l'essai. Le résidu est NH_4HSO_4 . Or dans nos expériences l'eau se formant au sein de la masse, sa pression partielle est élevée et les températures atteintes en cours de déflagration dépassent certainement 150° même si le couple correspondant commence à réagir en dessous de cette température. Donc on peut admettre que cette hydrolyse est rapide (probablement même très rapide comme nous le verrons plus loin).

Cette seule réaction (3) n'explique pas le déficit en ions H^+ d'une part. D'autre part dans le résidu $SO_4^{=}$ en moles = $NH_4^+ + H^+$, le sel d'ammonium formé n'est pas NH_4HSO_4 , mais $NaNH_4SO_4$ si l'on veut respecter le bilan en sodium.

Ceci est dû en réalité à une réaction supplémentaire que nous avons vérifiée :



Vérification de la réaction (4).

Un mélange stoechiométrique de nitrate de sodium et de sulfate acide d'ammonium commence à réagir dès 100° à pression ordinaire en libérant des vapeurs acides à odeur nitrique.

* La notation $NaNH_4SO_4$ ne signifie pas forcément qu'il s'agit d'un sulfate double mais peut aussi s'interpréter comme $1/2Na_2SO_4 + 1/2(NH_4)_2SO_4$. Nous n'avons pas cherché à préciser ce point.

Pour vérifier la réaction (4), il était indispensable de recueillir la phase volatile.

Décomposition sous pression réduite :

Nous avons donc effectué une décomposition sous pression réduite dans l'appareil de la fig. 13 en trappant la phase volatile à -196° .

Dans ce cas, la réaction débute à une température légèrement supérieure vers 150° , température que nous n'avons pas dépassée.

La phase volatile est uniquement constituée d'acide nitrique. Ce résultat est assez surprenant. Il est cependant formel puisque le dosage de H^{+} coïncide exactement avec celui de NO_3^{-} fait par le nitron et que le bilan pondéral est exact à moins de 2 % près. Voici les résultats d'une expérience faite avec 6×10^{-3} Moles de $NaNO_3$ et 6×10^{-3} Moles de NH_4HSO_4 sous 10^{-1} mm.Hg.

Le mélange est chauffé à 150° pendant 1 heure sous 0,1 mm.Hg.

Perte de poids observée : 0,280 g				Perte de poids théorique : 0,380 g		
Résidu 0,920 g				Phase volatile : 0,280 g		
Moles 10^{-3}				Moles 10^{-3}		
NH_4^{+}	H^{+}	SO_4^{--}	NO_3^{-} (Dewarda)	NH_4^{+}	H^{+}	NO_3^{-} (Nitron)
5,97	1,57	6	1,75	0	4,34	4,36

On voit immédiatement que l'acidité du résidu, plus l'acidité de la phase volatile est aux erreurs d'expériences près 6×10^{-3} . Le chiffre du nitrate dans le résidu est un peu fort. Le dosage par la méthode Dewarda peut expliquer l'excès. En rajustant la valeur à 1,6 on obtient :

	NaNO_3	$1,6 \times 10^{-3} \text{ M.}$	soit 0,136 g
Résidu	NH_4HSO_4	$1,57 \times 10^{-3} \text{ M.}$	0,180 g
	NaNH_4SO_4	$4,40 \times 10^{-3} \text{ M.}$	<u>0,604 g</u>
			0,920 g

contre 0,920 g valeur expérimentale.

$4,4 \cdot 10^{-3}$ Moles de NH_4HSO_4 se sont donc transformées en donnant 4,4 moles de NaNH_4SO_4 et 4,36 moles de HNO_3 , conformément à la réaction (4). La perte de poids observée est de 0,280 g, contre une perte théorique de 0,380 g. Il semble que la réaction (4) n'ait pas été complète, mais il est probable aussi que la réaction



que l'on peut envisager aussi comme :



intervienne. Le nitrate d'ammonium étant stable à 150° , cela revient à **intervertir** Na et NH_4 dans le résidu. Le dosage seul ne permet pas de conclure à la réaction (5), pourtant en se basant sur la thermolyse à pression ordinaire, il est permis de l'invoquer.

Thermolyse à pression ordinaire :

Nous avons soumis un mélange de $2 \cdot 10^{-3}$ Moles NaNO_3 et $2 \cdot 10^{-3}$ Moles NH_4HSO_4 à une chauffe linéaire entre 20° et 260° . On observe la formation d'abondantes fumées blanches.

NaNO_3 $2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$	perte de poids observée : 144 mg
NH_4HSO_4 $2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$	perte de poids théorique suivant (4) : 126 mg
	Dosage résidu NaHSO_4 : $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$
	NaNH_4SO_4 : $0,96 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

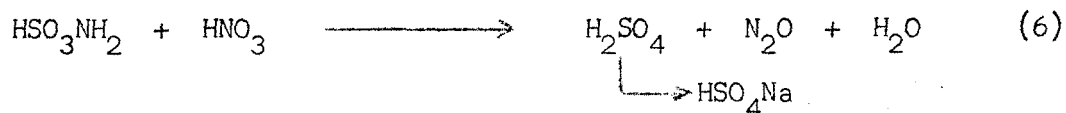
La perte de poids observée est supérieure à la perte de poids théorique. En faisant intervenir la réaction (5) dans laquelle le nitrate d'ammonium s'est décomposé en raison de la température atteinte, (300°), on calcul pour le résidu la composition suivante :



ce qui est conforme au résultat de l'analyse. La formation de fumées blanches (caractéristiques du mélange N_2O et H_2O) confirme en un certain sens ce résultat.

Il n'y a donc pas de doute que le sulfate acide d'ammonium et le nitrate de sodium réagissent suivant le schéma(4); il est probable que la réaction (5) (ou 5') intervient, particulièrement dans la thermolyse à pression ordinaire.

La réaction (4) produit de l'acide nitrique, nous devons donc ajouter :



que nous savons se produire dès - 40°.

Puisque le poids moléculaire de HNO_3 ne diffère que d'une unité de celle de $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ et que NaHSO_4 formé en (2) est susceptible de subir une perte d'eau partielle, la perte de poids totale aura tendance à se rapprocher inférieurement de la perte théorique, ce qui est le cas (fig.9, courbes 1...4'). L'analogie des courbes 1, 2, 4, 4' nous fait penser que le mécanisme est le même chaque fois que le partenaire amidosulfonique est l'acide.

Les amidosulfonates s'hydrolysent plus difficilement que l'acide. Ainsi un creuset avec NaSO_3NH_2 suspendu dans un four à 175° surmontant de l'eau à ébullition pendant 3 heures accuse une faible augmentation de

poids ne correspondant qu'à 15 % d'hydrolyse. D'autre part le produit d'hydrolyse ne contient pas d'hydrogène acide. Une réaction telle que (4) se trouve donc exclue. L'absence d'ions NH_4^+ dans le résidu indique aussi l'absence de réaction du type (5).

