

50376
1969
49

N° d'ordre : 196

50.376
1969
49

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Lille
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

PIERRE VAST

Licencié ès Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

**Sur quelques réactions minérales des Sels de Nitryle
en relation avec leurs structures**

soutenue le 16 Septembre 1969 devant la Commission d'Examen



MM. J. HEUBEL, Président

A. LEBRUN, }
G. TRIDOT, } Examineurs
M. DELHAYE, }

A. CHRÉTIEN, }
J. LANG. } Invités

MM. DESCOMBES	Mathématiques
DURCHON	Endocrinologie des Invertébrés
FOURET	Physique des Solides Rayons X
GABILLARD	Géopropagation et Résonances Magnétiques
GLACET	Chimie Organique I
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM DE BALSAC	Ecologie des Vertébrés
HOCQUETTE	Botanique
LEBRUN	Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques
Mlle LENOBLE	Optique Atmosphérique
MM. LINDER	Cytogénétique
LUCQUIN	Chimie de la Combustion
MARION	Chimie (Amiens)
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MONTARIOL	Métallurgie
MONTREUIL	Physico-Chimie Biologique
MORIAMEZ	Physique des Ultra-Sons (Valenciennes)
MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Mécanique des Cristaux
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET	Calcul Numérique
PROUVOST	Minéralogie
SAVARD	Catalyse
SCHILTZ	Spectroscopie Générale
SCHALLER	Entomologie
Mme SCHWARTZ	Mathématiques
MM. TILLIEU	Physique Théorique
TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT	Mathématiques Pures
VIDAL	E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée
VIVIER	Prostitologie et Microscopie Electronique
WATERLOT	Géologie Stratigraphique
WERTHEIMER	Spectroscopie hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. AUBIN	Mathématiques Pures
BEGHIN	Mécaniques des Fluides
BELLET	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
BENABOU	Mathématiques
BILLARD	Stases Anisotropes
BOILLET	Spectroscopie Infra-rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON	Biologie Animale
CARREZ	Calcul Numérique
CORTOIS	Physique
DEVRAINNE	Chimie Minérale II (Calais)
Mme DRAN	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND	Photochimie
GUILBAULT	Physiologie Comparée
GUILLAUME	Microbiologie
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
JOLY	Endocrinologie des Arthropodes (Amiens)
LABLACHE COMBIER	Chimie Organique Physique
LACOSTE	Cryptogamie
LAMBERT	Physique (Saint-Quentin)
LANDAIS	Chimie Organique III
LAURENT	Mathématiques

MM. LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
MM. LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Optique des Rayons X
PANET	Electrotechnique
PARSY	Mathématiques
PONSOLLE	Chimie (Valenciennes)
RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Défauts dans les Cristaux
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETARE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

A Monsieur le Professeur HEUBEL

A mes Parents,

A ma femme,

A Françoise et Michèle.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Minérale de la FACULTE des SCIENCES de LILLE, sous le direction de Monsieur le Professeur HEUBEL.

Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour avoir bien voulu m'accepter dans son Laboratoire malgré mes obligations dues aux charges de Professeur dans l'enseignement secondaire. Je tiens également à le remercier de m'avoir donné le goût de la recherche et, par ses encouragements, et ses conseils, permis de m'avoir aidé à surmonter les difficultés rencontrées au cours de ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur CHRETIEN, Professeur à la FACULTE des SCIENCES de PARIS, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner mon travail et de la sympathie qu'il m'a manifestée en d'autres circonstances.

Je remercie très vivement Messieurs LEBRUN, TRIDOT et DELHAYE, Professeurs à la FACULTE des SCIENCES de LILLE, ainsi que Monsieur LANG, Professeur à la FACULTE des SCIENCES de RENNES, d'avoir bien voulu juger aussi ce travail en participant au jury.

Monsieur le Professeur DELHAYE et Madame DEPORCQ-STRATMAINS m'ont fait largement profiter de leurs compétences pour mener à bien une partie de ce travail. Je leur en exprime ici toute ma gratitude.

Je me dois aussi de mentionner le nom de Jean DUSSART avec qui j'ai fait équipe pendant toute une année.

Mesdemoiselles VAN PARYS et LHOYEZ m'ont permis de mettre en forme ce mémoire, je les en remercie.

Les chercheurs et techniciens du Laboratoire trouveront ici mention de l'agrément que j'ai eu de travailler parmi eux.

Nous avons présenté ce mémoire de la manière suivante :

- chaque chapitre est indépendant
- la partie expérimentale est écrite en caractères plus serrés
- la bibliographie est répertoriée ainsi :

Pour les ouvrages généraux par une lettre majuscule

Pour les périodiques par un nombre formé par les deux derniers chiffres de l'année et une lettre repérant cette référence dans l'année.

Dès le siècle dernier, les propriétés nitrantes de l'acide nitrique et des mélanges sulfonitriques étaient déjà bien connues. Cependant longtemps, l'acide sulfurique ne fut considéré dans ces réactions qu'en tant qu'agent déshydratant.

EULER, dès 1903 (03a), puis en 1922 (22a) émet l'hypothèse de l'existence d'un ion NO_2^+ , ion responsable des réactions de nitration. Après les travaux de HANTSCH (09a), CHEDIN (35b) (37a) le met en évidence dans les mélanges sulfonitriques par étude spectroscopique.

Quelques années plus tard, RI et EYRING (40a) par des considérations théoriques sont amenés à utiliser l'ion NO_2^+ pour expliquer l'orientation de la nitration sur les dérivés benzéniques substitués. Sur la base d'interactions électrostatiques, ils déterminent par le calcul les pourcentages de substitutions en ortho, méta et para.

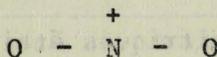
Depuis, les travaux de BENETT (46a) (47a) (47b) puis de HUGHES et INGOLD (46b) devaient achever de démontrer son existence.

Parallèlement aux études sur la nitration, d'autres travaux avaient permis la synthèse des halogénures de nitryle - composés faiblement ioniques - .

Dès 1854, WILLAMSON avait obtenu le chlorure. En 1905, MOISSAN et LEBEAU, synthétisaient le fluorure et mettaient en évidence son pouvoir nitrant.

De nos jours, le fluorure et le chlorure (seuls halogénures connus) ne sont pas considérés comme véritablement ioniques, même à l'état solide (67c).

Les données spectroscopiques ont permis d'attribuer à l'ion NO_2^+ une structure linéaire correspondant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Il peut être représenté par analogie avec les molécules isoélectriques CS_2 , CO_2 , N_3^- (35c) (5Ia) suivant :



avec une distance N - O égale à 1,15 Å (F), la charge positive étant portée par l'azote.

S'il acquiert un ou deux électrons supplémentaires donnant NO_2 puis NO_2^- , l'hybridation de l'azote passe de sp à sp^2 ce qui lui confère une structure angulaire.

L'angle N - O - N varie de 180° à 134° puis à 115° respectivement alors que les distances N - O passent de 1,15 à 1,19 puis à 1,24 - Si l'on passe de NO^+ à NO , au contraire, la longueur de la liaison N - O varie assez fortement (1,06 à 1,15 Å).

En conséquence, si l'ion NO_2^+ libre peut être considéré comme véritablement linéaire, toute association ou liaison partiellement covalente doit transformer cet ion linéaire en ion angulaire dont l'angle est plus ou moins accusé. Ceci peut se vérifier par spectroscopie puisque l'on passe de la symétrie $D_{\infty h}$ à une symétrie C_{2v} .

La plupart des études concernant les sels de nitryle ont été jusqu'ici, soit des synthèses de corps nouveaux, soit des études systématiques de nitrations en chimie organique. Nous pouvons citer les travaux de HUGHES, INGOLD et COLL ainsi que ceux de KUHN et OLAH.

Nous nous sommes attachés, quant à nous, à l'étude de quelques réactions minérales des sels de nitryle, en particulier, des réactions d'échanges de cation avec le proton et des réaction d'ammonolyse dans lesquelles nous avons réussi non seulement à mettre en évidence mais, à extraire des quantités non négligeables et parfois préparatives de nitramide.

Ayant synthétisé pour la première fois l'un des sels de nitryle : le fluordisulfate, nous lui avons consacré un intérêt plus grand, ce qui explique la structure de ce mémoire qui apparaît comme suit :

• La préparation des sels fait l'objet du premier chapitre. Nous avons essayé de dégager une systématique dans la méthode préparative. Nous avons étudié plus particulièrement les échanges NO_2^+ , H^+ avec l'acide fluorsulfurique et disulfurique.

• Le deuxième chapitre traite de l'ammonolyse de quelques sels de nitryle. Après avoir expliqué les conditions expérimentales, nous avons montré que l'on produisait de la nitramide avec des rendements variables et reproductibles, fonction du sel de nitryle initial, qui semblent en relation avec l'ionicité de ces sels.

• Le chapitre suivant est consacré à une monographie de la nitramide. Nous en étudions quelques propriétés en relation avec des données spectroscopiques connues.

• Dans la quatrième partie, nous portons notre attention sur des réactions minérales du fluorsulfate et surtout du fluordisulfate de nitryle, composé nouveau. L'étude en spectroscopie de vibration moléculaire de ces deux dérivés s'est révélée assez importante pour faire l'objet d'un chapitre qui est le cinquième.

Enfin, nous avons essayé de dégager dans la sixième partie des relations générales entre structure et propriété des sels de nitryle étudiés. L'accent est mis sur le parallélisme entre pouvoir nitrant et ionicité de la liaison $\text{A} - \text{NO}_2$. Une comparaison est faite avec les sels de nitrosyle.

CHAPITRE I

PREPARATION DES SELS DE NITRYLE

Nous avons été amenés au cours de notre travail à préparer un certain nombre de sels de nitryle par des méthodes soit nouvelles, soit connues.

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

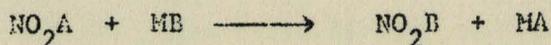
Nous avons classé les différentes préparations trouvées dans la bibliographie suivant trois grandes rubriques.

Dans les deux premiers cas, le point de départ est l'azote V⁺ dans le dernier cas, l'azote est à un degré inférieur.

1) Reactions d'échanges de cation

Elles se font entre sels de nitryle facilement accessibles et acides ou sels métalliques. Elles sont favorisées par formation d'insoluble ou de phase volatile. Le nitrate de nitryle est une matière première couramment utilisée mais le développement de la commercialisation de certains sels de nitryle pourrait permettre dans l'avenir plus de souplesse dans ces préparations.

La réaction se fait selon :



Ont été préparés par cette méthode avec $\text{M}^+ = \text{H}^+$:

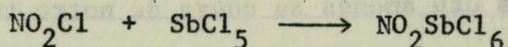
NO_2ClO_4 , (50a et 58c), $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ (50a), NO_2BF_4 (52b), etc

avec M^+ = cation métallique :

NO_2F (56c) (63c) (63b) (52b), cette liste n'est pas limitative.

2) Réactions acide - base de LEWIS

Le point de départ est là encore un sel de nitryle ou l'acide nitrique. On peut donner comme exemple :

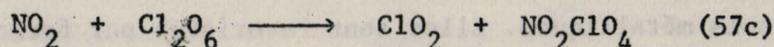
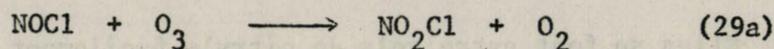


On a préparé ainsi $(\text{NO}_2)_2 \text{S}_n \text{O}_{3n+1}$ (66a), $(\text{NO}_2)_2 \text{Se}_2 \text{O}_7$ (64b), $\text{NO}_2 \text{ClO}_4$ (68c), $\text{NO}_2 \text{SO}_3 \text{F}$, $\text{NO}_2 \text{TeF}_5$, $\text{NO}_2 \text{SeF}_5$, $\text{NO}_2 \text{SiF}_6$, $(\text{NO}_2)_2 \text{GeF}_6$ (54a), $\text{NO}_2 \text{SbCl}_6$ (52c), $\text{HNO}_2 \text{Se}_2 \text{O}_7$ (64b).

3) Réactions d'oxydation de sels de nitrosyle ou d'oxydes d'azote de degré inférieur à 5

Ces réactions impliquent l'intervention d'oxydants énergiques tels que O_3 , F_2 , $\text{Cl}_2 \text{O}_6$, BrF_3 .

On connaît ainsi la réaction classique :



Elles ont permis de préparer $\text{NO}_2 \text{F}$ (54a), $\text{NO}_2 \text{SO}_3 \text{F}$ (50c), $\text{NO}_2 \text{BF}_4$ (50c) etc ...

PREPARATION des SELS

Nous avons préparé au cours de ce travail les sels de nitryle suivants NO_2NO_3 , NO_2ClO_4 , NO_2Cl , $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{H}$, $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$, $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ et $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}$. NO_2BF_4 que nous avons étudié aussi était un produit commercial Ozark Mahoning.

Tous, sauf $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}$ étaient connus. Cependant, un certain nombre de préparations ont fait l'objet d'améliorations. Pour d'autres, nous avons changé de méthode, pour d'autres enfin, nous avons testé plusieurs préparations en les comparant. Nous allons donc donner quelques indications succinctes sur les améliorations et modifications apportées.

a) Nitrate de nitryle

La méthode classique de déshydratation mise en oeuvre selon les indications de HACKSPILL et BESSON (491) a l'avantage de donner un rendement élevé. Mais le produit est toujours plus ou moins pollué par N_2O_4 et éventuellement par des traces d'acide nitrique - c'est qu'en raison de la fragilité de N_2O_5 il est essentiel d'évacuer au plus vite la chaleur produite - La méthode de HEUBEL (61a) qui préconise la déshydratation en phase vapeur et en deux étapes, donne un produit très pur mais avec un rendement horaire très faible.

Pour concilier le critère de pureté et de rendement horaire, nous avons imaginé d'augmenter la surface de refroidissement.

Nous avons utilisé le montage représenté figure I. Au lieu de faire couler l'acide sur l'anhydride phosphorique comme HACKSPILL et BESSON, nous l'injections directement dans une masse de granulés de pierre ponce placée au fond d'un ballon de 2 litres et recouvert par du P_4O_{10} . Plusieurs heures avant l'addition de l'acide nitrique, on introduit H_3PO_4 et on laisse refroidir. Lorsqu'on ajoute alors lentement l'acide nitrique préalablement décoloré et refroidi à 0° , celui-ci se dilue dans l'acide orthophosphorique au niveau de la ponce pour atteindre ensuite des couches phosphoriques à teneur décroissante en eau jusqu'à P_4O_{10} pur.

Les gaz obtenus sont aspirés à travers de grosses colonnes desséchantes, garnies de P_4O_{10} , sous une pression de 20 mm de Hg ; N_2O_5

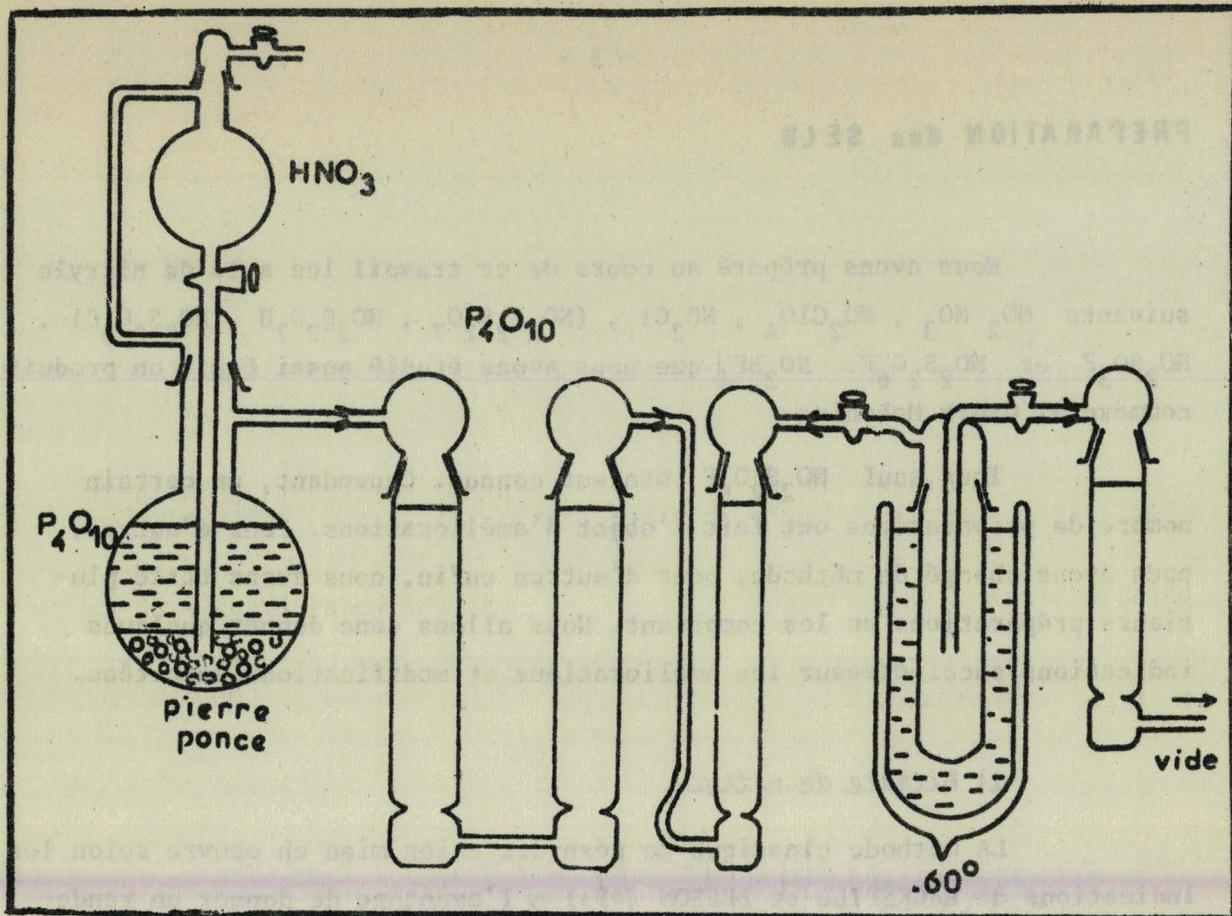


FIGURE 1

TABLEAU I - DOSAGE SUR 145,5 mg

Nombre de moles théorique	N _v	H ⁺	ClO ₄
1	0,95	1,92	0,95 (Carius)
1	1,00	1,97	1,03
1	0,99	2,01	0,98

TABLEAU II - DOSAGE SUR 231,5 mg

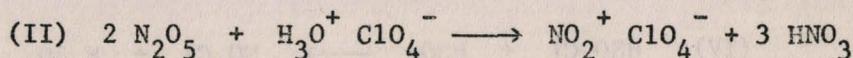
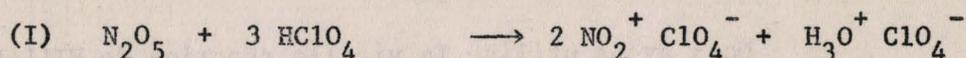
Méthode	Nombre de moles théorique	N	Cl	S	H	N/Cl	S/Cl
WEINREICH	1	0,95	0,85	1,97	5,75	1,12	2,3
VANDORPE	1	1,0	0,93	1,99	5,87	1,08	2,12
VANDORPE transformé	1	0,99	0,96	2,0	5,90	1,03	2,08
WEINREICH transformé	1	0,98	0,93	1,95	6,01	1,05	2,10

est piégé à -60° . Cette méthode nous permet d'obtenir en 4 heures de manipulation 100 g de N_2O_5 pulvérulent exempt de N_2O_4 .

b) *Perchlorate de nitryle*

Nous avons utilisé la préparation la plus simple, celle de GODDART, HUGHES et INGOLD (50a) que nous avons rendue plus accessible en utilisant l'acide perchlorique commercial.