Le cas est nettement plus simple, ce qui permettra d'envisager la réaction (1) comme méthode de dorage dans le cas des amidosulfonates.

Chapitre II

THERMOLYSE AVEC RECUPERATION DE LA PHASE VOLATILE

- INFLUENCE DE LA PRESSION -

I . - APPAREIL.

Quelques essais ont été faits avec une thermobalance type Mac Bean avec ressort d'acier inoxydable et suiveur de spot. Cet appareil, analogue à celui décrit par Barret (20) a été mis au point et réalisé en 1959 par Devrainne et Heubel. Il est décrit dans le mémoire de Bodart (21) et a été utilisé depuis par d'autres chercheurs.

II . - DONNEES CINETIQUES.

La rapidité de réponse du **suiveur** de spot nous a permis de nous faire une idée sur la vitesse réelle de la réaction et de nous rendre compte que celle-ci était beaucoup plus rapide à pression ordinaire que sous pression réduite.

Voici quelques chiffres obtenus avec des mélanges équimolaires $\text{NaNO}_3 + \text{HSO}_3\text{NH}_2$ et $\text{KNO}_3 + \text{HSO}_3\text{NH}_2$.

Pression	$\text{NaNO}_3 - \text{HSO}_3\text{NH}_2$		Pression	$\text{KNO}_3 - \text{HSO}_3\text{NH}_2$	
	$2 \cdot 10^{-3} \text{M.}$ Perte	$2 \cdot 10^{-3} \text{M.}$ Temps		$2 \cdot 10^{-3} \text{M.}$ Perte	$2 \cdot 10^{-3} \text{M.}$ Temps
1 atm.	120 mg	1"	1 atm.	120 mg	1"
10^{-1}mm.Hg	65 mg	1'	10^{-2}mm.Hg	16 mg	1'

(voir fig.12).

On voit que sous pression ordinaire il s'agit d'une véritable déflagration alors que la vitesse a une valeur finie sous pression réduite. En même temps la température de réaction est un peu plus élevée quand on opère sous faible pression.

III : - PARTIE ANALYTIQUE.

A) Mode opératoire :

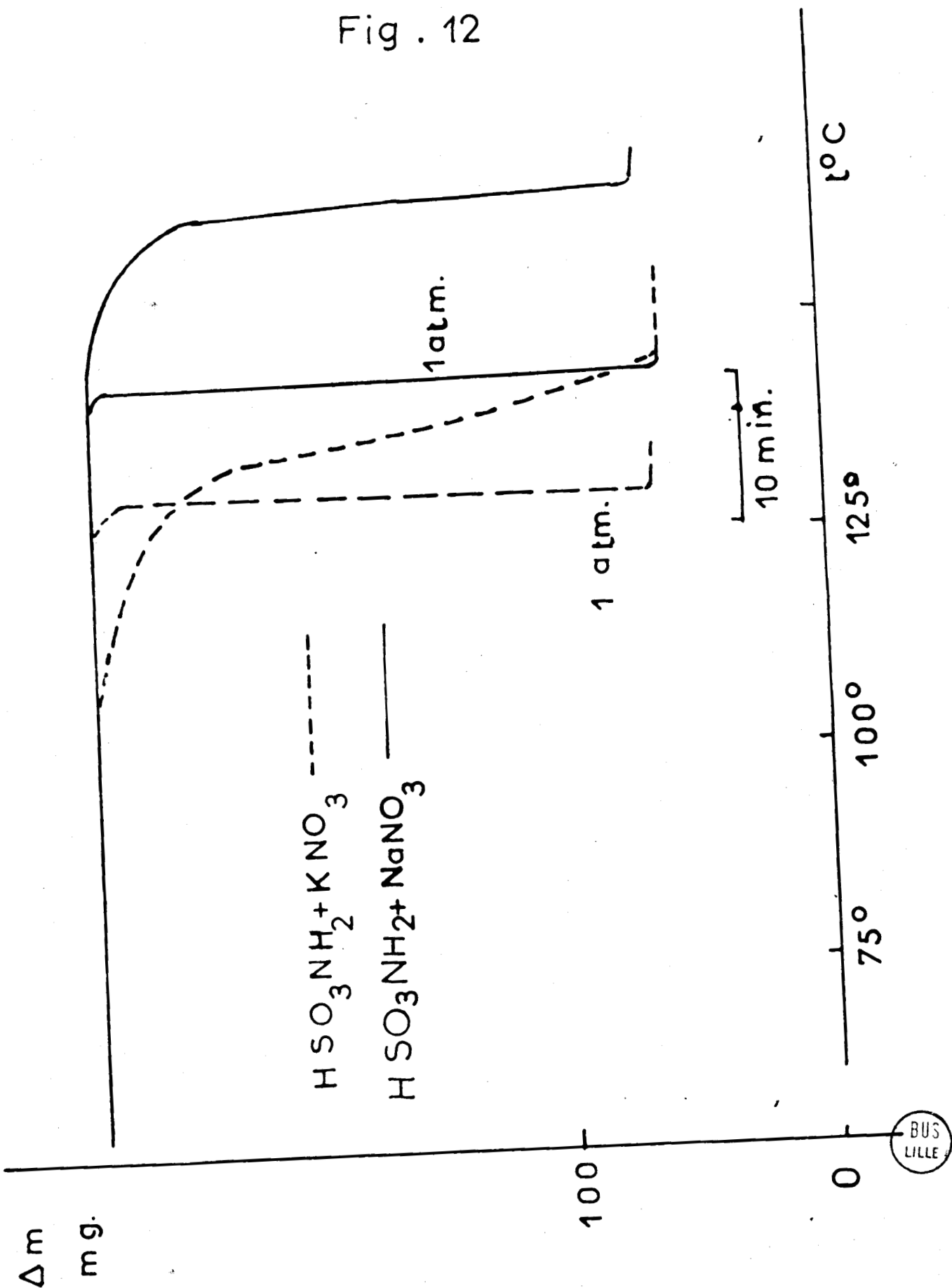
Dans ces essais nous nous sommes intéressés au résidu comme précédemment, mais aussi à la phase volatile qui est condensée à la sortie du four dans deux pièges tarés refroidis à -196° . Dans les expériences sous pression atmosphérique le gaz vecteur est l'azote pur et sec. Lorsque la réaction est terminée, on fait le vide dans l'installation et on chauffe les parties froides pour évacuer le plus possible l'eau vers les condenseurs. Cette opération, théoriquement aisée, est en réalité difficile et longue si on la veut quantitative même dans le cas d'un appareillage de dimensions réduites.