Partant des réactions invoquées par ces auteurs, soit :

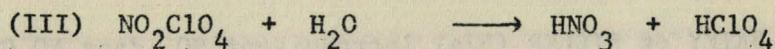


nous avons pensé qu'en utilisant un très grand excès de N_2O_5 il était possible d'employer non plus l'acide anhydre mais sa solution concentrée puisque cela revenait simplement à augmenter la quantité de HNO_3 . On supprime ainsi les dangers de manipulation.

- A une quantité connue de N_2O_5 (100 à 200 g) placée dans un erlenmeyer rodé, on ajoute lentement à -78° de l'acide perchlorhydrique préalablement taré à la quantité souhaitée moins 15 %, en homogénéisant constamment le mélange, On revient à t° ambiante et on évapore sous pression réduite, l'acide nitrique formé et l'anhydride en excès. Au bout d'une heure, on chauffe à 60° pour éliminer les dernières traces d'acide nitrique. Le produit obtenu est blanc et facilement pulvérisable.

Son spectre en Raman que nous présenterons dans un autre chapitre ne présente aucune raie permettant de conclure à la présence de l'ion OH_3^+ . Il ne semble pas avoir de composés d'hydroxinium (68c).

Les dosages après hydrolyse :



montrent que le rapport acidité sur perchlorate est égal à celui de l'acidité sur le nitrate soit 2.

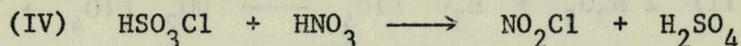
Nous avons réalisé les dosages de la manière suivante :

- Sur une fraction hydrolysée on dose l'azote par la méthode de DEWARDA ; l'ion perchlorate par la méthode de CARIUS comme pour (50a). Cette méthode assez délicate a été remplacée par une fusion dans le carbonate de sodium, là aussi, le perchlorate est décomposé en chlorure (C). Les essais avec des perchlorates commerciaux donnent une précision de l'ordre de 1 %.

Le tableau I, p. 4, donne les dosages de trois échantillons différents.

c) Chlorure de nitryle

Nous avons utilisé la vieille réaction de WILLANSON (1847),

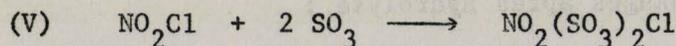


en nous inspirant des données plus récentes de VILLE (55a). Les impuretés sont NOCl, NO₂ et un peu de chlore provenant de la réaction parasite entre NO₂ et HSO₃Cl selon (67a).

Pour minimiser la production de chlore, on évite le plus possible le contact entre NO₂Cl produit et HSO₃Cl par mélange direct des 2 liquides au sein de HNO₃ sous courant d'azote. Une distillation sous courant d'oxygène ozone oxyde NOCl en NO₂Cl, et N₂O₄ en N₂O₅. Une nouvelle distillation à basse température permet d'éliminer ce dernier. La pureté du chlorure de nitryle est vérifiée par spectrométrie I.R. (54c) qui détecte de faibles quantités de NOCl et de N₂O₄.

d) Chloredisulfate de nitryle

Trois références seulement concernent ce produit. Dans tous les cas, la réaction revient à l'action de NO₂Cl sur SO₃ suivant :



BATEY et SISLER (52a) introduisent SO₃ dans NO₂Cl liquide, VANDORPE (66a) fait passer un courant de NO₂Cl gaz dans SO₃ liquide.

Par contre, WEINREICH (63b) travaille dans SO₂ liquide comme solvant et introduit une solution de SO₃ dans une solution de NO₂Cl.

Nous avons repris les deux dernières méthodes et nous avons obtenu les échantillons dont les dosages sont exprimés au tableau 2, p. 4.

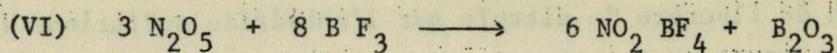
Il est important dans cette préparation d'éviter une réaction parasite entre NO_2Cl et $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ qui donne une réaction de condensation avec élimination de Cl_2 ce qu'aucun auteur n'avait remarqué avant NOEL (x). Nous avons donc fait en sorte que l'on soit toujours en présence d'un excès de SO_3 . Dans la méthode de VANDORPE (66a), on arrête la manipulation avant que le tout prenne en masse et l'on filtre l'excès de SO_3 sur verre fritté. Puis on lave avec du nitrométhane et de l'anhydride sulfureux.

Dans la méthode de WEINREICH modifiée par S.NOEL (x), on inverse l'ordre des réactants en introduisant une solution de NO_2Cl dans une solution de SO_3 fortement agitée.

e) Fluorborate de nitryle

Les méthodes les plus usuelles de préparation de ce composé utilisent soit HF soit NO_2F , Comme nous n'étions pas équipés pour préparer ces composés, nous nous sommes intéressés à la méthode préconisée par EVANS, RINN, KUHN et OLAH (64c). Ceux-ci reprenant les travaux de SPRAGUE, GARET et SISLER (60b) pensent que les différents complexes obtenus par action de BF_3 sur les oxydes d'azote sont des mélanges de fluoroborate de nitrosyle ou de nitryle, suivant l'oxyde initial, et de B_2O_3 .

En particulier, ils écrivent la réaction :



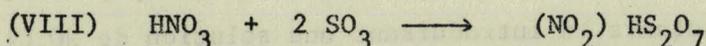
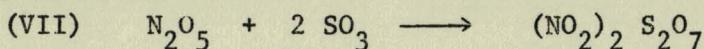
quoiqu'ils n'aient pu montrer la présence d'anhydride borique. Nos essais nous ont fourni un produit blanc très hygroscopique ayant un pouvoir nitrant. Néanmoins, nos dosages après hydrolyse de l'azote par la méthode de DEWERDA et de la somme nitrate + fluoroborate par le nitron, ne nous a pas donné de bilans d'analyse permettant de conclure à l'existence de NO_2BF_4 . De ce fait, nous nous sommes procuré du fluoroborate de nitryle commercial, (Ozark Mahoning). Ce dernier a d'ailleurs fourni des résultats nettement

(x) S.NOEL, résultats inédits, communication personnelle.

différents de ceux obtenus avec le composé décrit plus haut, comme nous le verrons dans la suite de ce travail.

f) *Disulfate de nitryle*
et *Hydrogenodisulfate de nitryle*

Ces deux composés ont été synthétisés par action d'une solution de SO_3 sur une solution de N_2O_5 ou de HNO_3 dans le nitrométhane suivant :



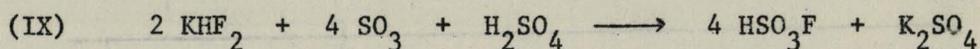
Nous utilisons le même appareillage que celui représenté à la figure 2 pour la réaction $\text{HSO}_3\text{F} + \text{N}_2\text{O}_5$. Le tableau 3, p. 10, montre quelques exemples de dosage.

g) *Fluorsulfate de nitryle*

Ce composé a été signalé pour la première fois en 1950.

WOOLF (50c) l'obtient par l'action combinée de l'anhydride sulfurique du dioxyde d'azote et du trifluorure de brome, alors que GODDARD, HUGHES et INGOLD (50a) en font la synthèse en partant du mélange équimoléculaire d'acide fluorosulfurique et d'anhydride nitrique dans le nitrométhane. Par la suite, HETHERINGTON et ses collaborateurs signalent sa formation par l'action du fluorure de nitryle sur l'anhydride sulfurique (54a) et sur l'acide sulfurique lui-même (57a). ROBERTS et CADY (60a) plus récemment ont formé le mélange **fluorsulfate** de nitryle et **fluorsulfate** de nitrosyle par l'action du dioxyde d'azote sur le difluoroperoxydisulfate. Nous avons retenu et perfectionné la méthode de GODDARD, HUGHES et INGOLD (50a).

L'acide fluorosulfurique, non commercialisé, est obtenu suivant la méthode indiquée par BRAUER (A) à partir des résultats de (32a). Elle consiste à faire réagir un oléum à 60 % de SO_3 sur le bifluorure de potassium.

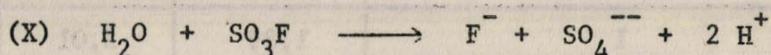


La réaction étant fortement exothermique, on réalise lentement le mélange à basse température, dans un récipient en acier inoxydable, ou en aluminium. A condition de régler l'addition de KHF_2 stocké à -196° et le refroidissement de telle sorte qu'une partie du liquide soit cristallisée, on peut préparer en une seule opération 1 à 2 litres de HSO_3F .

L'excès de HF ou de SO_3 n'ayant pas réagi est éliminé par chauffage à 100° puis on distille deux fois : l'acide passe à 162° . Il titre 99 % au moins.

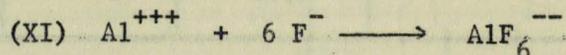
Très corrosif et attaquant même les graisses fluorées, il peut être conservé cependant sans inconvénient dans un récipient en verre pyrex à l'abri de l'humidité. Dans le cas inverse, le verre est attaqué au niveau de la surface.

Le dosage des dérivés de cet acide est tributaire de son hydrolyse.



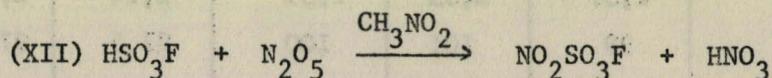
Pour nous affranchir des aléas de cette hydrolyse plus ou moins rapide dans l'eau à 20° , nous dosons F^- et SO_4^{--} issus de (X) après hydrolyse à chaud en présence de carbonates dans un vase en platine.

L'ion sulfate est dosé sous forme de BaSO_4 . Après divers essais la méthode de CHILTON et HORTON (55c) qui dose l'ion fluorure par complexation de l'aluminium



nous a donné les meilleurs résultats. Elle a l'avantage d'être potentiométrique et de n'être pas perturbée par les sulfates.

Pour préparer $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$, GODDARD, HUGHES et INGOLD (50a) opèrent à -10° dans le nitrométhane avec des proportions stoechiométriques suivant (XII)



sans préciser l'ordre d'introduction des réactifs. Nos essais ont montré qu'il fallait éviter le contact entre HNO_3 formé par (XII) et HSO_3F , donc qu'il fallait introduire obligatoirement HSO_3F dans N_2O_5 en excès.

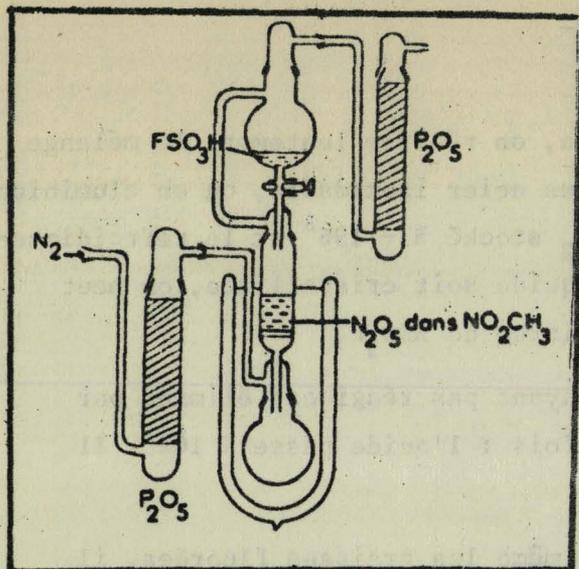


FIGURE 2

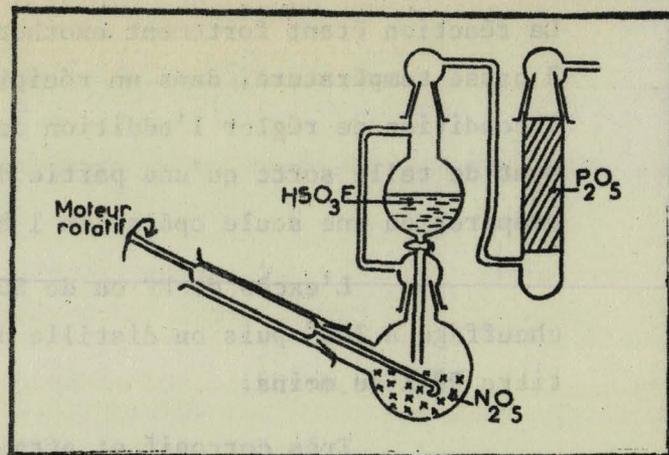


FIGURE 3

TABLEAU 3

DOSAGE $(NO_2)_2S_2O_7$ sur 268 mg

Nombre de mole théorique	N	S	H ⁺
1	1,89	2,01	6,0
1	2,01	1,90	6,2

DOSAGE $(NO_2)HS_2O_7$ sur 223 mg

Nombre de mole théorique	N	S	H ⁺
1	0,97	2,1	5,2
1	0,98	2	5,1

TABLEAU 4

	S x 10 ³ moles		N x 10 ³ moles		F x 10 ³ moles	
Calculé	2,39	2,30	2,39	2,30	2,46	1,58
Trouvé	2,37	2,33	2,39	2,24	2,40	1,56
%	99	101	100	97,5	97,5	99

TABLEAU 5

Quantités en millimoles	S	N	F	H ⁺
Calculées	1,050	1,050	1,050	4,200
Trouvées	1,045	1,029	1,043	3,99
%	99,5	98	99,3	95

L'appareillage est représenté par la figure 2. Le fluorsulfate de nitryle est isolé par filtration, puis séché sous atmosphère d'azote pour éliminer les dernières traces de nitrométhane ; un exemple de dosage est donné au tableau 4 p. 10.

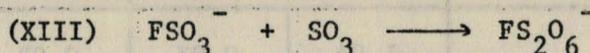
La même préparation sans solvant dans l'appareil de la figure 3 donne un produit très pur (tableau 5, p.10) et très pulvérulent tout en évitant les inconvénients du solvant. Elle nécessite néanmoins un certain doigté. Il faut en effet que HSO_3F soit ajouté goutte à goutte à N_2O_5 , agité violemment et refroidi périodiquement. Après réaction, le ballon est connecté sur une enceinte à vide pendant 2 heures. Ensuite, on chauffe deux heures à 60° au bain marie, le fluorsulfate reste dans le ballon.

h) Fluordisulfate de nitryle

Avant nos travaux, non seulement le fluordisulfate de nitryle n'avait jamais été signalé, mais la caractérisation chimique même de l'ion $\text{F}(\text{SO}_3)_2^-$ n'avait jamais été abordée. Seule l'étude par spectroscopie Raman et par R.M.N. des mélanges d'acide fluorsulfurique et d'anhydride sulfurique avait amené GILLESPIE et ROBINSON (1962) à supposer l'existence de l'ion fluordisulfurique. HAYEK et ses collaborateurs (56b), MUETTERTIES et COFFMAN (58b) ont admis la formation transitoire des sels de sodium et de calcium. Par contre, LEHMAN, dès 1953, (53a) a obtenu le composé $\text{KF}, 2 \text{SO}_3$ dont il a supposé la structure en fluordisulfate, et, plus récemment D.D. DES MARTEAU et G.H.CADY (67b) ont obtenu les sels de Na, K et NH_4 par action du difluorperoxydisulfate sur les peroxyulfates correspondants.

Nous avons mis au point une méthode permettant l'obtention du fluordisulfate de nitryle (68a), méthode qui a été étendue par la suite aux sels de sodium, potassium et lithium, ce dernier, signalé pour la première fois.

Cette méthode consiste dans son principe à faire réagir l'anhydride sulfurique sur les fluorsulfates suivants :



Si $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ se dissout bien dans SO_3 , on ne peut obtenir $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}$ ni par évaporation ni en utilisant des solvants.

TABLEAU 6

Valeur théorique		Valeur trouvée				
N	1	0,97	0,98	1,03	-	1,03
S	2	1,99	2	1,97	2,02	1,92
F	1	1,01	0,97	-	0,98	1,06

TABLEAU 7

Théorique	Trouvé		
	$F(SO_3)_2Li$	$F(SO_3)_2Na$	$F(SO_3)_2K$
S 2	2,07	2,01	1,99
F 1	0,95	0,98	0,96
M (Li,Na,K)	1,05	1,02	1,06

TABLEAU 8

DOSAGE PRODUIT SOLIDE A CHAUD (NO_2SO_3F) sur 145 mg

Nombre de mole théorique	S	N	F	H ⁺
1	1,1	0,94	0,98	2,97
1	1,08	1	-	3,01
1	1,04	0,95	0,97	-

DOSAGE PRODUIT CRISTALLISE A FROID ($NO_2F, 2 SO_3$) sur 225 mg

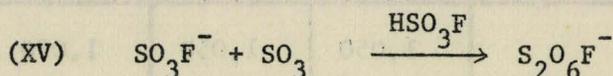
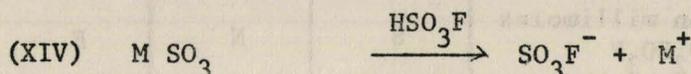
Nombre de mole théorique	S	N	F	H ⁺
1	1,94	0,91	0,93	4,95
1	1,99	0,93	0,98	4,91
1	1,93	0,95	-	-
1	2,02	0,96	0,95	-
1	2,06	0,93	0,97	-

Par contre, en prenant un mélange stoechiométrique de FSO_3^- et SO_3 et en ajoutant peu à peu de l'acide fluorsulfurique, on peut tout solubiliser en élevant lentement la température à 90° . Par refroidissement, il précipite un composé dont l'analyse (tableau 6, p. 12) correspond au composé $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}$.

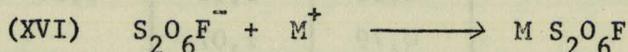
Pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel, nous avons essayé d'appliquer la méthode préparative à des sels alcalins. Dans ce dernier cas, nous n'avons pas noté la solubilisation du fluorsulfate ; mais après addition minimum de HSO_3F en chauffant jusque 90° , on solubilise le tout. En refroidissant le mélange à -20° , on précipite le fluordisulfate correspondant (tableau 7, p. 12), (68b).

Les travaux de GILLESPIE et ses collaborateurs nous ont permis de donner une explication du mécanisme réactionnel. En effet, les auteurs montrent par mesure conductimétrique (64a) et cryoscopique (66b) que les fluorsulfates sont entièrement ionisés dans l'acide fluorsulfurique et que l'ion fluorsulfurique obtenu réagit avec les traces de SO_3 dans le solvant pour donner l'ion $\text{F}(\text{SO}_3)_2^-$ (66b).

Nous aurions donc un premier temps :



Puis en refroidissant de 90° à -20° , la solution se trouve en sursaturation et le fluordisulfate précipiterait.



Le fait que le rendement par rapport au fluorsulfate utilisé ne dépasse jamais 60 % tend à montrer que la solubilité du fluordisulfate n'est pas négligeable à -20° . Il est utile de recycler le filtrat pour éviter des pertes trop importantes en fluorsulfates de nitryle au cours des diverses préparations. Les précipités isolés par filtration à froid sont systématiquement lavés plusieurs fois avec SO_2 liquide et **reclus** sous vide une heure à température ambiante.

L'intérêt de la méthode que nous proposons réside également dans le fait que les fluordisulfates, produits fragiles, sont obtenus à basse température et donc sont beaucoup plus purs.

Il est significatif que HETHERINGTON (54a) faisant réagir NO_2F dans SO_3 en excès, obtient $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ et ne signale pas $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}$.

TABLEAU 9

DOSAGE (NO₂F, 2 SO₃) LAVE AU NITROMETHANE SUR 145 mg

Nombre de mole théorique	S	N	F	H ⁺
1	0,98	0,98	0,96	2,95
1	0,95	0,99	0,97	-

TABLEAU 10

Quantités en millimoles	S	N	F	H ⁺
Calculées	1,351	1,351	1,351	5,404
Trouvées	1,432	1,23	1,28	5,215
%	106	91,5	94,8	96,5

TABLEAU 11

Quantités en millimoles pour NO ₂ SO ₃ F	S	N	F	H ⁺
Calculées	1,050	1,050	1,050	
Trouvées	0,768	1,00	0,721	
%	73	95,5	68,8	
Calculées	1,11	1,11	1,11	0
Trouvées	0,79	1,07		0,28
%	71,5	96		25 (pour NO ₂ ClO ₄)

TABLEAU 11 bis

Quantités en millimoles	S	N	F	H ⁺
Calculées	1,057	1,057	1,057	4,228
Trouvées	1,065	0,976	1,01	4,096
%	101	92,5	94,8	97
Calculées	1,245	1,245		
Trouvées	1,275	1,177		
%	102,1	94,5		

A propos de la réaction (XII) (p.11), nous avons signalé qu'un excès de N_2O_5 était indispensable.

Dans le cas inverse, en effet, le verre est attaqué suite à une libération de HF. Lorsque l'on utilise le nitrométhane comme solvant on obtient un excès de FSO_3NO_2 par rapport à (XII) ce qui indique une réaction avec l'acide nitrique autre donneur de NO_2^+ .

Lorsqu'on réalise le mélange HNO_3 HSO_3F dans le nitrométhane, on observe une forte attaque du verre avec production de SiF_4 en même temps qu'une précipitation progressive de NO_2SO_3F .

En travaillant sans solvant et en ajoutant de l'acide fluor-sulfurique en excès à du N_2O_5 refroidi par l'azote liquide, pour éviter tout échauffement, un dégagement gazeux intense se produit après retour à température ambiante et le verre est fortement attaqué avec production de SiF_4 .

Après évaporation à 80° sous pression réduite pendant une vingtaine d'heures, un solide apparaît peu à peu. Lorsqu'on laisse revenir le réacteur à température ambiante, le mixte prend en masse.

Si on filtre à chaud, on isole un précipité qui, lavé par de l'anhydride sulfureux liquéfié, s'identifie à NO_2SO_3F . Le filtrat recristallisé après refroidissement est lavé également à l'anhydride sulfureux. On obtient une poudre plus ou moins agglomérée dont les bilans d'analyse sont reproductibles. Elle correspond à la composition suivante : $1 NO_2^+$, $2 SO_3$, $1 F^-$ soit NO_2F , $2 SO_3$ (tableau 8, p. 12). Ce composé ne provient pas d'une réaction entre HSO_3F et NO_2SO_3F ainsi que nous l'avions vérifié. Le rapport des masses NO_2SO_3F / NO_2F , $2 SO_3$ dépend des proportions initiales en HSO_3F et N_2O_5 .

Ce composé de formule NO_2F , $2 SO_3$ est différent du fluordisulfate de nitryle dont nous avons donné la préparation précédemment. En particulier, il est détruit dans le nitrométhane qui le transforme en FSO_3NO_2 insoluble avec perte d'un SO_3 (tableau 9, p.14) alors que le fluordisulfate se solubilise et reprécipite après évaporation du solvant. Nous étudierons plus en détail ces composés dans le chapitre III.

REACTIONS ACIDES - SELS DE NITRYLE

Nous avons essayé de généraliser la réaction d'échange de cation que l'on trouve essentiellement pour $A = NO_3^-$.

Ces essais ont été faits surtout avec l'acide fluorsulfurique et avec l'acide disulfurique.

I - ACIDE FLUORSULFURIQUE

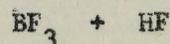
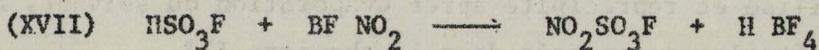
Nous avons fait réagir cet acide sur plusieurs sels de nitryle.

a) Fluorborate de nitryle

Dans un erlenmeyer, si l'on ajoute lentement de l'acide fluorsulfurique à du fluorborate de nitryle jusqu'à dissolution complète du solide et que l'on évapore à température ambiante le mixte sous vide, un très faible dégagement gazeux se produit. Après 24 h, on recueille un précipité. Son dosage montre l'absence de soufre - une teneur en azote et en fluor correspondant au fluorborate de nitryle. Il ne semble pas avoir de réaction à température ambiante.

Si au contraire on effectue la même série d'opérations, en chauffant progressivement jusqu'à 90°, un dégagement gazeux important se produit à cette température. Le dosage du solide obtenu permet de l'identifier à NO_2SO_3F (tableau IO, p.14). Il est exempt de silicium.

La réaction peut s'écrire :



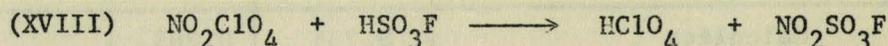
Le liquide recueilli dans la partie refroidie ne peut être dosé avec précision, il s'agit certainement d'un mélange de HF, BF₃ et HSO₃F. D'ailleurs le piège utilisé pour recueillir ce mélange est attaqué (HF libre). L'étude de la partie volatile vers 0° montre la présence en SiF₄.

b) Perchlorate de nitryle

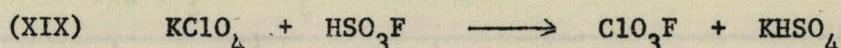
Avec NO₂ClO₄, on observe qualitativement les mêmes phénomènes que pour NO₂BF₄. A froid, NO₂ClO₄ se dissout dans HSO₃F et un solide apparaît au fur et à mesure que l'on évapore HSO₃F. Les dosages donnés au tableau 11 page I4 (NO₂ClO₄ masse moléculaire = 145,5 et NO₂SO₃F masse moléculaire = 145) montrent qu'il est constitué par un mélange de perchlorate et fluorsulfate de nitryle. Si l'on chauffe lentement sous pression réduite un dégagement gazeux a lieu vers 60 - 70°, température plus basse que pour la réaction NO₂BF₄ + HSO₃F.

Les dosages du solide, après lavage, (tableau 11, p. I4) montrent la formation de NO₂SO₃F.

On pouvait supposer :



mais les gaz piégés, analysés par spectre I.R. montrent les bandes caractéristiques du composé ClO₃F (56d). Or le fluorure de perchloyle s'obtient par la réaction (56e)



On peut se demander si en raison de la température atteinte, la réaction de (XIX) n'est pas prépondérante :

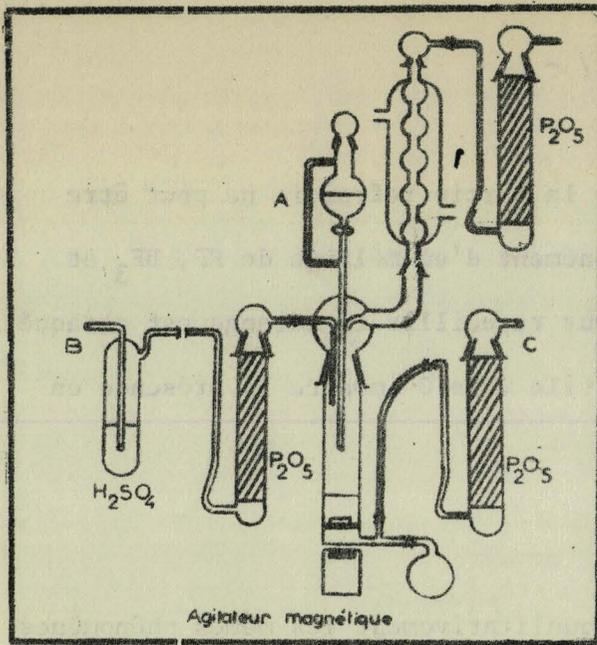


FIGURE 4

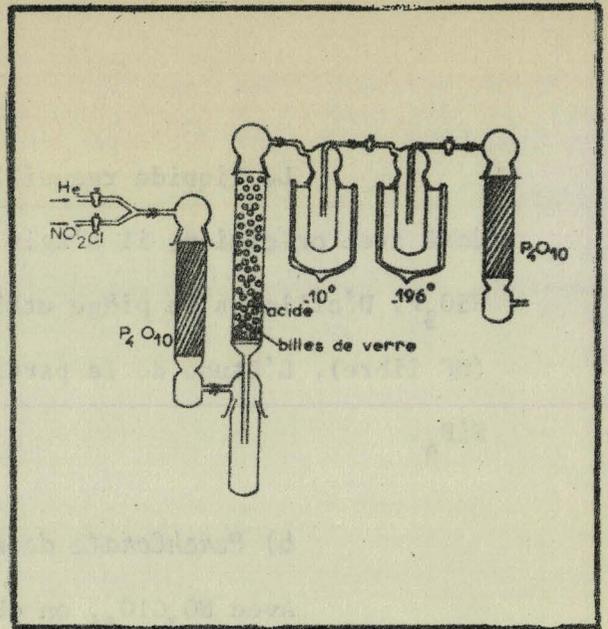


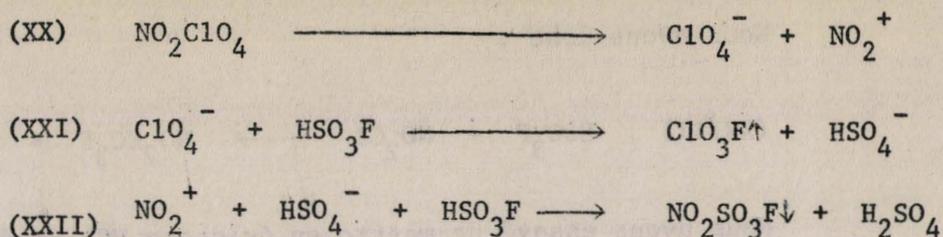
FIGURE 5

TABLEAU I2

NO ₂ Cl + HSO ₃ F dans NO ₂ CH ₃				
Quantités en millimoles	S	N	F	H ⁺
Calculées	1,40	1,40	1,40	5,60
Trouvées	1,404	1,36	1,379	5,18
%	100,2	97,1	98,5	92,5

Réaction FSO ₃ H + NO ₂ Cl liquide sans solvant				
Quantités en millimoles	S	N	F	H ⁺
Calculées	0,265	0,265		
Trouvées	0,278	0,26		
%	102	98,2		

Réaction FSO ₃ H + NO ₂ Cl gaz				
Quantités en millimoles	S	N	F	H ⁺
Calculées	2,684	2,684	2,684	2,684
Trouvées	2,668	2,272	2,606	2,563
%	99	84,5	97,1	95,5
Calculées	2,512	2,512	2,512	2,512
Trouvées	2,532	2,436	2,547	2,349
%	100,9	97	101,4	93,5



Nous rappelons ici que HETHINGTON a isolé $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ dans H_2SO_4 (57a)

c) Chlorure de nitryle

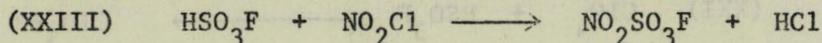
Cette réaction a été faite dans le nitrométhane et en absence de solvant. Dans un premier temps, nous avons pris NO_2Cl en excès. Nous avons utilisé l'appareillage représenté à la figure 4. L'acide fluorsulfurique est stocké au départ dans l'ampoule A, le réfrigérant r ascendant est alimenté par une pompe à circulation en alcool refroidi à -60° . Par la tubulure latérale B, on introduit NO_2Cl gaz. Celui-ci se condense au fur et à mesure dans le réfrigérant r. Après liquéfaction, on ajoute goutte à goutte HSO_3F en excès. Il ne se forme aucun précipité immédiat. Au bout de quelques heures, on voit quelques cristaux apparaître à la surface du liquide contre le récipient de verre. En absence de nitrométhane, la réaction est encore plus lente.

Après une dizaine d'heures de contact à -15° puis filtration et lavage, nous avons recueilli une petite quantité de solide. Les dosages (tableau I2 page I8) et le cliché Debye Scherrer correspondent à $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$.

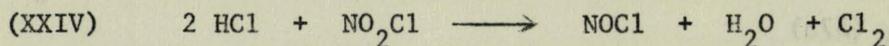
Dans un deuxième temps, nous avons utilisé l'acide fluorsulfurique en excès.

On fait barboter NO_2Cl dans l'acide pendant plusieurs heures à température ambiante. L'acide mousse très vite et des petits cristaux se collent sur les parois. Après filtration et lavage, on obtient encore $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$. Le diffractogramme X et les dosages (tableau I2) le confirment.

Nous avons donc :



Nous avons essayé de mettre en évidence HCl produit. Cette caractérisation est difficile car HCl réagit avec NO_2Cl suivant



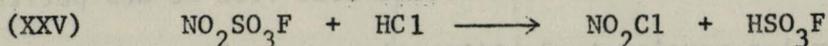
d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Pour caractériser HCl, nous avons utilisé l'appareillage de la figure 5. La cinétique de XXIII étant lente, il est nécessaire d'augmenter le temps de contact de NO_2Cl avec HSO_3F et d'éviter au mieux la réaction parasite (XXIV).