Le premier piège taré est ensuite ramené à température et pression ordinaire, (ce qui évidemment nous interdit le dosage de N_2O), et pesé.

On dose alors l'acide nitrique, puis l'eau par différence entre le poids recueilli et celui de HNO_3 . N_2O est déterminé par différence entre la perte de poids du creuset et la masse de produits volatils recueillis. Cette façon de procéder entraîne une marge d'erreur assez importante et nous considérons les résultats concernant la phase volatile comme semi-quantitatifs seulement, pour deux raisons bien précises :

1 - La prise d'essai, dont l'importance est conditionnée par le réglage de la thermobalance, est faible 2×10^{-3} Moles. De ce fait le maximum d'eau que l'on soit susceptible de recueillir est 3×10^{-3} Moles en se basant sur le nombre d'atomes d'hydrogène de HSO_3NH_2 . En raison de la faible masse moléculaire de l'eau, une erreur de pesée de quelques mg entraîne une erreur

Fig. 12



importante sur le résultat d'ensemble d'autant que l'on dose deux réactifs par différence.

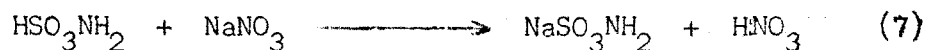
2 - Le montage de la thermobalance est assez important et, au moins dans les expériences sous vide une légère fuite peut entraîner de sérieuses erreurs en raison de la durée de l'expérience et de la faible masse d'eau recueillie.

Les résultats de dosages sont donnés dans le tableau VIII.

B) Interprétation des résultats.

Lorsqu'on opère sous pression réduite :

- 1 - Les quantités d'acide nitrique recueillies sont plus élevées.
- 2 - Les quantités d'eau et de N_2O , par contre, sont plus faibles.
- 3 - La teneur en NH_4^+ des résidus est un peu plus élevée.
- 4 - L'existence de quantités non négligeables d'ion amido-sulfonate dans le résidu et surtout dans l'équivalent de nitrate ne permet plus d'imaginer une réaction incomplète due à des hétérogénéités locales. Nous ne pouvons l'expliquer qu'en invoquant la réaction :



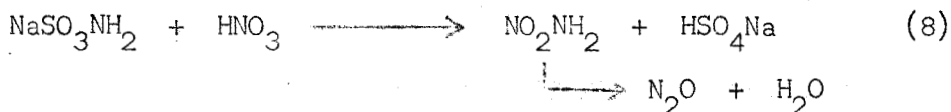
Cette réaction est à priori surprenante en ce sens qu'elle se fait en sens inverse à basse température en solution, mais ici on se trouve dans une zone de température où l'acide nitrique est sous forme vapeur.

Il faut l'invoquer aussi pour justifier la quantité importante de HNO_3 dans l'essai IV par exemple.

Tableau VIII

Essai N°	Conditions	Perte de Poids	Phase volatile	Résidu 10^{-3} M.
I	HSO_3NH_2 NaNO_3 0,194g 0,170g P. atm.	118mg	Masse condensée : 59 mg HNO_3 0,15 10^{-3} M. H_2O 2,6 " N_2O 1,3 "	NH_4^+ 0,53 H^+ 1,46 NO_3^- 0,08 SO_3NH_2^- 0,06 SO_4^{--} 2
II	HSO_3NH_2 KNO_3 0,194g 0,202g P. atm.	120mg	Masse condensée : 45 mg HNO_3 0,04 10^{-3} M. H_2O 2,25 " N_2O 1,7 "	NH_4^+ 0,336 H^+ 1,67 NO_3^- 0,18 SO_3NH_2^- 0,15 SO_4^{--} 1,85
III	HSO_3NH_2 NaNO_3 0,194g 0,170g P. = 10^{-1} mm.	118mg	Masse condensée : 79 mg HNO_3 0,81 10^{-3} M. H_2O 1,55 " N_2O 0,88 "	NH_4^+ 0,69 H^+ 1,08 NO_3^- 0,10 SO_3NH_2^- 0,3 SO_4^{--} 1,68
IV	HSO_3NH_2 KNO_3 0,194g 0,202g P. = 10^{-2} mm	125mg	Masse condensée : 94 mg HNO_3 1,12 10^{-3} M. H_2O 1,27 " N_2O 0,70 "	NH_4^+ 0,64 H^+ 0,41 NO_3^- 0,07 SO_3NH_2^- 0,9 SO_4^{--} 1,04
V	HSO_3NH_2 NH_4NO_3 0,194g 0,160g P. = 10^{-2} mm	178mg projec. tions	Masse condensée : 97 mg HNO_3 0,99 10^{-3} M. H_2O 1,94 " N_2O non calculé	NH_4^+ 1,78 H^+ 0,48 NO_3^- 0,04 SO_4^{--} 0,73

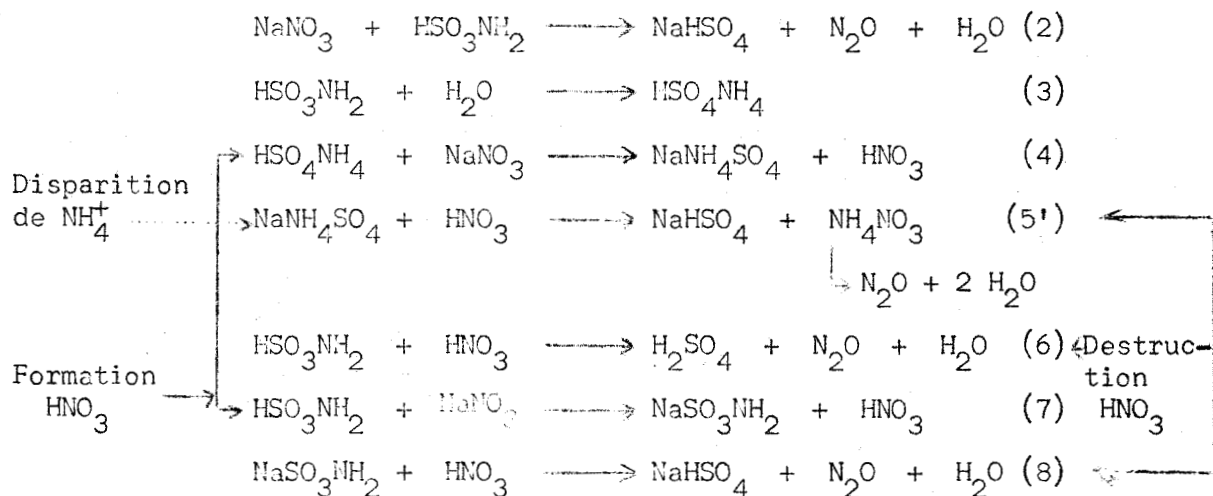
La réaction (7) entraîne :



que nous savons exister dès - 50°.