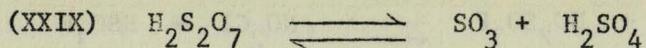
Dans un réacteur tubulaire haut de 30 cm et de 3 cm de diamètre et rempli de billes de verre, dont le plancher est un disque fritté, on verse de l'acide fluorsulfurique. Un courant gazeux, mélange d'hélium et de NO_2Cl , est injecté sous la pastille de verre fritté (le rapport des débits est de l'ordre de 1 à 50 pour $\text{NO}_2\text{Cl}/\text{He}$). Des bulles minuscules traversent alors l'acide et cheminent très lentement au travers des billes. Les gaz sont piégés à la sortie. Au bout de plusieurs heures, on obtient dans le piège un condensat blanc bouillant vers -80° (neige carbonique) et donnant le spectre I.R. de HCl avec des traces de dérivés azotés ce qui confirme (XXIII).

Néanmoins l'action de HCl sur $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ redonne HSO_3F et NO_2Cl . Elle est violente à température ambiante et s'effectue dès la température de HCl liquide.

Nous avons :



de l'autre (56f) :



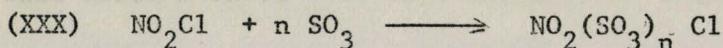
L'action sur différents sels de nitryle a donné les résultats suivants :

A chaud, l'influence de (XXIX) devient prépondérante, par exemple, le perchlorate de nitryle donne des composés explosifs. A froid, la réaction est très lente et peut se faire suivant les deux dissociations de l'acide disulfurique.

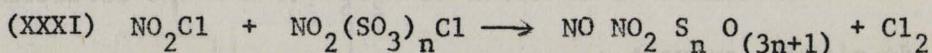
En effet, nous obtenons des solides dont les bilans analytiques diffèrent d'une expérience à l'autre ce qui fait supposer à l'obtention de mélanges.

L'action du chlorure de nitryle est plus intéressante. En effet, après passage de NO_2Cl dans l'acide fondu à 40° ou dans une solution dans le nitrométhane, un précipité apparaît. Celui-ci également donne des bilans analytiques non reproductibles suivant les expériences. Par contre, en utilisant le dispositif de la figure 5, les gaz piégés de couleur jaune vert ne donnent aucun spectre I.R. et en spectroscopie Raman, on obtient la fréquence de Cl_2 .

Nous pensons que la réaction se fait suivant :



qui réagit avec NO_2Cl suivant :

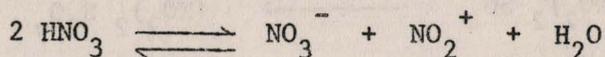


Le spectre I.R. des solides montre les bandes caractéristiques de NO^+ et NO_2^+ .

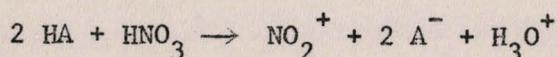
III - INTERPRETATION DES RESULTATS

L'anhydride nitrique semble avoir une place particulière comparé aux autres sels de nitryle. Ceci est dû à la formation d'acide nitrique, agent nitrant ($HA = HNO_3$).

En effet, cet acide se dissocie suivant :



et en présence d'un acide fort, cette ionisation est accentuée :



le domaine d'acidité se situant dans les milieux très acides. (D)

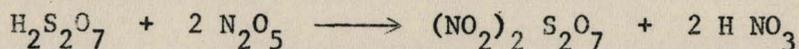
Par ailleurs, N_2O_5 souvent utilisé en excès est très dissocié dans l'acide nitrique et augmente aussi la concentration de l'ion NO_2^+ et NO_3^- .

De ce fait, l'acide nitrique joue le rôle d'un donneur de NO_2^+ en présence d'un acide fort, ce qui renforce le pouvoir nitrant de N_2O_5 .

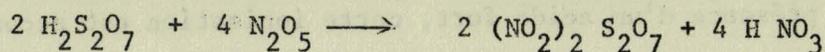
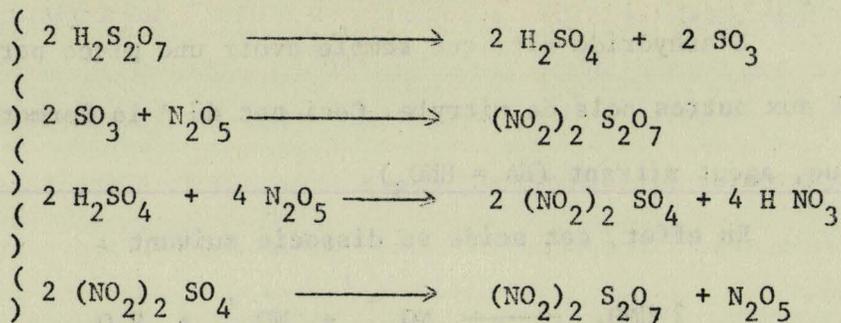
Par contre, avec les autres sels de nitryle, nous avons formation d'un acide dont la base associée est très accepteur de NO_2^+ , ce qui peut donner lieu à des solutions ioniques en équilibre. Pour que la réaction puisse s'effectuer, il faut que cet équilibre soit déplacé, soit par élimination de cet acide, s'il est volatile (HCl), soit par décomposition (HBF_4), soit par réaction secondaire (ClO_3F).

Dans le cas de l'acide disulfurique, la réaction avec N_2O_5 peut s'expliquer suivant deux modes de réactions :

a) $H_2S_2O_7$ réagit comme donneur de protons



b) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ réagit comme donneur de SO_3



On ne peut donc déterminer le mode réactionnel réel.

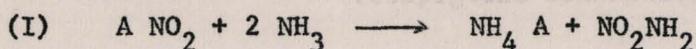
Nous pouvons néanmoins considérer cet acide essentiellement comme un donneur de SO_3 en présence d'un sel de nitryle.

Il semble donc que les réactions de synthèse des sels de nitryle à partir d'une réaction acide plus sel puissent être généralisées. Néanmoins, le nitrate de nitryle semble tenir un rôle préférentiel dans ce type de réaction.

CHAPITRE II

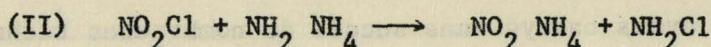
AMMONOLYSE DES SELS DE NITRYLE

La structure ionique des sels de nitryle et la dissociation de l'ammoniac liquide conduisent naturellement à envisager la réaction de ces sels avec l'ammoniac liquide à basse température suivant :



Ce schéma réactionnel (34a) déjà appliqué à quelques sels de nitrosyle par R. SCHWARTZ et H. GIESEK (35a) avait permis de supposer la formation de nitrosamine quoique ce composé n'ait jamais été isolé.

Trois sels de nitryle ont fait jusqu'ici l'objet d'une telle étude. BATEY et SISLER (52a) ainsi que SHINEMAN (58d) ont étudié l'ammonolyse de NO_2Cl et n'ont pas obtenu de nitramide. Au contraire, la réaction se fait suivant :



Plus récemment, CANIS (63a) a étudié l'action de l'ammoniac sur N_2O_5 . Elle indique que si la caractérisation du nitrate d'ammonium est facile, il est indispensable de modérer la réaction pour pouvoir détecter la nitramide. Les divers dispositifs expérimentaux réalisés n'ont pas permis à l'auteur d'identifier la nitramide sans ambiguïté, bien que le bilan réactionnel s'accordât avec sa formation transitoire.

La même année, MANDELL (63e) indique la formation de nitramide lors de la réaction de NO_2F sur NH_3 dans l'éther.

Il nous a paru intéressant étudier de manière systématique ces réactions d'ammonolyse, d'abord dans le but d'isoler de la nitramide par voie minérale, et ensuite d'étudier comparativement la réactivité de différents sels de nitryle dans la réaction I.

DONNEES EXPERIMENTALES

La grande difficulté de cette étude réside dans la mise en oeuvre des expériences. En effet, les sels de nitryle réagissent violemment sur l'ammoniac, avec déflagration et inflammation. D'autre part, dans le cas où l'on obtiendrait de la nitramide, celle-ci très fragile est décomposée avec une extrême facilité suivant III par les sels de nitryle qui sont des deshydratants énergiques.



On sait également que les bases détruisent la nitramide. L'expérience montre qu'elle ne résiste pas à des traces d'ammoniac gaz. Un flacon ouvert à côté de nitramide suffit à la décomposer.

CANIS (63a) condensait lentement NH_3 sur du N_2O_5 à -80° et notait une réaction très violente dès que les gouttes d'ammoniacque liquifiées touchaient le nitrate de nitryle. Nous avons repris une partie de son travail et réussi à réaliser ces expériences d'ammonolyse, que nous avons mis au point dans un premier temps avec N_2O_5 avant de l'étendre aux autres sels.

Nous avons essayé sans succès de nombreuses techniques opératoires.

Toutes les condensations d'ammoniac sur le nitrate de nitryle à diverses températures, à l'état pur ou dispersé dans de la silice ou de l'alumine ont donné lieu à des résultats ^{négatifs}. Dans certains cas, la quantité de réactifs utilisés étant élevée, nous avons eu de violentes explosions. De même, N_2O_5 en solution dans CCl_4 , dans l'éther ou en suspension dans divers fréons, ne nous ont pas permis d'obtenir de la nitramide après traitement à l'ammoniac. Le premier problème à résoudre était celui du mélange des réactifs à très basse température.

Nous avons remarqué que de très petites quantités de N_2O_5 amenées à la température de l'azote liquide, se dissolvaient dans l'ammoniac à -70° sans réaction violente.

C'est alors que nous avons réalisé un appareillage spécial représenté par la figure 1. Il permet l'introduction par petites quantités de N_2O_5 stocké à l'abri de l'humidité à -196° (B) dans de l'ammoniac liquide partiellement solidifié (A).

Le dispositif d'injection comprend un tube avec butée annulaire ;

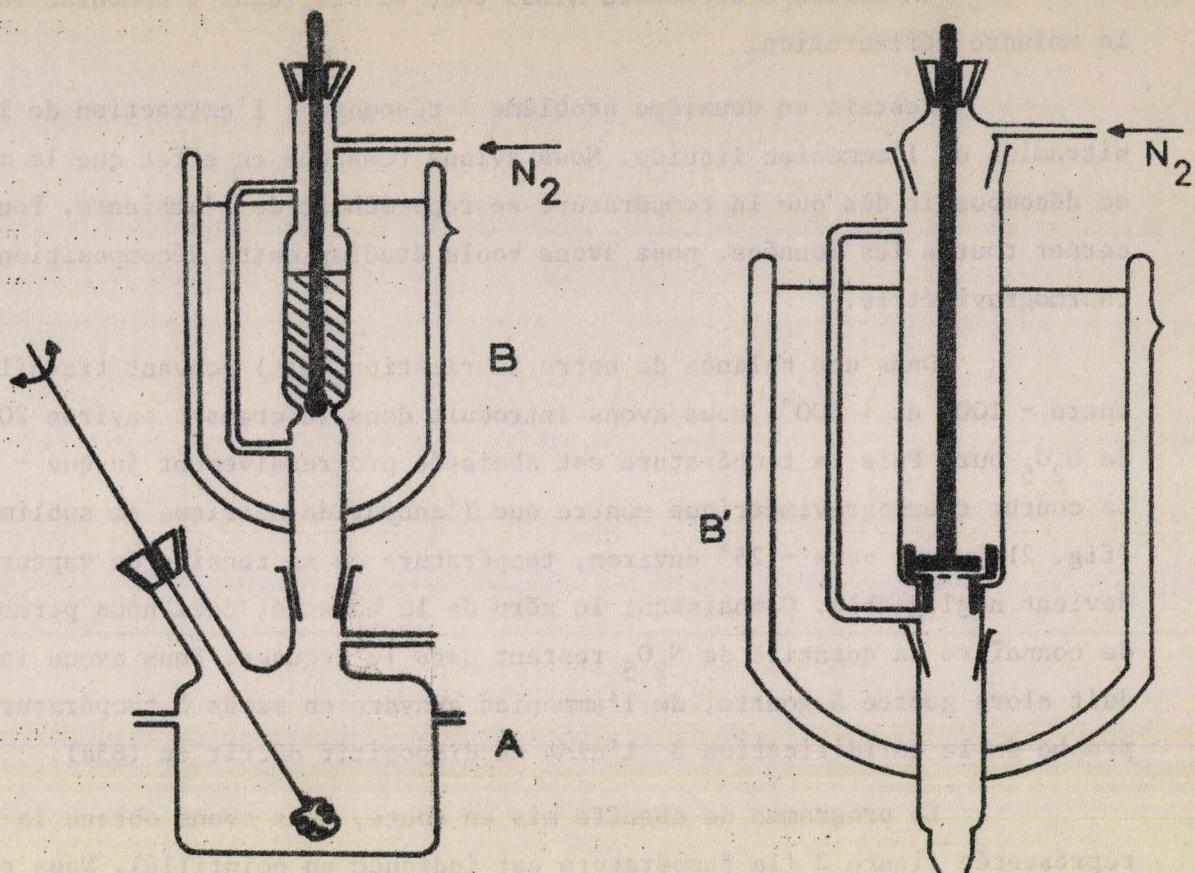


FIGURE 1

un obturateur sphérique ajusté est maintenu par une tige de verre traversant à frottement doux un bouchon rôdé en téflon. Une tubulure latérale permet une entrée d'azote sec qui peut s'écouler à l'aide d'un by pass par la partie A contenant l'ammoniac, évitant ainsi les surpressions et les remontées de vapeur d'ammoniac dans B ; l'ensemble est entouré par un vase d'Asonval.

On condense un excès d'ammoniac dans A muni d'une agitation mécanique et placé dans un mélange réfrigérant. On adapte B et fait passer de l'azote sec. Puis, on introduit de l'azote liquide dans le vase et on verse rapidement N_2O_5 (20-40 g), l'obturateur étant en place. Après équilibre de température -196° en B, -78° en A, on introduit par petites fractions N_2O_5 (200-300 mg). L'opération dure 15 à 30 mn.

Si l'ammoniac est soumis à une purification classique : dessiccation - distillation fractionnée, il est nécessaire d'avoir de l'anhydride nitrique très pur ne serait-ce que pour l'avoir sous forme de cristaux friables.

On arrive à dissoudre ainsi tout le N_2O_5 dans l'ammoniac sans la moindre déflagration.

Restait un deuxième problème à résoudre ; l'extraction de la nitramide de l'ammoniac liquide. Nous avons remarqué en effet que le mixte se décomposait dès que la température se rapprochait de l'ambiante. Pour cerner toutes les données, nous avons voulu étudier cette décomposition par thermogravimétrie.

Dans une balance de notre fabrication (65a) pouvant travailler entre -100° et $+500^\circ$, nous avons introduit dans le creuset environ 200 mg de N_2O_5 pur. Puis la température est abaissée progressivement jusque -90° . La courbe thermogravimétrique montre que l'anhydride nitrique se sublime (fig. 2) jusque vers -25° environ, température où sa tension de vapeur devient négligeable. Connaissant le zéro de la balance, ceci nous permet de connaître la quantité de N_2O_5 restant dans le creuset. Nous avons introduit alors goutte à goutte, de l'ammoniac anhydre en excès à température proche de la solidification à l'aide du dispositif décrit en (65a).

Le programme de chauffe mis en route, nous avons obtenu la courbe représentée figure 2 (la température est indiquée en pointillé). Nous remarquons que, dès que la température atteint -75° , la masse diminue. Cette perte de masse est régulière jusque 0° .

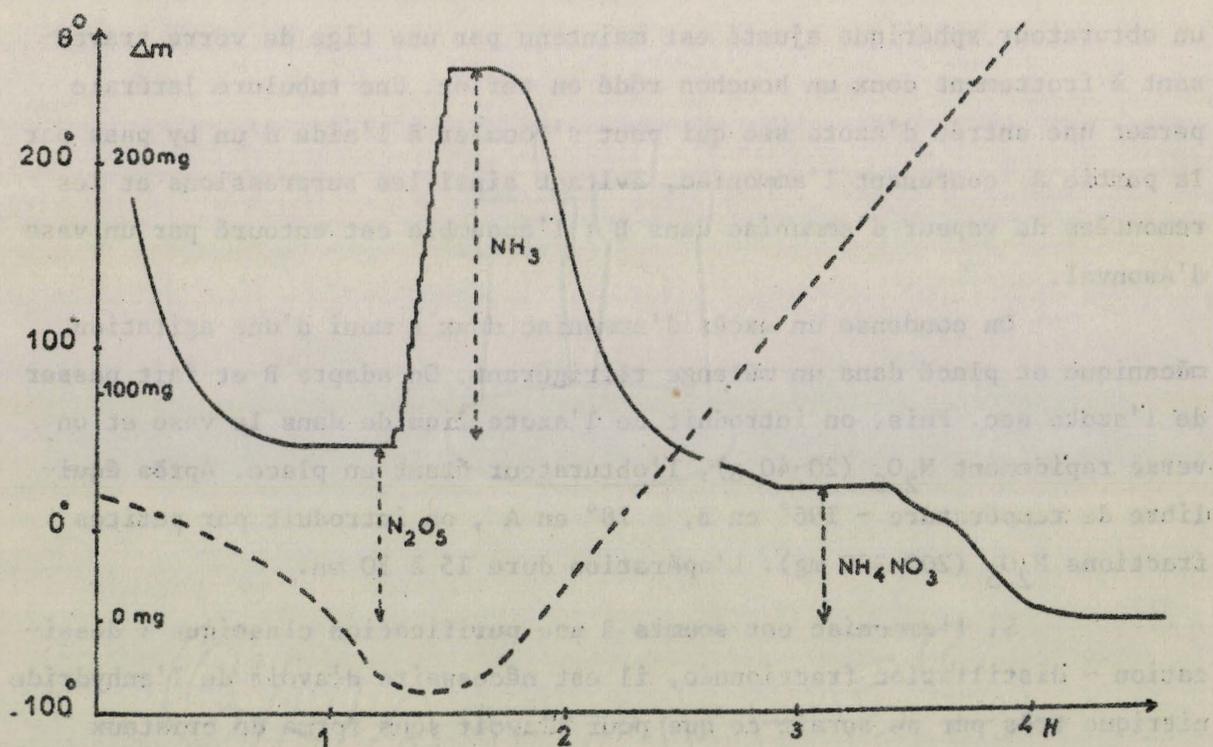


FIGURE 2

Aucune discontinuité ne permet de conclure à une déflagration. Après élimination de l'ammoniac des ammonicates de $\text{NH}_4 \text{NO}_3$, on retrouve la courbe de décomposition de $\text{NH}_4 \text{NO}_3$. La quantité de nitrate d'ammonium obtenu, correspond mole à mole suivant I à la quantité d'anhydride nitrique introduit.