5 - La différence entre les résultats obtenus à pression atmosphérique et sous pression réduite est la plus sensible pour les expériences II et IV où l'on passe de 760 mm à 10⁻² mm.

En considérant l'ensemble des réactions invoquées et que nous reproduirons pour la commodité de lecture,



on peut en tirer les conclusions ci-dessous.

C) Conclusions.

1 - Expérience sous pression réduite : HNO_3 est évacué rapidement, on doit donc dévaloriser les réactions de destruction de cet acide soit (5') (6) et (8), ce qui implique une diminution de H_2O et N_2O et une augmentation de NH_4^+ et HNO_3 .

Les réactions (4) et (7) ressortent donc davantage.

2 - Expérience sous pression ordinaire : HNO_3 s'évacue moins vite donc (5') (6) et (8) interviennent davantage, ce qui implique une augmentation de N_2O , de H_2O et une diminution de HNO_3 et NH_4^+ . En même temps les réactions (4) et (7) apparaissent moins, surtout (7) puisque (8) est très rapide. .

Ces déductions sont conformes aux résultats d'expérience dans les deux cas (pression ordinaire et pression réduite).

3 - Il semble que la réaction (2) qui est à l'origine du processus total doit intervenir assez peu sur la cinétique globale.

4 - Si on fait le rapport de la teneur en NH_4^+ des résidus et de la teneur en HNO_3 de la phase volatile (qui sont les données analytiques les plus sûres) pour les expériences (4) et (2) puis (3) et (1) respectivement, on obtient :

$$\frac{\text{NH}_4^+ (4)}{\text{NH}_4^+ (2)} = \frac{0,64}{0,336} = 1,9$$

$$\frac{\text{NH}_4^+ (3)}{\text{NH}_4^+ (1)} = \frac{0,69}{0,53} = 1,3$$

$$\frac{\text{HNO}_3 (4)}{\text{HNO}_3 (2)} = \frac{1,12}{0,04} = 27,9$$

$$\frac{\text{HNO}_3 (3)}{\text{HNO}_3 (1)} = \frac{0,81}{0,15} = 5,4$$

D'après ces chiffres la variation de pression semble avoir moins d'influence sur la réaction (5') que sur la réaction (6) et (8), c'est à dire les réactions (6) et (8) doivent être beaucoup plus rapides que la réaction (5').

5 - L'élimination d'acide nitrique a pour conséquence la diminution de la vitesse globale, d'autant plus faible que la quantité d'acide recueillie est plus élevée (cf. fig.12 et tableau VIII).

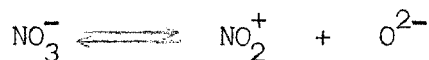
6 - D'après les réactions invoquées la somme H^+ résidu + H^+ volatil devrait couvrir l'acidité de départ. Comme ce n'est pas le cas, on est obligé d'admettre la décomposition thermique d'une partie de l'acide nitrique. De même dans la limite de précision des dosages, on doit trouver $H^+ = N_2O$, ce qui est effectivement le cas, sauf pour l'essai IV.

Nous pensons avoir montré l'essentiel des réactions fort complexes qui se font lorsque le partenaire amidosulfonique est l'acide. Il n'est pas exclu que d'autres aient lieu mais elles sont certainement d'importance moindre. Il ne faut pas oublier en effet que si l'expérimentateur indique une température de réaction, il s'agit du début de la réaction et nous ignorons celle réellement atteinte au sein de la masse. Elle dépasse certainement d'au moins 100° la température repérée, Il est caractéristique à ce propos de remarquer que pour le couple $NaSO_3NH_2 + NaNO_3$ il se produit souvent une flamme dans le tube en cours de réaction.

Nous avons tout lieu de penser que les réactions des couples où n'intervient pas l'acide sont moins complexes puisqu'il ne se forme pas de sulfate acide d'ammonium.

Enfin signalons que le démarrage brutal des réactions semble être lié à la formation d'une phase liquide et les températures de début de déflagration correspondent donc approximativement à la température de liquéfaction.

Ceci nous fait attribuer la réaction (1) à l'existence de l'ion NO_2^+ . Delarue a montré récemment (22) que dans l'eutectique $NaNO_3$, KNO_3 , $LiNO_3$ on avait l'équilibre :



que tout accepteur de l'ion O^{2-} déplace vers la droite. C'est le cas pour l'amidosulfonate. Dans le but d'abaisser la température de réaction nous avons d'ailleurs opéré avec cet eutectique, sans pouvoir toutefois obtenir une température de réaction $< 100^\circ$ qui est aussi celle du couple $NH_4NO_3 - HSO_3NH_2$.

Chapitre III

ESSAIS SOUS VIDE AVEC ANALYSE DE GAZ

Nous avons essayé différents montages pour tenter de faire un bilan total de la réaction en analysant correctement la phase vapeur. Dans le cas du couple $\text{NaNO}_3 + \text{HSO}_3\text{NH}_2$ la tâche est compliquée par la formation d'acide nitrique et, éventuellement de ses produits de décomposition. Les meilleurs résultats ont été obtenus par le montage suivant (fig.13).

A) Technique expérimentale.

Un tube T fermé à une extrémité par un robinet R_1 est terminé à l'autre extrémité par deux rodages Rr. Dans ce dernier s'engage un absorbeur Ab qui peut être isolé par deux robinets à vide R_2 et R_3 . Un deuxième piège isolé lui aussi s'adapte après le robinet R_3 . Il n'est pas figuré sur le schéma.

Un manomètre à mercure M indique la pression dans l'appareil. Deux tubulures latérales portent l'une le réacteur A qui peut être placé dans un four coulissant en verre, l'autre une burette graduée B terminée par deux robinets à vide.

L'installation complète est vidée avec une pompe à palettes et une pompe à mercure. On isole la burette et on met le four sous tension. A l'aide d'un alternostat on fait monter rapidement la température jusqu'en dessous du début de réaction, puis ensuite très lentement. Les deux absorbeurs de type Ab sont immergés dans l'air liquide.

Après fusion du mélange, on observe dans le liquide la formation de bulles qui va en s'accéléralant pour finir parfois en une réaction très vive avec production de flamme. De telles expériences sont rejetées en raison de la température élevée atteinte.

Dans le cas où la réaction s'est développée sans s'emballer on laisse refroidir le réacteur et au bout d'un certain temps on remplace l'air liquide par de la glace de façon à rendre négligeable la tension de vapeur de l'ensemble eau plus acide nitrique trappé en Ab.