Nous voyons, à partir de cette expérience, qu'il est impossible d'extraire de la nitramide par évaporation de l'ammoniac à température ambiante, puisque nous ne retrouvons alors que du nitrate d'ammonium comme CANIS (63a).

A cette fin, nous avons utilisé une autre méthode. Nous avons préféré passer par une solution aqueuse, solution où la nitramide est stable dans un domaine de pH compris entre 1 et 6.

La solution d'ammoniac liquide est introduite par petites fractions dans un bécher contenant de l'air liquide et broyée grossièrement avec un agitateur. Les grains sont introduits par petites quantités dans une solution d'acide nitrique dont la température est maintenue au voisinage de 0° et dont le pH est voisin de 2. Ce pH est ajusté constamment de façon à ne pas dépasser 4.

On extrait à l'éther comme dans la méthode classique de THIELE et LACKMANN améliorée par MARLIES et LA MER (E) et l'on précipite à l'éther de pétrole ou à l'isopentane. Les courbes potentiométriques en cours d'extraction et celles du produit fini (pK_A 6,6 et évolution rapide du pH vers les valeurs élevées dès qu'on atteint pH 7,5) (voir chapitre III), la décomposition très rapide avec dégagement gazeux en milieu alcalin, caractérisent la nitramide sans ambiguïté. De plus, l'aspect du solide, sa solubilité dans l'éther, son insolubilité dans l'isopentane, sa décomposition thermique se terminant vers 100° en déflagration sans laisser de résidu, la mise en évidence de H_2O et N_2O dans les produits de décomposition confirment cette caractérisation.

La quantité de nitramide obtenue est dosée potentiométriquement (sur une prise d'essai) avant extraction à l'éther ce qui permet de déterminer le rendement à l'extraction. Néanmoins, pour les composés contenant BF_3 , SbCl_5 , AlCl_3 , ce dosage n'a pu être fait, les courbes potentiométriques étant perturbées par ces composés.

Nous avons utilisé cette technique avec tous les sels de nitrile. Néanmoins, lorsque ceux-ci n'étaient pas des solides mais des gaz ou des li-

quides, nous les avons solidifiés au préalable, dans l'azote liquide. L'injecteur de la figure 1 a dû être modifié en conséquence. En effet, la finesse des grains joue un rôle important. Ceci nous a amenés dans le cas de NO_2Cl à utiliser une technique particulière de broyage, puis de tamisage à -196° . NO_2Cl est congelé en gouttes et broyé grossièrement sous une couche d'azote liquide. Le tamisage est effectué dans un appareil analogue à celui de la figure 1, dans lequel on loge à l'endroit de la butée annulaire deux toiles croisées en acier inox, serties dans un manchon de matière plastique (fig. 1 bis).

Un piston en aluminium portant des alvéoles irrégulières sur sa face plane inférieure et grossièrement ajusté au diamètre intérieur du manchon, permet, par rotation autour de son axe vertical de faire passer la poudre par le tamis. Ce piston est refroidi préalablement à -196° . Dans ces conditions, aucune attaque n'est décelable après tamisage. D'ailleurs, il reste toujours un résidu de poudre sur le tamis de sorte qu'une pollution même en cas d'attaque superficielle est impossible.

En raison de cette technique particulière, les masses de NO_2Cl utilisées ne peuvent être évaluées qu'à 1 g près alors que dans les autres cas, les pertes par adhérence sont faibles, les produits étant bien pulvérulents, ce qui permet de considérer que les masses introduites sont connues à $\pm 0,1$ g près. La masse de nitramide extraite est déterminée à 0,01 g près (65c), (67d).

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

Tous les sels de nitryle étudiés donnent avec l'ammoniac liquide de la nitramide à l'exception du chlorure et de ses dérivés. En effet, ~~dans ce cas, que l'ordre~~ soit l'ordre d'introduction des réactifs, on ne caractérise jamais NO_2NH_2 . Ceci est en accord avec les observations de BATEY et SISLER (52a), d'abord, puis de SHINEMAN (58d) qui obtiennent de la chloramine et du nitrite d'ammonium montrant ainsi la possibilité d'ionisation de NO_2Cl en Cl^+ et NO_2^- .

En vue d'établir une comparaison entre les sels de nitryle, nous avons déterminé dans chaque cas le rendement net en nitramide isolée par rapport au sel de nitryle introduit, soit $\frac{\text{NO}_2\text{NH}_2}{\text{NO}_2^+} \times 100$; mais comme la nitramide est très fragile et difficile à extraire entièrement, les valeurs trouvées risquaient de ne pas être représentatives de la réaction. C'est pourquoi nous avons par la suite déterminé le rendement brut en solution aqueuse immédiatement après neutralisation. Celui-ci n'a pas de véritable valeur intrinsèque, il doit être considéré comme une possibilité minimum. Mais la reproductibilité à quelques % près permet d'en tirer des renseignements semi-quantitatifs.

Le rapport $\frac{\text{rendement net}}{\text{rendement brut}} \times 100$ que nous appelons rendement d'extraction, reste approximativement constant, sauf si la solution initiale est diluée. Donc dans les cas où on ne peut déterminer le rendement brut, la valeur du rendement net pourra servir de point de comparaison valable, à condition de se limiter toujours à des conclusions semi-quantitatives. Le tableau I donne les valeurs expérimentales.(p.32).

Compte tenu des remarques précédentes, le rendement de nitramide trouvé peut être considéré comme spécifique du sel de nitryle. Il est très variable de l'un à l'autre, et décroît dans le sens : N_2O_5 ,

T A B L E A U I

Masse utilisée (g)	Rendement brut après passage en phase aqueuse %	Masse de $\text{NO}_2 \text{NH}_2$ extraite (mg)	Rendement total net %	Rendement d'extraction %	
N_2O_5	100 à 200 10,8 15 6,5	61,5	1120	18 à 22	30
		62	1560	18	29
		65	860	23	35
NO_2BF_4	11 13 9,3	43 ?	800	15,5	35 ?
			870	14,3	
			550	12,7	
NO_2ClO_4	19 13 15 9,5 13 15		1040	13	34 35,5 33
			740	13,5	
			710	11	
		40	550	13,7	
		38,5	760	13,8	
FSO_3NO_2	16,5 12 18 26	32		12	37
		32	620	10,4	33
		31,6	800	12,7	40
		32	1420		
$\text{S}_2\text{O}_7(\text{NO}_2)_2$	13 28 16 15,5 19		440	7,3	31 34 29
			1000	7,8	
		28	650	8,7	
		29	710	9,8	
		26,5	660	7,5	
$\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}$	15 12 8	18	410	6,1	34
		14	240	4,3	31
		16	360	5,1	32
$8 \text{BF}_3 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_5$	33 11,2 7	15 ?	900	6,4	30 ?
			150	3,2	
			100	3,3	
$\text{NO}_2 \text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$	23 13 27 15 14		290	5	22 10,5
			110	3,3	
			100	1,4	
		6,5	50	1,4	
		8	30	0,85	
NO_2Cl	23 5	0	0	0	0
		0	0	0	0
$\text{NO}_2\text{Cl}, \text{AlCl}_3$..	50	0	0	0	0
NO_2SbCl_6	20	0	0	0	0

NO_2BF_4 , NO_2ClO_4 , NO_2FSO_3 , $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}$, complexe $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ et l'ensemble NO_2Cl , NO_2SbCl_6 , NO_2AlCl_4 . Ces deux derniers composés consistaient en des mélanges NO_2Cl plus l'acide de Lewis correspondant. Nous pensions ainsi exalter le pouvoir donneur de NO_2^+ du chlorure de nitryle effet qui s'observe effectivement dans les nitrations organiques (6Ib).

Remarquons que dans tous les cas, nous avons observé la formation de sels d'ammonium, sans toujours nous préoccuper cependant du sort de l'anion.

Si la réaction de type I donne des rendements en nitramide variables, mais reproductibles, c'est que, ou bien la cinétique de I est lente est variée avec l'anion du sel de nitryle, ou bien l'on a affaire à un équilibre.

Dans les deux cas on peut penser que l'origine du phénomène est la structure plus ou moins ionique de A^-NO_2^+ que l'ammoniac distingue en raison de sa constante diélectrique faible. Il est en effet bien connu que l'ammoniac ionise peu les sels qu'il dissout.

Qu'il s'agisse d'une cinétique lente ou d'un équilibre, il faut admettre qu'une fraction du sel de nitryle se trouve dissoute à l'état covalent, au moins pendant un certain temps s'il n'y a pas équilibre.

Déjà CANIS (63a) avait noté la présence de N_2O_5 dans le bilan analytique fait après réaction avec l'ammoniac. Elle avait été amenée à supposer une hétérogénéité du milieu. Cette hétérogénéité que nous avons constatée aussi, peut s'expliquer par la formation d'une couche protectrice de nitrate, lorsque la solution est saturée en ce dernier et ne peut constituer une preuve décisive en faveur d'un équilibre. Il fallait donc passer par l'intermédiaire d'une solution sans précipité et montrer qu'il reste une fraction de sel de nitryle non ammonolyté.

Pour ce faire, on dissout environ 20 g de N_2O_5 dans 150 cm^3 d'ammoniac en prenant soin qu'il ne reste pas d'insoluble. Le mixte est alors transvasé rapidement dans un récipient rempli d'azote liquide. Le solide qui en résulte est finement broyé et la poudre obtenue introduite dans un ballon rodé comportant des canelures latérales. Le ballon est plongé dans un bain thermostaté à -90° . Un joint tournant permet, par rotation du ballon de "lyophiliser" la poudre ammoniac + produits. Après deux heures (à -90°), on élève progressivement, en 20 heures, la température du bain jusque -60° environ. Le solide obtenu est lavé dans un premier temps au chloroforme, puis à l'éther, tous deux à -60° . Dans la phase étherée, on retrouve de la nitramide en faible quantité.

Le chloroforme, bon solvant de N_2O_5 et très mauvais solvant de NH_2NO_2 , est lavé à l'eau distillée. La solution aqueuse est acide et contient l'ion NO_3^- .

Il est vrai que la quantité d'acide mise en évidence est très faible, mais il ne faut pas oublier que la décomposition de NO_2NH_2 libère de l'eau qui hydrolyse N_2O_5 . En se basant sur les observations faites par LEGRAND (68a) à propos de l'ammonolyse des hydrogène disulfates, on peut penser en effet que l'hydrolyse est une réaction plus rapide que l'ammonolyse de sorte qu'une partie de N_2O_5 se retrouve finalement sous forme de nitrate d'ammonium.

Sur ce point, nos observations sont en accord avec les résultats de CANIS (63a) (NH_4NO_3 toujours en excès par rapport à la stoechiométrie de I).

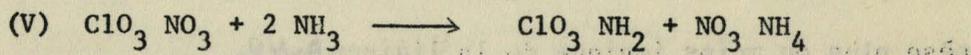
Pour les autres sels de nitryle, il ne nous a pas été possible d'utiliser la même technique faute d'avoir trouvé un solvant qui soit encore liquide à -60° .

Dans ce cas, nous opérons de la manière suivante :

• Après avoir dissous intégralement le sel de nitryle dans l'ammoniac, on congèle la solution dans l'air liquide, on broie le solide et on introduit le broyat par petites fractions dans de l'eau. La nitramide est instantanément détruite. En fin d'essai, on déplace l'ammoniac par la soude. On constate alors que le résidu contient une proportion importante de nitrate par rapport au sel de nitryle utilisé, proportion qui atteint 50 % dans le cas du perchlorate et du fluorsulfate de nitryle.

Or, dans l'ammoniac liquide nous ne pouvons avoir que : A^- , $A NO_2^-$, NO_2NH_2 , NH_3 et NH_4^+ . Seul $A NO_2^-$ par hydrolyse basique peut donner du nitrate. On peut donc supposer dans le cas du perchlorate et du fluorsulfate que la moitié seulement réagit avec NH_3 . L'hydrolyse préalable du sel de nitryle est à rejeter. Etant donné les précautions prises elle ne peut être que très faible.

Bien sur, il restait encore d'autres explications de la présence de nitrate. En effet, NO_2^+ étant fortement attracteur d'électrons, on pouvait envisager dans le cas d'un sel oxygéné de nitryle qui a servi aux essais $A O NO_2^+$ (ex : $ClO_4^- NO_2^+$) un équilibre $A O^- NO_2^+ \rightleftharpoons A^+ NO_3^-$ qui aurait pu expliquer la formation de nitrate. Mais dans ce cas, on aurait dans le cas du perchlorate :



L'amidure de perchlore existe et son sel de potassium ClO_3NK_2 est facile à préparer (59a).

Or, le solide obtenu après lyophilisation du mixte $NO_2ClO_4 \cdot NH_3$ selon la technique décrite plus haut, ne présente aucune bande commune en IR avec des échantillons de ClO_3NH_2 . Il en a été de même après traitement à la potasse dans l'alcool, méthode qui donne ClO_3NK_2 .

Nous pouvons en déduire que la réaction (V) ne se fait pas. et que si l'hydrolyse basique donne du nitrate c'est que celui-ci provient du sel de nityle dissous non transformé.

D'ailleurs, si au lieu d'hydrolyser le résidu de la lyophylisation à basse température on le fait réagir sur du benzène, on obtient un dérivé nitré.

Une preuve d'équilibre encore plus évidente était la réalisation de la réaction inverse.

Pour ce faire, nous avons dissout la nitramide dans une solution de fluorsulfate d'ammonium ou de perchlorate dans NH_3 liquide.

Après lyophylisation d'une partie de l'ammoniac, le résidu est traité par l'eau comme ci-dessus. Après élimination totale de NH_4^+ , on peut doser des quantités non négligeables de nitrate allant dans certains essais jusqu'à 1 millimole pour 2 g NO_2NH_2 .

Par ailleurs, la caractérisation de NO_3^- par la diphénylamine sulfonée (C) est nette alors qu'aucun des réactifs utilisés ne donne de test positif.

Tous ces essais accréditent une hypothèse qui est tout le contraire d'une évidence :

La réaction $\text{A NO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{A NH}_4 + \text{NO}_2\text{NH}_2$ est réversible. Le déplacement dans le sens gauche droite est probabeement lié au caractère plus ou moins ionique de la liaison A-NO_2

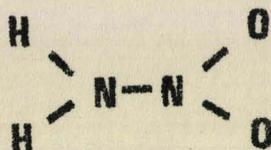
Les moins réactifs des sels de nityle auraient donc une polarité $\text{NO}_2^+ \text{A}^-$ de plus en plus faible et un caractère covalent de plus en plus marqué avec un doublet σ de plus en plus symétriquement disposé.

Le déplacement de ce doublet vers NO_2^+ permet de dépasser le stade purement covalent en introduisant la polarité $\text{NO}_2^{-\delta} \text{Cl}^{+\delta}$

CHAPITRE III

NITRAMIDE ou AMIDURE de NITRYLE

Depuis que THIELE et LACHMAN ont synthétisé ce composé (95a) par action de l'acide sulfurique sur le nitrocarbamate de potassium, de nombreuses structures ont été proposées pour cet isomère de l'acide hyponitreux. Son étude cristallographique par diffraction X (57b) et moléculaire par spectre Raman (48a) ou Infra Rouge (58a) a montré que la forme plane :



semble la plus probable.

Compte tenu de son mode d'obtention par ammonolyse des sels de nitryle, on peut envisager la nitramide comme l'amidure de nitryle et l'étudier en tant que dérivé de NO_2^+ .

La nitramide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acétone, elle se décompose suivant (95a) vers 75° , seuil abaissé par une trace d'eau. Sa solution aqueuse est faiblement acide ; BRONSTED et KING (27a) ont déterminé la constante d'ionisation :

$$\frac{[\text{H N NO}_2^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2 \text{ N NO}_2]} = 2,55 \cdot 10^{-7} \text{ à } 15^\circ$$

La courbe de neutralisation de la nitramide par une base forte dans l'eau montre (63a) que dès que le pH dépasse 7, le sel de sodium se décompose rapidement en soude et en oxyde nitreux. De ce fait, le pH augmente (sans addition de soude), on obtient alors une courbe de neutralisation caractéristique (Fig. 1).

Les solutions aqueuses ne sont pas stables, surtout en présence de substances pouvant libérer une base, même faible, tels que les carbonates et les acétates ; par contre, les ions H^+ les stabilisent légèrement. De nombreux travaux ont étudié cette stabilité.

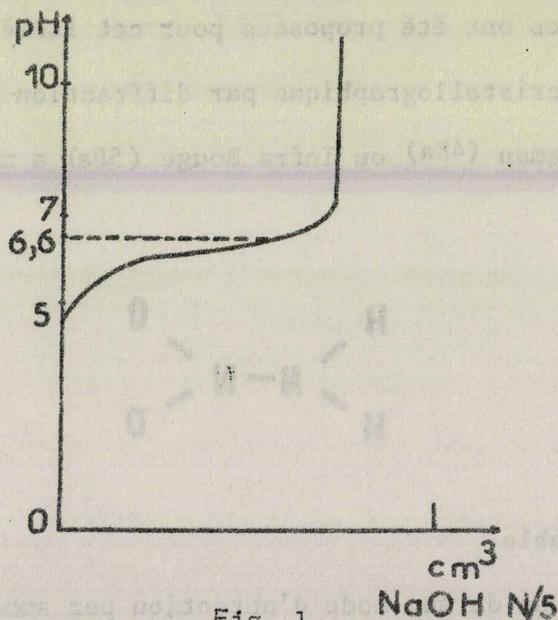


Fig. 1

Un seul sel de nitramide a été isolé ; c'est le nitroamidure de mercure obtenu à partir de la solution de nitrate mercurique (95a). Les mêmes auteurs (95a) ont obtenu des précipités à basse température, par action de la potasse sur des solutions alcooliques et de l'ammoniac sur des solutions étherées. Ils ont considéré ces précipités fugaces comme étant respectivement les sels de potassium et d'ammonium de la nitramide, bien qu'ils n'aient jamais pu les isoler.

ETUDE EXPERIMENTALE

a) Stabilité thermique

Si nous avons vérifié la valeur du point de fusion de 72° , donné par THIELE et LACKMAN (95a), nous avons obtenu des températures de début de décomposition notablement plus élevées. Une étude thermogravimétrique (programme de chauffe $150^{\circ}/h$), sous courant d'azote sec (Fig.2) sur une balance de notre fabrication (65a) montre que des échantillons de nitramide très purs, obtenus par recristallisations successives dans l'éther ne déflagent que vers 120° au lieu de 75° . (trait plein)

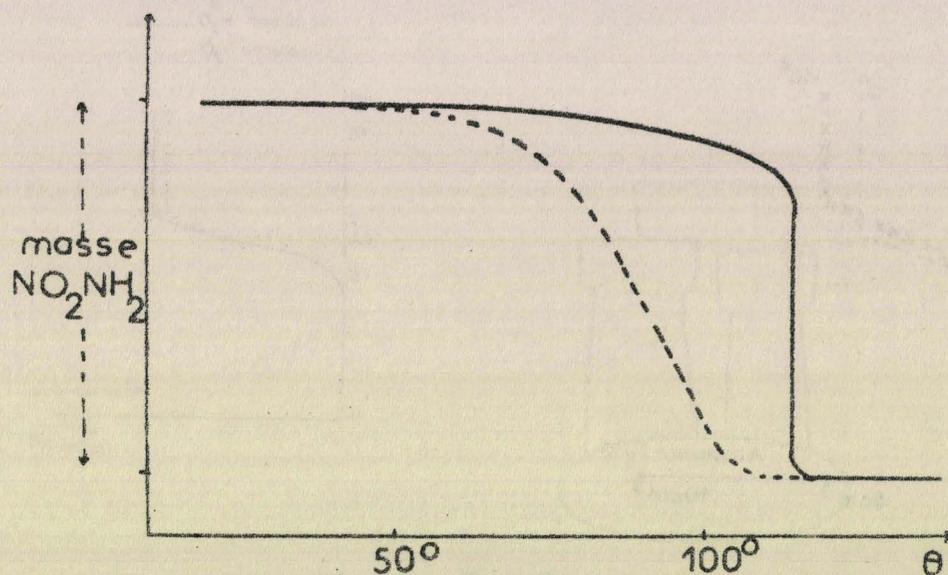


Fig. 2

Sous vide (pointillé) la nitramide se sublime sans décomposition ; des cristaux de nitramide apparaissent alors sur les parties froides de la balance. Par contre, les échantillons non purifiés déflagent à des températures variables comprises entre 70° et 120° . Nous avons, également, noté l'influence catalytique de l'eau dans cet abaissement de température de décomposition.

b) Neutralisation de la nitramide par une base

Nous avons fait au cours de notre travail de très nombreux dosages de la nitramide en concentration variable dans l'eau. Nous avons toujours obtenu la même forme de courbe que celle décrite par C.CANIS (63a)

Par contre, nous avons remarqué que le phénomène de décomposition de la nitramide avec libération de base, se produit dès le début de la salification, mais avec une cinétique plus lente ; une solution amenée à pH 5 ou 6 passe, dans un laps de temps inférieur à 2 heures, à des valeurs supérieures à pH 10. La cinétique n'est rapide qu'après pH 7.

Par contre, le dosage dans de l'eau saturée en N_2O retarde ce phénomène (Fig. 4), ce qui laisse supposer un équilibre dans la décomposition.

Dosage $2,10^3$ mole NO_2NH_2 dans l'éthanol

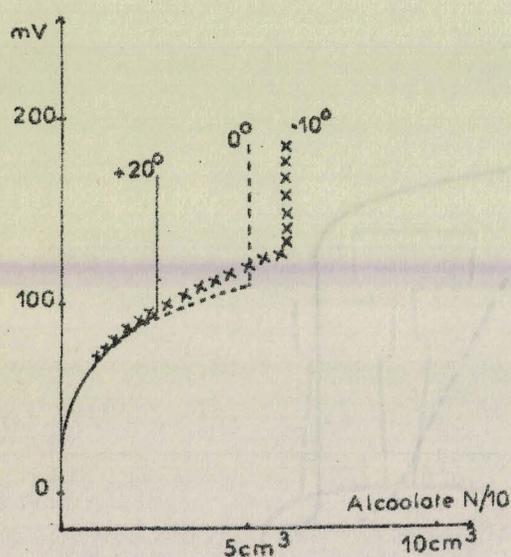


Fig. 3

Dosage 100 mg NO_2NH_2

dans :

1) $50\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$

2) $50\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ ———

saturée N_2O

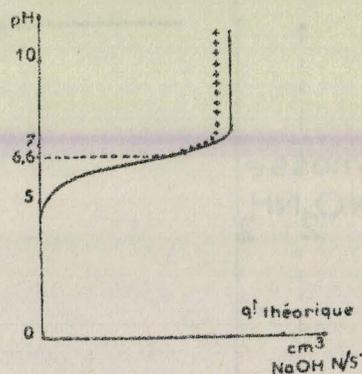


Fig. 4

Les dosages dans des solvants non aqueux : éthylène glycol, l'éthanol anhydre, par la soude ou l'alcoolate de sodium respectivement donnent lieu au même phénomène de décomposition rapide dès qu'une certaine quantité de nitramide est salifiée. Ce phénomène est très influencé par la température (Fig. 3).

c) Préparation de sels

Comme la soude et la potasse décomposent la nitramide lorsqu'elles sont diluées ou la font déflager avec inflammation lorsqu'elles sont concentrées, on pouvait penser que la fragilité des sels était due à l'hydrolyse qui libère la base. Pour éviter cette hydrolyse, nous avons travaillé dans l'alcool anhydre en faisant réagir l'alcoolate correspondant sur une solution de nitramide.

Pour éliminer toute trace d'humidité, nous avons réalisé la réaction dans une enceinte scellée. L'alcool distillé dans l'appareil réagissait sur du sodium distillé sous vide avant d'être mélangé avec la solution alcoolique.

Les solutions étaient concentrées pour obtenir une quantité appréciable de nitroamidure. Contrairement à notre attente, la réaction a été très violente (au cours d'une manipulation, l'appareil a explosé). Il est donc clair que la concentration des réactifs joue un rôle principal.

Avec des solutions plus diluées, nous avons obtenu des précipités, ceux-ci se décomposaient d'autant moins que la température du solvant était basse et l'excès de nitramide grand.

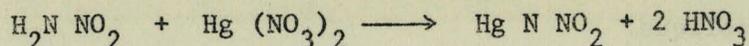
Les essais de filtration sur verre fritté, même à basse température, donnent lieu aux observations suivantes : malgré les plus grandes précautions prises lors de la manipulation quant à la siccité de l'appareillage dès que la filtration est achevée, le précipité se décompose violemment. Parfois même, cette décomposition survient avant que la solution de nitramide en excès dans l'alcool soit totalement éliminée par filtration. Ceci nous montre qu'une relation semble exister entre la quantité de sel obtenu et la concentration en nitramide n'ayant pas réagi.

Il est fort probable que des phénomènes similaires accompagnent la formation du sel d'ammonium dans l'éther. Déjà THIELE et LACHMAN signalent des durées de vie de l'ordre de la minute. Nos essais ont présenté le même phénomène de décomposition dès que le solide obtenu était isolé du solvant dans un tube d'alliun protégé de l'humidité atmosphérique. Nous sommes parvenus néanmoins à conserver plusieurs minutes à 80°, un mélange de nitroamidure et de nitramide obtenu après évaporation sous vide de l'éther. Dès que la température du tube s'est élevée, le mélange s'est décomposé.

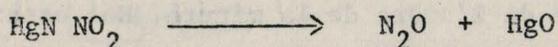
D'autres essais de synthèse des sels de baryum et de calcium à partir d'alcoolates ont été similaires ; décomposition si la température se rapproche de l'ambiante ou si le pourcentage de nitramide salifié dépasse une certaine valeur. La durée de vie, à des températures inférieures à - 10°, étant de l'ordre de cinq minutes, suivant les concentrations.

Tous nos autres essais pour isoler des sels, à l'exception de celui du mercure, ont été négatifs, soit que la nitramide présentait une indifférence vis à vis du réactif, soit qu'elle se décomposait.

Le sel de mercure s'obtient suivant (95a) par action du nitrate mercurique en milieu nitrique sur une solution aqueuse de nitramide (il est à noter que les sels mercuriques autres que le nitrate décomposent la nitramide).



Il se présente comme un précipité blanc, stable pendant plusieurs jours au sein de la solution mère très acide. Par contre, lorsqu'on le filtre, il forme une pâte humide qui rosit rapidement et se transforme en HgO au fur et à mesure que la pâte se dessèche. Nous sommes arrivés néanmoins à obtenir le précipité à l'état sec en procédant de la manière suivante : à la fin du rinçage à l'eau distillée, on rince successivement à l'alcool, à l'acétone et finalement à l'éther sulfurique en prenant soin de ne jamais laisser le solide à sec. On obtient alors un produit bien pulvérulent. Conservé dans l'éther, il se décompose très lentement et peut être utilisé alors sans danger ; après évaporation de l'éther, il est au contraire très instable et dangereux. Le grattage de quelques centaines de milligrammes dans un creuset filtrant produit une explosion pulverisant le creuset. Lorsqu'il ne subit ni frottement, ni élévation de température, il se transforme lentement au bout de plusieurs heures en HgO. En enceinte fermée, nous avons pu mettre en évidence le dégagement d'un gaz qui s'est identifié au N₂O (Spectre I.R.). Nous avons donc la décomposition suivante :



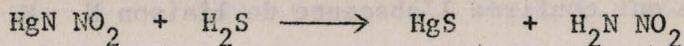
Il est stable jusque 95°. 200 mg environ de nitroamidure de mercure imbibé d'éther introduits dans la thermobalance décrite en (65a), ne montrent aucune perte de masse, après élimination de l'éther sous vide, avant 95°, température à laquelle se produit une violente déflagration détruisant partiellement la balance.

Le nitroamidure de mercure ne présente guère de propriétés chimiques, en dehors de sa décomposition.

Malgré le faible produit de solubilité de HgS, l'action d'autres sulfures métalliques en phase aqueuse n'a pas donné lieu par réaction de double composition à la formation de HgS et du sel correspondant. Une solution alcoolique de ZnS, traité par le sel de mercure, nous a donné une réaction de décomposition.

Par contre, l'action de H₂S sur une suspension de sel de mercure

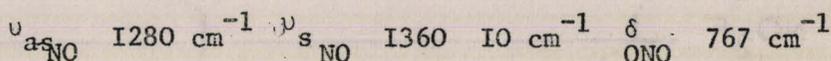
dans l'éther donne un précipité de HgS. La solution étherée après filtration et évaporation montre la formation de nitramide :



d) Spectre Infra Rouge

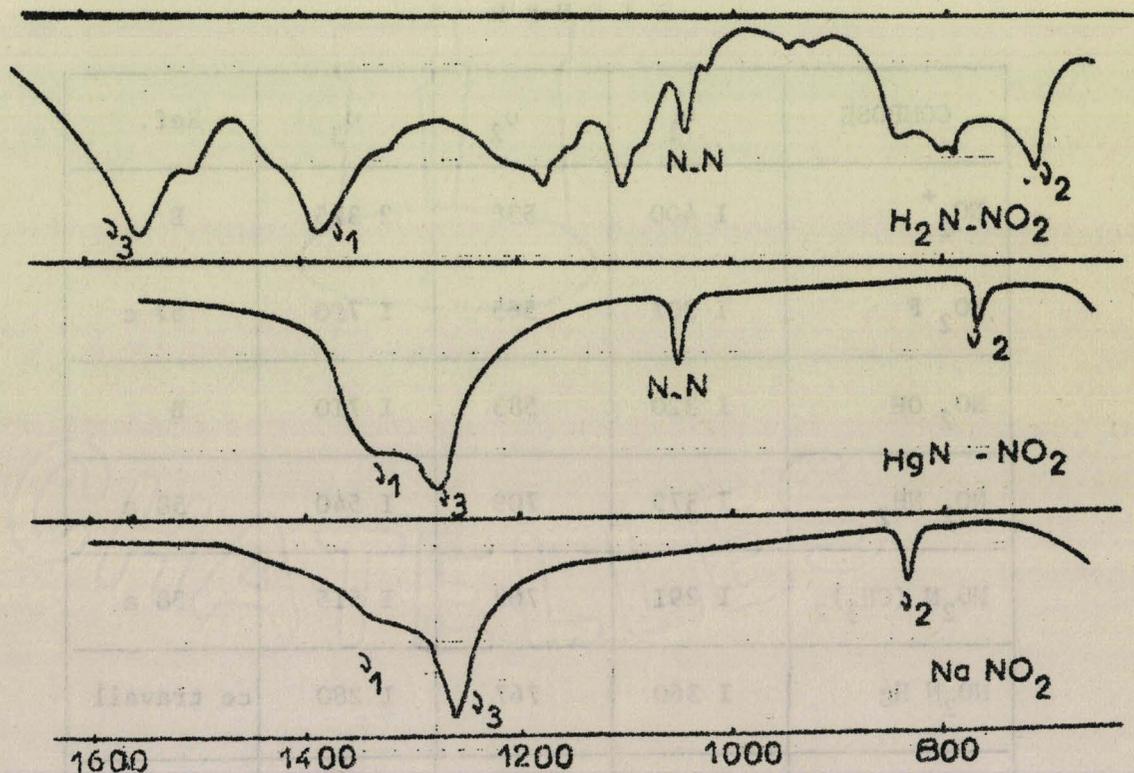
Nous avons réalisé le spectre I.R. de la nitramide déposée en film sur une lame de NaCl. Nos résultats concordent avec ceux de DAVIES et JONATHAN (58c).

Celui du sel de mercure, jamais réalisé jusqu'ici, a été obtenu par un dépôt de la poudre sous protection d'éther, puis évaporation de celui-ci. Il est représenté à la figure 5, nous y remarquons son analogie avec celui de l'ion nitrite. Ceci nous a permis d'attribuer les bandes d'absorption de la manière suivante :



Par comparaison avec la valeur de 1043 cm^{-1} pour la liaison N-N dans la nitramide (58c) et de 1115 cm^{-1} dans $(\text{N}_2\text{O}_2)^{--}$, nous avons pensé que la bande d'absorption située à 1053 correspondait à cette liaison.

Fig. 5



Le spectre ne présente aucune bande dans la région 3 000 - 4 000 cm^{-1} ce qui confirme l'absence de liaison N - H. Les deux hydrogènes de la nitramide sont donc bien salifiés par le mercure.

Des essais effectués dans la zone 1 700 cm^{-1} - 700 cm^{-1} avec des solutions de nitramide, partiellement neutralisées, soit dans l'eau, soit dans l'alcool, dans le but d'obtenir le spectre de l'ion NH NO_2^- se sont soldés par un échec. Nous n'y avons retrouvé que celui de la nitramide et nous n'avons pas détecté de variation de fréquence pour la ν_s et ν_{as} du groupement NO_2 .