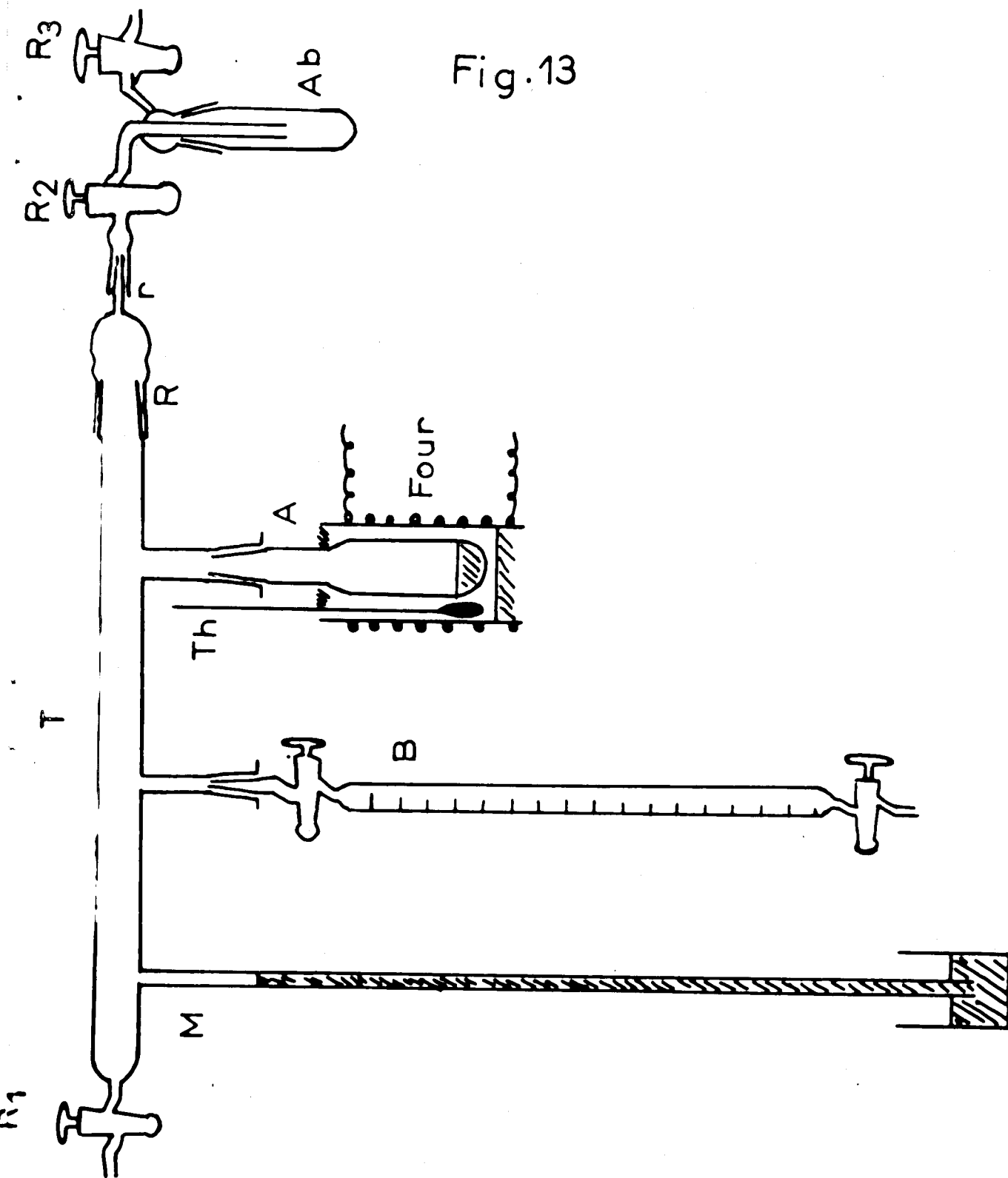
Le gaz (N_2O) se dégage et la pression augmente. On note la pression, puis on fait communiquer la burette B avec l'ensemble de l'installation en faisant une nouvelle lecture de pression. De ces deux mesures on déduit le volume de l'appareillage et le nombre de molécules gazeuses. Une erreur est introduite par le fait que Ab est à une température inférieure à la température ambiante mais elle est faible, l'absorbeur étant petit et l'inconvénient est moindre que si l'on a à tenir compte de la tension de vapeur de la solution nitrique, d'autant plus que le volume total n'est connu qu'à quelques % près.

La burette remplie, on y fait pénétrer de l'alcool absolu dans lequel N_2O est très soluble. On vérifie que l'absorption est près d'être quantitative. Le reste est évalué en NO.

L'absorbeur Ab est pesé en même temps que le deuxième. En pratique tout est retenu dans le premier, le deuxième ne servant que de garde. La pesée donne la somme $H_2O + HNO_3$, puis on dose l'acidité au potentiomètre et l'ion NO_3^- par le nitron, l'eau est obtenue par différence.

Voici un exemple de dosage complet.

Fig. 13



B) Résultats.

Na NO ₃	1,0204 g = 12 x 10 ⁻³ Moles
HSO ₃ NH ₂	1,1640 g = 12 x 10 ⁻³ Moles
	2,1844 g
Broyé	2,1714 g
Résidu après réaction	1,4748 g
Perte observée	0,6966 g
Perte théorique : $124 \times 6 \times \frac{2,17}{2,18} =$	0,740 g.

Analyse du résidu.

	10 ⁻³ Moles		10 ⁻³ Moles	g
H ⁺	6,25	NH ₄ NaSO ₄	4,38	0,600
NH ₄ ⁺	4,38	Na ₂ S ₂ O ₇	$\frac{6,25}{2}$	0,694
SO ₄ ⁻	10,77	NaNO ₃	0,43	0,0366
NO ₃ ⁻	0,43	NaSO ₃ NH ₂	1,3	0,1545
SO ₃ NH ₂ ⁻	1,3			
			Σ	
				= 1,4851
			au lieu de	1,4748

Analyse de la phase gazeuse

P corrigée : 0,468 at. à 23°C V = 0,322 litre

$$n = \frac{0,468 \times 0,322}{0,082 \times 296} = 6,5 \times 10^{-3} \text{ Moles}$$

$\frac{51}{56}$ sont absorbés par l'alcool absolu, soit $5,91 \times 10^{-3}$ Moles. Le reste est attribué à NO soit : $0,59 \times 10^{-3}$ Moles.
d'où la répartition :

	10^{-3} Moles	g
N_2O	5,91	0,260
NO	0,59	0,018
O_2	0,44	0,014 non piégé
		$\Sigma = 0,292$
au lieu de : $0,6966 - 0,3562 = 0,3404$		

Analyse de la phase volatile condensée dans le piège Ab.

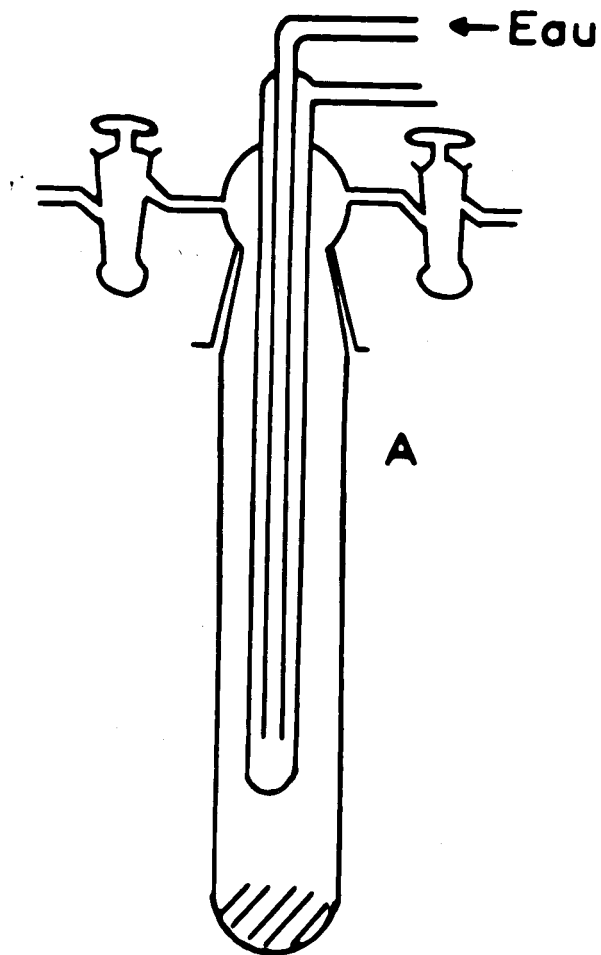
		g	10^{-3} Moles
Masse totale		0,3562	
Dosage	H^+		3,88
	NO_3^-		3,86
	HNO_3	0,244	3,88
	H_2O (par différence)	0,112	6,23

On remarque qu'il y a une différence assez sensible dans l'évaluation pondérale des gaz. Cela peut être dû au fait qu'il existe un point froid en Ab au moment des lectures de pression.

On peut remarquer en tout cas que le nombre de moles de H_2O et N_2O formé, correspond approximativement à l'acide fixe du résidu, en accord avec la réaction (2), et que le nombre de moles de HNO_3 formé correspond à peu près à NH_4^+ du résidu, en accord avec la réaction (4).

Il semble que nous avons confirmé dans l'ensemble les réactions invoquées.

Fig. 14



Parmi les autres méthodes envisagées, nous avons essayé de piéger l'eau avec l'anhydride phosphorique mais, outre que l'évacuation de l'eau est très longue, on se trouve gêné par la formation de HNO_3 vapeur.

Enfin nous voudrions signaler un fait, théoriquement très intéressant, observé au cours de l'un des essais et qui justifie l'hypothèse de formation de nitramide.

Nous avons vu apparaître au cours de la réaction, à l'endroit où le réacteur se raccorde sur T jusqu'en R_2 la formation d'une quantité très faible de cristaux évaluée à quelques mg. Ces cristaux très bien formés, de même aspect que la nitramide (aiguilles hygroscopiques), se décomposent sans résidu, sont solubles dans l'éther et le dosage d'une solution aqueuse révèle un acide faible dont le pK est 6,6. Tous ces caractères sont ceux de la nitramide, ce qui nous permet d'affirmer avec certitude la formation intermédiaire de celle-ci. Nous nous sommes, par conséquent, crus autorisés à écrire sa formule dans les réactions à la place de ses produits de décomposition.

Forts de cette observation faite avec un couple déflagrant vers 150° , nous avons essayé de faire un montage permettant d'en récupérer des quantités plus importantes, en utilisant le mélange $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HSO}_3\text{NH}_2$ qui réagit à une température un peu $> 100^\circ$ sous vide (fig.14).

Le piège A comprend deux tubulures concentriques fixées sur le rodage coiffant le réacteur, on y fait passer un courant d'eau. L'essai n'a pas donné de résultat. Aucune condensation ne s'est produite sur le tube froid sans que nous puissions nous en expliquer la raison.

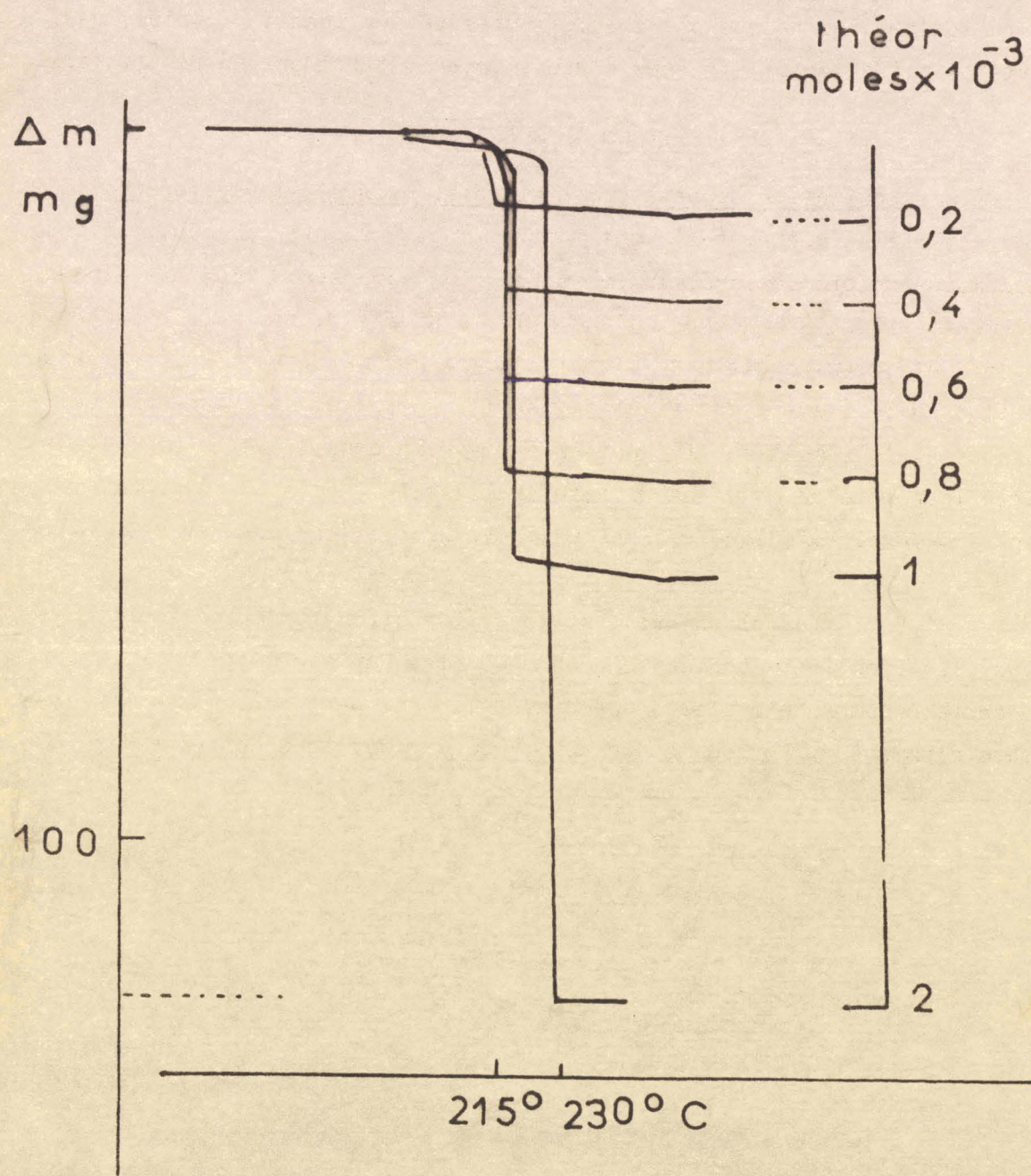
Nous avons aussi, toujours dans le but d'obtenir de la nitramide cristallisée, fait réagir le nitrate d'hydrazine sur des amidosulfonates. Le choix du nitrate d'hydrazine $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{H}_5)$ était commandé par son bas point de fusion 69° . Si nous avons toujours observé une réaction rapide avec perte de poids importante nous n'avons cependant pas obtenu de cristaux de nitramide.