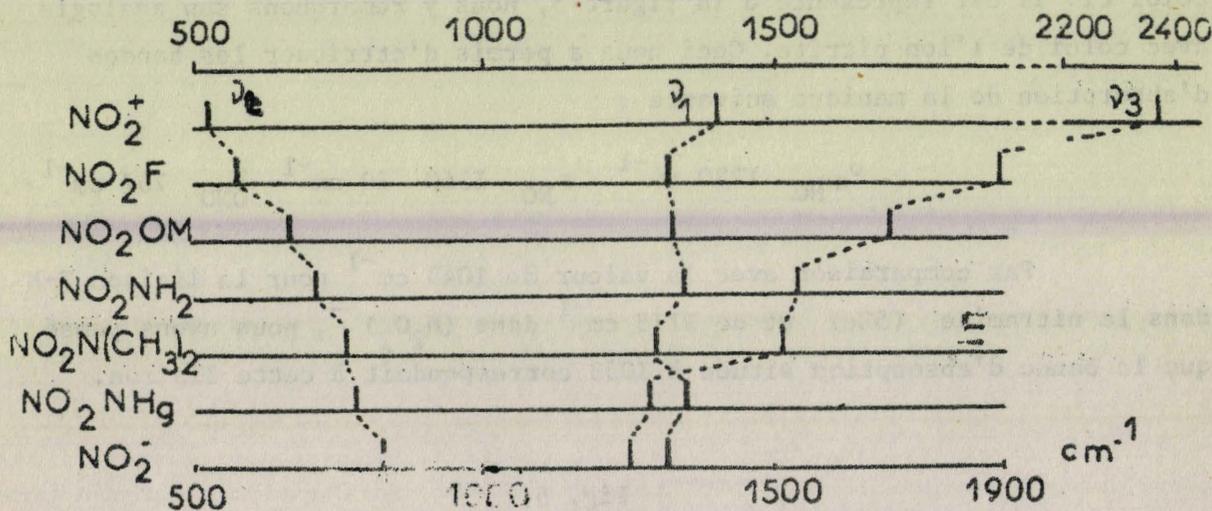
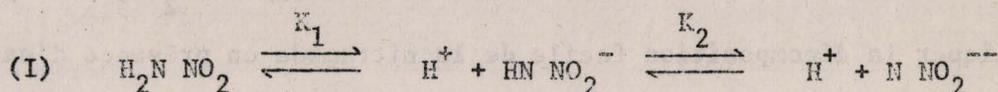


FIGURE 6

COMPOSE	ν_1	ν_2	ν_3	Ref.
NO_2^+	I 400	538	2 375	B
NO_2F	I 30I	565	I 790	67 c
NO_2OH	I 320	583	I 710	B
NO_2NH_2	I 379	709	I 540	58 a
$\text{NO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	I 29I	762	I 515	58 a
$\text{NO}_2\text{N Hg}$	I 360	767	I 280	ce travail
NO_2^-	I 328	828	I 26I	B

INTERPRETATION ET DISCUSSION

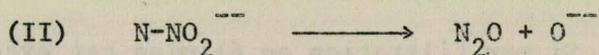
La nitramide se comporte comme un monoacide faible de pK 6,6 à 20°. Néanmoins, l'existence d'un sel de mercure qui se décompose en HgO et N₂O confirme que les deux hydrogènes sont acides. Nous pouvons donc écrire :



L'étude infra rouge du sel de mercure laisse présumer, par ailleurs, que les trois fréquences caractéristiques du groupement NO₂ sont alors proches de celles des nitrites.

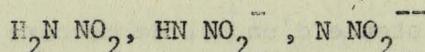
Si maintenant nous considérons la variation de ces trois fréquences lorsque l'on passe de l'ion NO₂⁺ à l'ion NO₂⁻ (classement de la figure 6), nous voyons que le groupement NO₂ apparaît d'autant plus négatif que l'on passe de H₂N-NO₂ à (CH₃)₂N-NO₂ et K₂H-NO₂. Cette polarisation est liée à l'angle O - N - O. En effet, NO₂⁺ dont l'angle vaut 180° a son azote dans un état d'hybridation Sp. Par addition d'un ou de deux électrons, on passe à une structure angulaire avec l'azote en hybridation Sp². La nitramide a un angle O - N - O de 129° et l'ion nitrite de 115°.

La position de HgN-NO₂ dans la figure 6 suggère que le groupement NO₂ a une structure beaucoup plus proche de NO₂⁻ que celui de la nitramide. En conséquence, pour des sels de métaux plus positifs que le mercure, le radical N-NO₂⁻⁻⁻ doit avoir un oxygène polarisé négativement. On peut lui supposer alors une décomposition extrêmement aisée suivant :

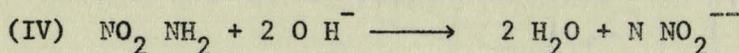
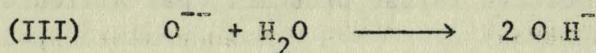


Cette libération de O⁻⁻⁻ basicifie alors la solution. On peut d'ailleurs se poser la question de savoir si les sels de nitramide très positifs ne se rapprochent pas au point de vue structure des nitroxyates (NO₂)⁻⁻⁻ qui sont très instables et libèrent de l'hydroxyde par action de l'eau. Malheureusement, il ne semble pas exister de données sur leur structure et leur étude débordait du cadre de ce travail.

Lorsqu'on les dissout de la nitramide dans un solvant, les trois formes :



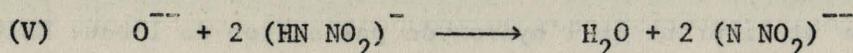
se trouvent en concentration variable suivant le pH de la solution. Si nous supposons une durée de vie très courte de la forme N-NO_2^{--} , nous pouvons expliquer la décomposition facile de la nitramide en présence d'eau même à l'état de trace par élimination progressive de N-NO_2^{--} suivant II et



et nous nous retrouvons au point de départ de II.

Cette décomposition est favorisée par les composés basiques qui augmentent la concentration de N NO_2^{--} ; les acides, en la diminuant, stabilisent les solutions.

D'autre part, si l'on suppose K_1 et K_2 assez proches dans l'équilibre I, nous voyons qu'à pH à peine supérieur à K_1 la concentration en N NO_2^{--} produit augmente fortement et que sa décomposition étant rapide elle basicifie très vite la solution. Ceci favorise le déplacement de l'équilibre I vers la droite et explique la courbe de neutralisation caractéristique (Fig. I). De même, nous voyons qu'il est difficile, voire même pratiquement impossible, d'isoler l'ampholyte $(\text{HN NO}_2)^-$ à l'état pur, en effet, celui-ci se dissocie partiellement suivant l'équilibre I en nitramide et en N-NO_2^{--} instable. Par contre, un excès de nitramide stabilise le monosel par acidification. Si par filtration on élimine cet excès de nitramide dissoute, on augmente alors le pH, l'équilibre I se déplace vers la droite, la concentration en forme basique augmente et se décompose en basicifiant la solution encore plus et en produisant de l'eau suivant :



ce qui produit une réaction en chaîne et une décomposition du sel.

CHAPITRE IV

FLUORSULFATE ET
FLUORDISULFATE DE NITRYLE

Une étude comparée des deux composés avait l'avantage de montrer l'évolution des propriétés chimiques en fonction du nombre d'atomes de soufre.

En effet, si le fluordisulfate de nitryle était jusqu'ici inconnu puisque nous avons été les premiers à l'isoler, on ne connaissait pratiquement rien des caractères chimiques du fluorsulfate. Ce dernier présente un autre intérêt, il est, à notre connaissance, le seul sel de nitryle du soufre S^+ ne comportant qu'un seul atome de soufre.

A - FLUORSULFATE DE NITRYLE

Depuis sa découverte, en 1950, où GODDARD, HUGHES et INGOLD avaient indiqué le point de fusion (vers 200°) et signalé son hygroscopicité aucune étude chimique n'a été faite et l'étude structurale avait été à peine ébauchée (50b).

Insoluble dans le nitrométhane, le tétrachlorure de carbone et l'anhydride sulfureux, le fluorsulfate de nitryle est soluble dans l'acide fluorsulfurique surtout à chaud ; une simple évaporation de l'acide suffit à le reprécipiter.

Stable jusque 200° , il donne en fondant à cette température un liquide jaune dans lequel apparaissent de nombreuses bulles gazeuses.

Une étude thermogravimétrique (fig. 1) sur une balance ADAMEL adaptée sur suiveur de spot (SEFRAM) - échantillons de 100 mg - montre qu'une perte de masse a lieu sous pression atmosphérique, avant la fusion. Dès que celle-ci est atteinte, la perte s'accélère et devient totale à 300° .

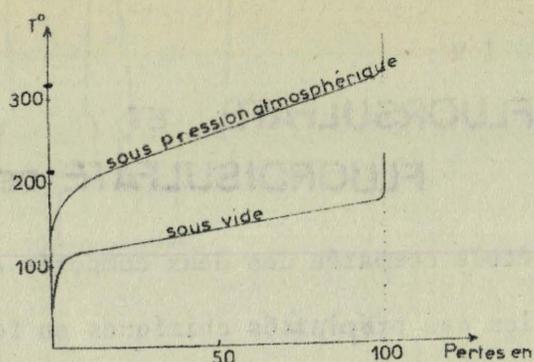
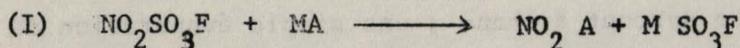


FIGURE 1

Sous pression réduite, la perte de masse intervient beaucoup plus tôt et tout l'échantillon disparaît avant la température de fusion. Dans les deux cas, un dépôt blanc apparaît sur les parties froides de l'appareil et ce dépôt est du fluorsulfate de nitryle. Il s'agit soit d'une sublimation, soit plus vraisemblablement d'une dissociation en NO_2F et SO_3 avec recombinaison dans les parties froides.

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES

On peut imaginer à priori deux types de réactions pour le fluor-sulfate de nitryle, d'une part, des réactions d'échanges de cations



favorisées particulièrement par la formation de "sels de nitryle" NO_2A volatiles, d'autre part, une coupure de la liaison SF probablement favorisée par NO_2^+ . L'expérience acquise pour un autre halogène sulfate monomère $\text{NO SO}_3\text{Cl}$ (67h) nous a conduit à envisager dans un premier temps les réactions avec NaCl , Na NO_3 , H_2O qui nous ont apporté un certain nombre de résultats intéressants.

A) Réaction avec les halogénures

Nous avons étudié plus particulièrement les enregistrements thermogravimétriques de mélanges stoechiométriques de fluorsulfate de nitryle et des halogénures de sodium suivant : NaF, NaCl, NaBr.

Dans tous les cas, nous avons obtenu NaSO_3F (vérifié par dosages Spectre X et I.R.) et une perte de masse correspondant à l'halogénure de nitryle correspondant ce qui semble confirmer une réaction de type I (fig. 2). Seul, NO_2Cl a pu être isolé et caractérisé. Pour NO_2Br dont l'existence est très incertaine, nous avons caractérisé les produits de décomposition NO_2 et Br_2 .

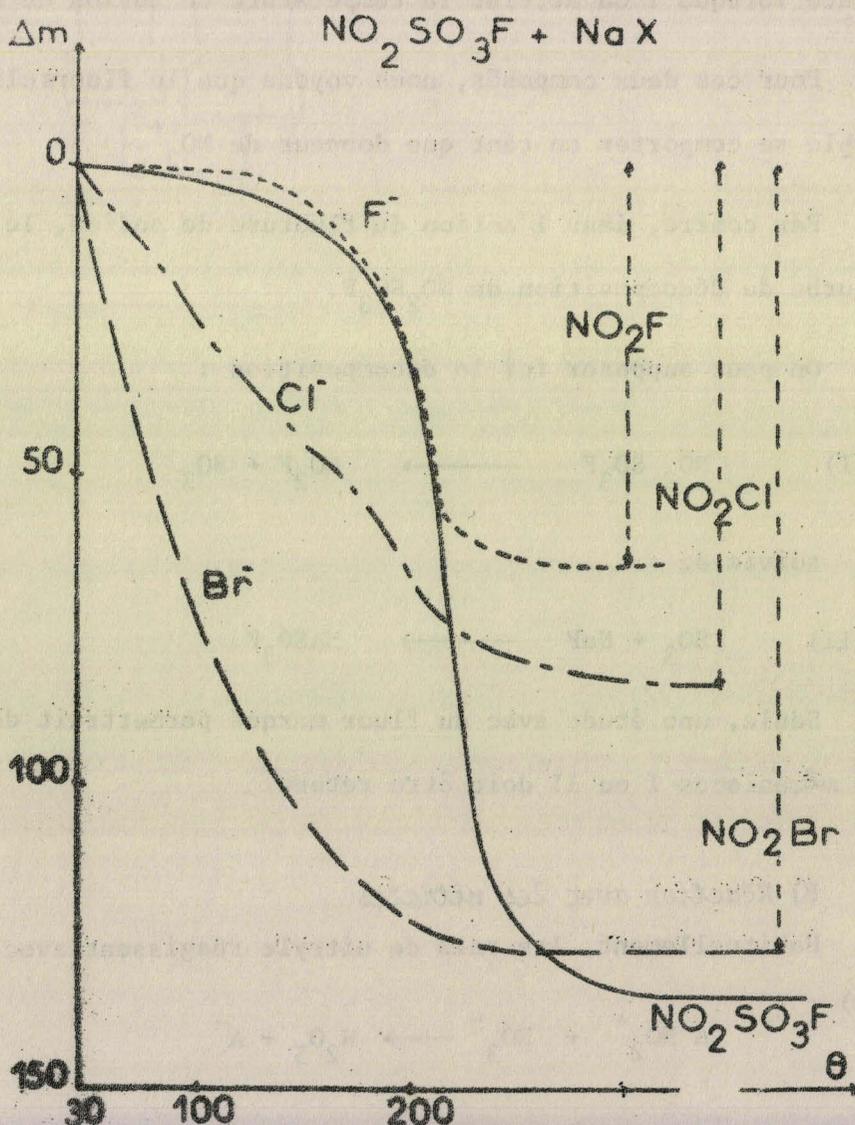


FIGURE 2

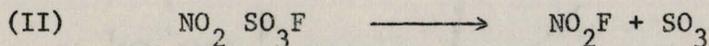
Quant à NO_2F , le produit recueilli n'est pas pur. Si sa présence ne fait aucun doute, il est souillé à la fois de N_2O_4 et de SiF_4 . Ce résultat ne doit pas nous étonner puisque, si NO_2F n'attaque pas fortement le verre à température ambiante, il ressort des travaux de AYNLEY et Collaborateurs (54a) que dès qu'une élévation de température intervient l'attaque du verre est importante. Or, nos échantillons sont portés à 200° .

Faute d'avoir eu à notre disposition un matériel en monel ou en platine, nous n'avons pas approfondi cette question qui, au regard de notre sujet, est relativement secondaire. La réactivité de l'halogénure croît avec la masse de l'halogène. Le bromure de sodium réagit rotalemment avant 200° . Par contre, le chlorure réagit plus lentement et la vitesse de réaction augmente lorsque l'on atteint la température de fusion de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$.

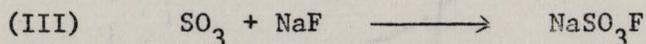
Pour ces deux composés, nous voyons que le fluorsulfate de nitryle semble se comporter en tant que donneur de NO_2^+ .

Par contre, dans l'action du fluorure de sodium, le thermogramme suit la courbe de décomposition de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$.

On peut supposer ici la décomposition :



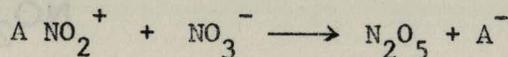
suivie de :



Seule, une étude avec du fluor marqué permettrait de préciser lequel des mécanismes I ou II doit être retenu.

B) Réaction avec les nitrates

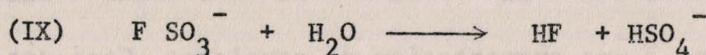
Habituellement, les sels de nitryle réagissent avec les nitrates suivant (D) :



En présence d'un donneur de O^{--} , l'ion fluorsulfate se comporte donc comme un accepteur, se transformant en sulfate.

C) Réaction d'hydrolyse

L'acide fluorsulfurique et ses sels alcalins sont stables dans l'eau glacée. En effet, si l'on dissout M SO_3F dans l'eau glacée, la solution amenée à température ambiante n'est que faiblement acide, ce qui montre que l'équation d'hydrolyse (IX)



ne se fait pas (moins de 2 % est hydrolysé). Lorsque l'on maintient

M SO_3F à 95° dans un vase de platine

on peut suivre par dosage la réaction (VIII). Elle est terminée au

bout d'une quinzaine d'heures environ (fig. 4). Si NO_2SO_3F est un

composé ionique, il ne doit pas non

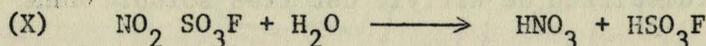
plus subir la coupure SF à froid et par conséquent l'hydrolyse devrait se

faire suivant :

plus subir la coupure SF à froid et par conséquent l'hydrolyse devrait se

faire suivant :

faire suivant :



En fait, on dose en réalité 2,3 acidités au lieu de 2 ; la solution amenée

à 95° donne une courbe comparable à celle des autres fluorsulfates et

produit au total 4 acidités.