Application au dosage des nitrates ou des amidosulfonates ;

Ainsi que nous l'avons montré, quel que soit le couple envisagé et à moins de projections, la perte de poids correspond toujours - pondéralement parlant - au départ d'une mole de nitramide par mole de nitrate ou par mole d'amidosulfonate ; ceci suggère une méthode d'analyse rapide de l'un ou de l'autre des réactifs, exception faite de l'acide amidosulfonique et la fig.15 montre une série d'essais dans laquelle nous avons varié le nombre de moles NaNO_3 ajoutés à 2×10^{-3} Moles de NaSO_3NH_2 . Le repère de droite indique les pertes théoriques ; l'erreur est de 2 %.

Enfin rappelons que certains amidosulfonates servant d'ignifuges les réactions étudiées ci-dessus permettent peut être d'expliquer un certain nombre d'explosions accidentelles en particulier avec le nitrate d'ammonium. Le couple NH_4NO_3 , HSO_3NH_2 déflagre en effet dès 100° .

Fig. 15

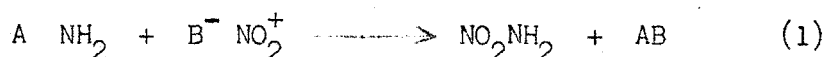


RESUME ET CONCLUSIONS

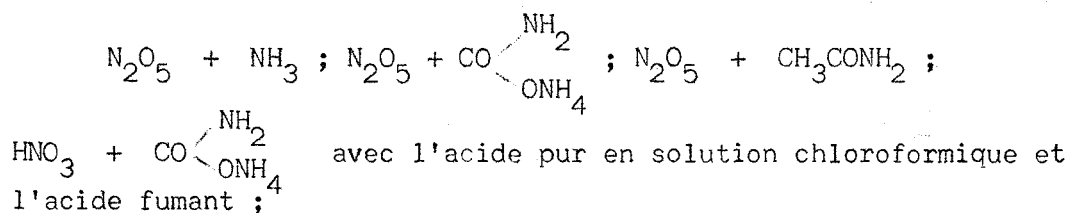
Le but de ce travail est l'étude des réactions minérales de formation de la nitramide, si l'on excepte l'un des réactifs auxquels nous avons fait appel.

Il est constitué de trois parties nettement distinctes.

La première partie envisage toute une série de réactions pouvant donner théoriquement de la nitramide. L'idée directrice repose sur le schéma :



Nous avons envisagé successivement les couples de réactifs suivants :

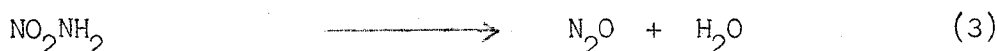


Parmi ces réactions une seule a produit d'une façon certaine de la nitramide : celle de l'acide nitrique sur le carbamate en solution chloroformique. Dans toutes les autres on peut soupçonner la formation transitoire de ce produit, sans toutefois parvenir à le caractériser.

Ces échecs semblent dus aux conditions draconiennes imposées par l'instabilité de la nitramide, vis à vis des acides concentrés, des bases et de l'élévation de température.

Dans une deuxième partie nous nous sommes arrêtés plus longuement aux réactions de l'acide nitrique sur l'acide amidosulfonique ou l'amidosulfonate de sodium à basse température, dans des conditions variées.

S'il est incontestable que la réaction entre l'acide amidosulfonique et l'acide nitrique fumant forme de la nitramide, le rendement de la réaction demeure néanmoins très faible, la plupart du temps inférieur à 5 %. On a :



Une faible variation du titre de l'acide nitrique dans le domaine de concentration compris entre 95 et 100 % influence fortement la vitesse de (2), ce qui suggère un mécanisme de réaction faisant intervenir l'ion NO_2^+ dont la concentration diminue rapidement par dilution. Cette influence nous est apparue tardivement et c'est pour cette raison que les essais systématiques manquent dans ce domaine.

La réaction (3) est accélérée par H^+ mais surtout par H_2SO_4 . L'influence de H_2SO_4 est particulièrement nette et ressort des courbes

$$\frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{SO}_4^{--}]} \text{ en fonction de } [\text{SO}_4^{--}] .$$

Le rendement en nitramide de la réaction (2) est donc nettement amélioré si on diminue la teneur en acide sulfurique en opérant en présence d'un excès de nitrate de sodium. Dans ce cas il peut dépasser 20 % par rapport à l'acide amidosulfonique mis en jeu et nous avons isolé des quantités non négligeables par ce procédé. La simplicité et la rapidité des opérations permet de baser sur ces données une méthode de préparation même si le rendement est un peu plus faible que dans la méthode classique (de l'ordre de 30 %) qui par contre, est longue et délicate (plusieurs jours de manipulation). Nous pensons que ce rendement peut encore être amélioré.

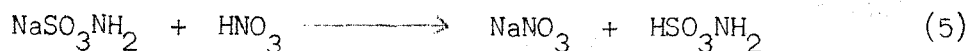
On pouvait s'attendre à des résultats bien meilleurs encore avec la réaction :



réalisée avec des proportions stoechiométriques ce qui nécessite l'emploi d'un solvant le chloroforme : En effet, NO_2NH_2 et NaHSO_4 y étant insolubles, on diminuait considérablement l'influence de deux facteurs de décomposition H^+ et SO_4^{--} .

De fait, le rendement par rapport au sulfate formé dans celui de la réaction (4) est élevé (50 - 70 %) et supérieur à celui de la préparation classique.

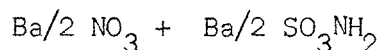
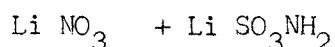
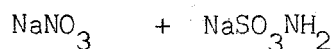
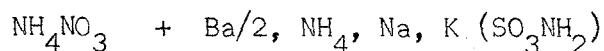
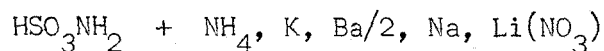
Malheureusement la réaction reste superficielle, et surtout elle est concurrencée par :



qui transforme 60 à 70 % de l'amidosulfonate en acide. Le rendement global de l'opération reste donc faible. (1 - 7 %).

Si l'on augmente la proportion d'acide nitrique, ce rendement global s'améliore, dépassant 15 %, mais l'acide nitrique en excès se fixe sur le solide et réagit violemment avec lui au réchauffage. Le même phénomène a lieu si l'on fait réagir l'acide amidosulfonique en milieu chloroformique, mais, de plus, l'acide sulfurique produit détruit totalement la nitramide.

Dans une troisième partie nous avons envisagé les réactions entre amidosulfonates et nitrates en milieu fondu. Les couples étudiés sont les suivants :



B I B L I O G R A P H I E

Ouvrages généraux consultés :

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie
VERLAG CHEMIE 1935 - Tomes 4,6, 21, 23.

P.PASCAL Traité de Chimie Minérale
 MASSON 1934 - Tome VI - 1.

 Nouveau Traité de Chimie Minérale
 MASSON 1958 - Tomes X et XIII.

G.CHARLOT et D.BEZIER. Analyse quantitative minérale
 MASSON - 1955 (3^e Edition).

- | | | |
|---|--|---|
| 1 - Inorganic Synthèses | | Vol.I p.68. 1939. |
| 2 - MATHIEU- PLESSY | Compt.Rend.Acad.Sci. | <u>III</u> , 1890, p.354. |
| 3 - THIELE et LACHMANN | Liebigs Ann. | <u>228</u> , 1895, p.267. |
| 4 - SCHMEISSER | Z.anorg.Chem. | <u>255</u> , 1947, p.33. |
| 5 - GUIOCHON | Ann. Chim. | 13 - 5, 1960, p.295. |
| 6 - KOERING et GOEHLER | Z.anorg.u.allgemein Chem. | <u>312</u> , 1961, p.32. |
| 7 - BROENSTED et KING | J. Am. Chem. Soc. | <u>49</u> , 1927, p.200. |
| 8 - ERIKS, GRISON et DE VRIES
d'après PASCAL | Acta Cryst.
Nouveau Traité de Chimie
Minérale. | <u>3</u> , 1950, p.290 .
Tome X, p.448. |
| 9 - SCHMEISSER | Angew. Chem. | <u>67</u> , N°17/18, 1955, p.493. |
| 10 - SAINTE-CLAIRE-DEVILLE | Ann. Chim. Phys.
Liebigs Ann. | 3, n° <u>28</u> , 1850, p.249.
<u>74</u> , 1850, p. 103. |

-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
ESSAIS PRELIMINAIRES	5
1 ^{ère} PARTIE : ETUDE DE QUELQUES REACTIONS ENTRE N_2O_5 , HNO_3 , NO_2Cl ET COMPOSES A GROUPEMENT NH_2 OU IONS NH_2^+	9
Chapitre I : <u>Action de l'anhydride nitrique sur l'ammoniac liquide.</u>	11
- préparation de l'anhydride nitrique.	12
- étude de la réaction.	13
Chapitre II : <u>Réaction entre amides et réactifs donnant des ions NO_2^+</u>	21
- Action de l'anhydride nitrique sur le carbamate d'ammonium.	22
- Action de l'anhydride nitrique sur l'acétamide	23
- Action de l'acide nitrique pur en solution chloroformique sur le carbamate d'ammonium.	24
- Action de l'acide nitrique fumant sur le carbamate d'ammonium.	26
- Réactions du chlorure de nitryle.	28
A) préparation.	28
B) dosage.	30
C) réaction du chlorure de nitryle sur le carbamate d'ammonium.	34
réaction du chlorure de nitryle sur l'acétamide.	35
2 ^{ème} PARTIE : ETUDE DE LA REACTION ENTRE L'ACIDE NITRIQUE ET L'AMIDOSULFONATE DE SODIUM A BASSE TEMPERATURE	39
Chapitre I : <u>Action de l'acide nitrique fumant sur l'acide amidosulfonique.</u>	41
Chapitre II : <u>Action de l'acide nitrique fumant sur l'acide amidosulfonique en présence de nitrate de sodium.</u>	49

Chapitre III	: <u>Réaction de l'acide nitrique sur l'amidosulfonate de sodium dans le chloroforme.</u>	55
	- Cas des mélanges stoechiométriques.	56
	- Cas des mélanges non stoechiométriques.	60
3 ^{ème} PARTIE	: REACTION ENTRE AMIDOSULFONATES, ACIDE AMIDOSULFONIQUE ET NITRATES EN MILIEU FONDU.	65
Chapitre I	: <u>Thermolyse à pression atmosphérique pour divers couples amidosulfonates-nitrates.</u>	69
Chapitre II	: <u>Thermolyse avec récupération de la phase volatile</u> - <u>Influence de la pression</u> -	79
Chapitre III	: <u>Essais sous vide avec analyse de gaz.</u>	87
RESUME ET CONCLUSIONS.		93
BIBLIOGRAPHIE.		101



SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DES COMPLEXES DE L'IODE AVEC LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

ET LA PYRIDINE

Vu et approuvé

Lille, le 8 Juin 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille

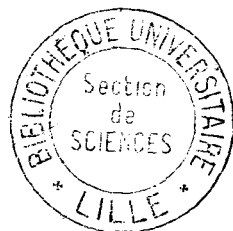
M. PARREAU

Eu et permis d'imprimer

Lille, le 13 Juin 1963

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. DEBEYRE



0893 16754