Tout se passe donc comme si 15 % des liaisons SF étaient coupées

par hydrolyse à froid. Nous avons vérifié que l'acide nitrique produit

suisvant (X) ne pouvait être responsable de cette coupure. En effet,

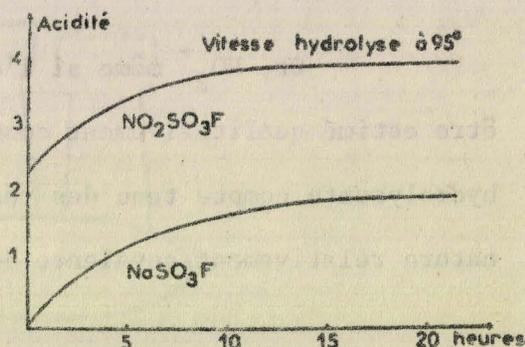


FIGURE 4

des hydrolyses d'acide et de sels de sodium dans des solutions titrées d'acide nitrique même plus concentrées n'ont pas montré ce phénomène. De même, l'hydrolyse du sel de nitrosyle (obtenu par action de HSO_3F sur N_2O_4) montre que la coupure hydrolysante de SF ne dépasse pas 4 %. Il semble donc que NO_2^+ favorise cette coupure.

Le résultat est à rapprocher de ceux obtenus par WOOLF (67g) qui constate une coupure de la liaison SF allant de 2,5 à 15 % pour des fluorsulfates de métaux lourds la coupure hydrolysante augmentant dans le sens $\text{Mn}^{++} < \text{Co}^{++} < \text{Cd}^{++} = \text{Zn}^{++} < \text{Cu}^{++} < \text{Ni}^{++}$. WOOLF pense que ce classement correspond à une augmentation de covalence. Ceci est en accord avec les valeurs d'E. N. connues au moins pour les éléments Cd Zn Cu soit respectivement 1,4 - 1,5 - 1,7.

Or, NO_2^+ même si l'on ne connaît pas son électronégativité peut être estimé qualitativement comme un accepteur fort d'électrons. La coupure hydrolysante compte tenu des résultats et conclusions de WOOLF confirme la nature relativement covalente de la liaison $\text{F SO}_3 - \text{NO}_2$.

B - FLUORDISULFATE DE NITRYLE

Solide blanc extrêmement hygroscopique cristallisant en fines paillettes, le fluordisulfate de nitryle est très soluble dans l'acide fluor-sulfurique et dans le nitrométhane. Le diagramme Debye Scherrer (Fig. 5) est nettement différent du fluorsulfate et parfaitement reproductible. Il fond à 130° en donnant un liquide jaunâtre qui se décompose en NO_2 SO_3F + SO_3 dès 140° . Contrairement au fluorsulfate qui se décompose vers 200° , il n'est pas sublimable sous vide.

Cependant, nous devons noter la stabilité assez exceptionnelle de ce composé, En effet, on pourrait penser à priori qu'il était moins sta-

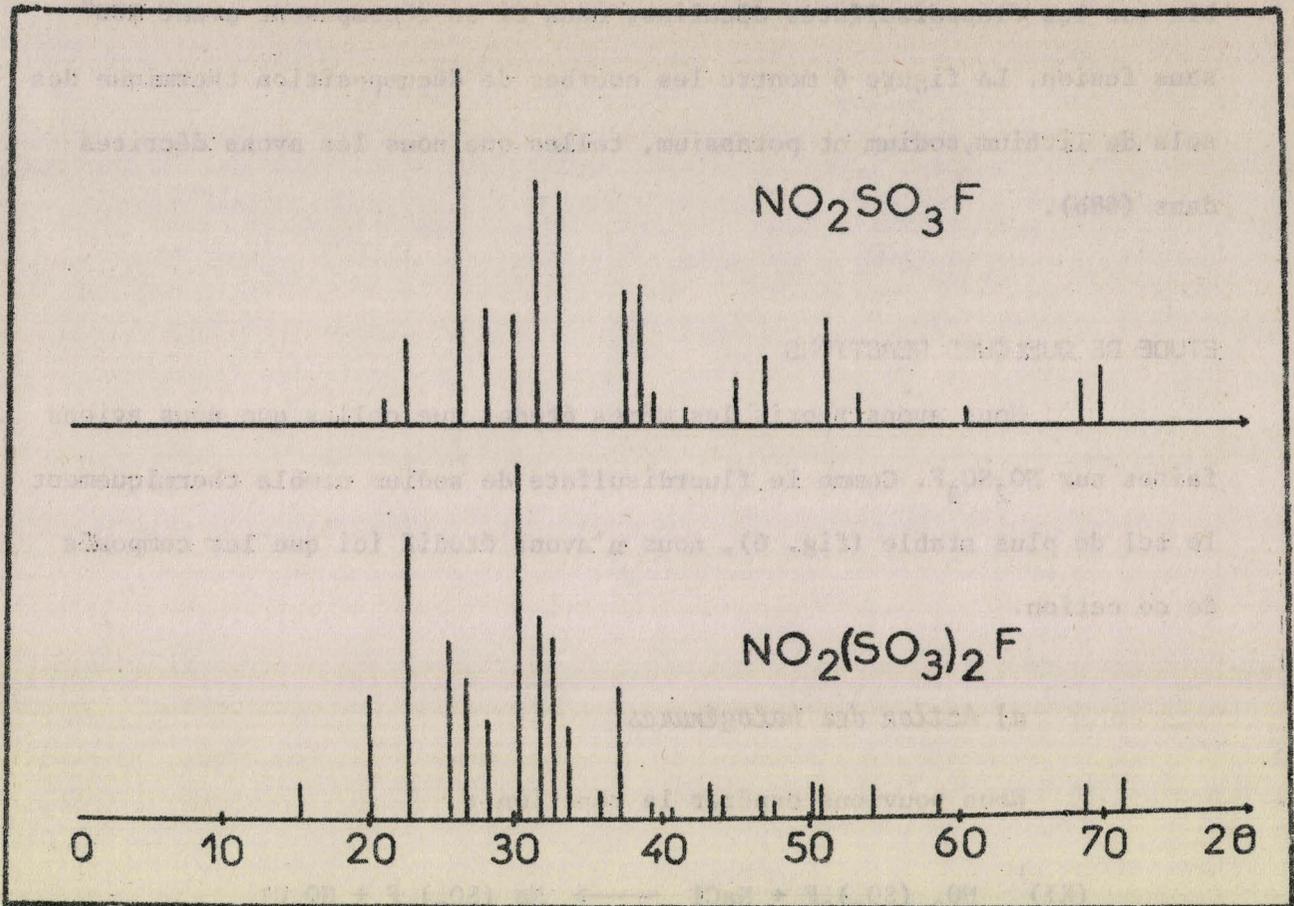


FIGURE 5

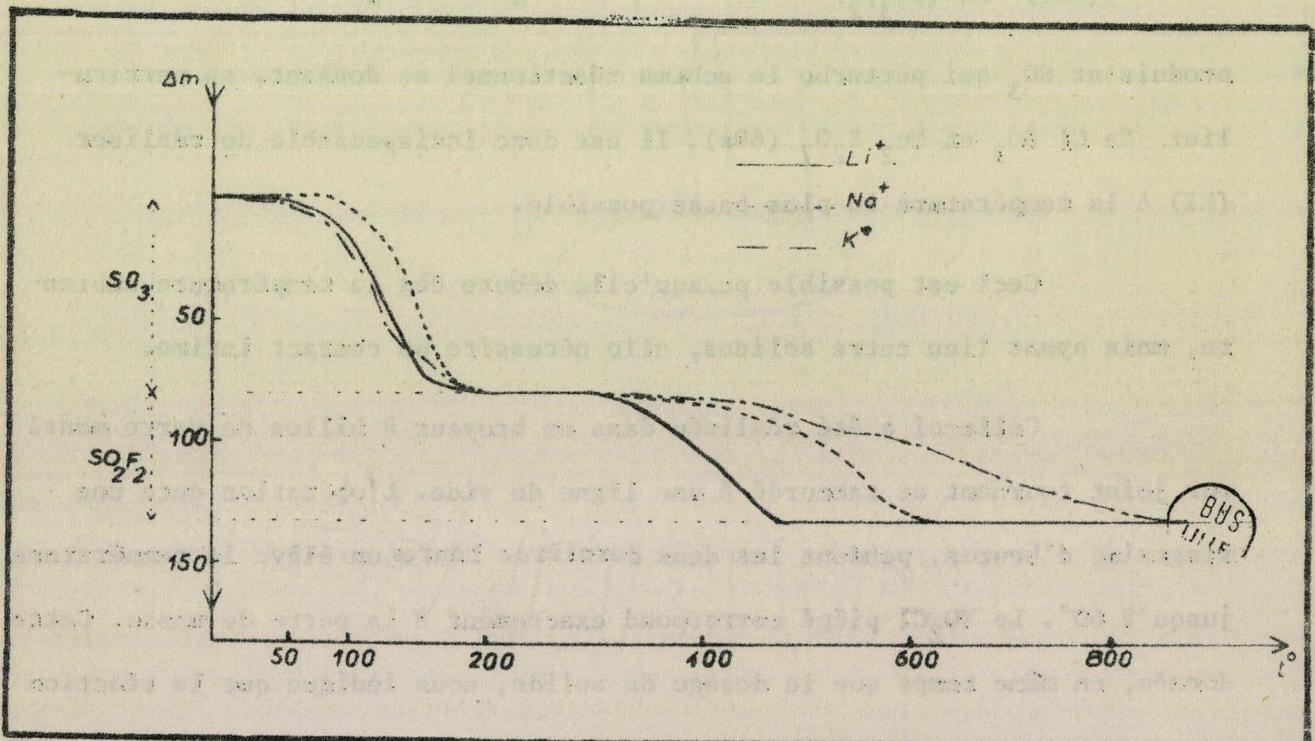


FIGURE 6

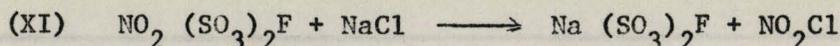
ble que les fluordisulfates alcalins, ceux-ci se décomposent avant 100° sans fusion. La figure 6 montre les courbes de décomposition thermique des sels de lithium, sodium et potassium, telles que nous les avons décrites dans (68b).

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS

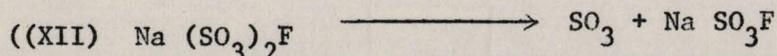
Nous avons repris les mêmes études que celles que nous avons faites sur $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$. Comme le fluordisulfate de sodium semble thermiquement le sel de plus stable (fig. 6), nous n'avons étudié ici que les composés de ce cation.

a) Action des halogénures

Nous pouvons espérer la réaction :



mais $\text{Na} (\text{SO}_3)_2\text{F}$, peu stable, se décompose dès 90°.



produisant SO_3 qui perturbe le schéma réactionnel en donnant, en particulier, Na Cl SO_3 et $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_7$ (69a). Il est donc indispensable de réaliser (XI) à la température la plus basse possible.

Ceci est possible puisqu'elle débute dès la température ambiante, mais ayant lieu entre solides, elle nécessite un contact intime.

Celle-ci a été réalisée dans un broyeur à billes de verre monté sur joint tournant et raccordé à une ligne de vide. L'opération dure une vingtaine d'heures, pendant les deux dernières heures, on élève la température jusqu'à 60°. Le NO_2Cl piégé correspond exactement à la perte de masse. Cette donnée, en même temps que le dosage du solide, nous indique que la réaction

(XI) se fait avec un rendement supérieur à 92 %.

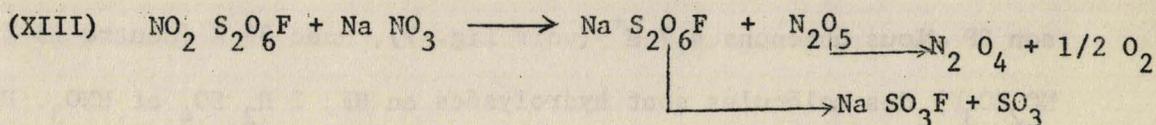
La décomposition thermique du produit final est pratiquement superposable à celle du fluordisulfate.

b) Action des nitrates

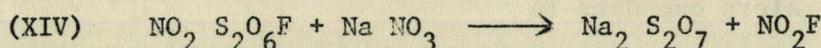
Alors qu'avec le chlorure la réaction débute à température ambiante, avec le nitrate elle ne devient nette que vers 100°, au-dessus donc du début de décomposition de $\text{Na S}_2\text{O}_6\text{F}$.

Dans ces cas, on n'obtient pas le fluordisulfate de sodium mais un mélange de fluorsulfate résultat de (XII) et de disulfate.

On peut imaginer en fait deux réactions successives :



et



mais les domaines se distinguent mal de sorte que l'on obtient un mélange d'autant plus riche en $\text{Na}_2 \text{ S}_2\text{O}_7$ que la quantité de nitrate est plus élevée. La réaction (XIV) débute dès 100° alors que son équivalent (VII) ne commence qu'à 200°.

Par action de deux molécules de nitrates sur une molécule de fluordisulfate de nitryle, on obtient le disulfate avec un bilan analytique de 97 %.

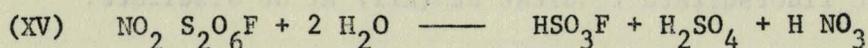
Le fluorure de nitryle nous a donné les mêmes ennuis que précédemment. Néanmoins, en utilisant la même technique que celle utilisée pour la réaction (VII) nous avons pu voir les bandes de NO_2F dans le spectre I.R.

Nous remarquerons donc que la liaison SF du fluordisulfate semble plus fragile que le fluorsulfate (la réaction commence avant 200°) les expériences nous l'ont confirmé.

c) *Hydrolyse et ammonolyse*

En utilisant la même technique que pour le fluorsulfate de nitryle, nous avons noté que le pourcentage d'hydrolyse de la liaison SF est beaucoup plus élevé.

En effet, au lieu d'avoir :



réaction qui libère 4 acidités par mole, nous avons une coupure de la liaison SF. Nous obtenons 4,7 H⁺ (voir fig. 7). Donc 35 % (contre 15 % pour NO₂SO₃F) des molécules sont hydrolysées en HF, 2 H₂SO₄ et HNO₃. Pour le sel de sodium 2 à 4 % de cette liaison est coupée, alors que dans le cas du fluorsulfate ce pourcentage tombe à 1 - 1,5.

Par ammonolyse suivant les techniques du Chapitre II, nous avons obtenu un insoluble qui par dosage et spectre de poudre R.X.

s'identifie comme un mélange de (NH₄)₂SO₄ et NH₄F. Nous avons comme bilan 15 % environ de fluordisulfate de nitryle ammonolysé suivant SF.

Au contraire, dans l'ammonolyse du fluorsulfate de nitryle, on ne détecte jamais de fluorure ni de sulfate d'ammonium. On retrouve le même classement que dans l'eau avec la différence que l'ammonolyse est moins

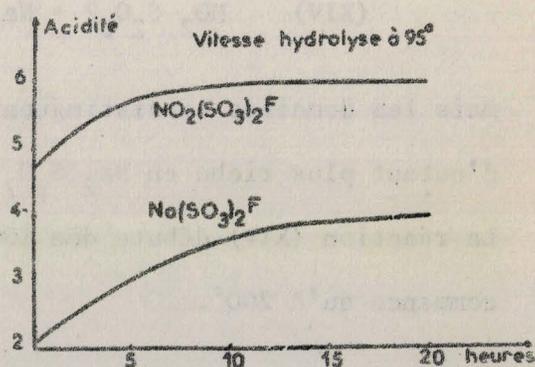


FIGURE 7

prononcée probablement que l'hydrolyse. Il est logique, vu les constantes diélectriques de l'eau et de l'ammoniac, qu'une faible partie soit ammonolysée.

Tous ces résultats concordent pour montrer l'affaiblissement de la liaison SF quand on passe du fluorsulfate au fluordisulfate.

Le diagramme p. 60 résume l'ensemble de notre travail sur le fluorsulfate et le fluordisulfate de nitryle.

C - COMPOSE NO_2F , 2 SO_3

Nous avons signalé dans le premier chapitre (p. 15) que sous certaines conditions expérimentales, nous avons obtenu un composé de formule brute NO_2F , 2 SO_3 différent du fluordisulfate de nitryle. Nous n'avons pas étudié particulièrement ce corps qui était en dehors du cadre de ce travail. Néanmoins, nous avons noté les points suivants :

Il fond sans se décomposer vers 60° . Son spectre de poudre RX est totalement différent de celui du fluordisulfate. Par ailleurs, la cristallisation du liquide obtenu par fusion de l'un des deux composés par ensemencement à l'aide de quelques cristaux de l'autre, n'a montré aucun changement dans le (spectre)R.X.

De même, le spectre Raman que nous présenterons dans le chapitre suivant diffère de celui du fluordisulfate de nitryle.

Par action de NaCl, on obtient, dès la température ambiante, un fort dégagement de NO_2Cl et un composé pâteux nettement différent du fluordisulfate de sodium.

Nous pensons qu'il s'agit d'un composé de nature et de structure tout à fait différentes du fluorsulfate de nitryle.

CHAPITRE V

STRUCTURE du FLUORSULFATE

et du FLUORDISULFATE de NITRYLE

Diverses études ont déjà été faites sur les spectres de vibration des fluorsulfates. SIBERT (57d) a étudié en spectroscopie Raman la solution aqueuse du sel de sodium, GILLESPIE et ROBINSON (62a), l'acide fluorsulfurique (et des mélanges HSO_3F , SO_3), les sels alcalins ont donné lieu à une étude I.R. par SHARP (57e).

En dehors du spectre comportant les deux raies à 1083 cm^{-1} et 1405 cm^{-1} publié par MILLEN en 1959 (50d), aucun travail spectroscopique n'avait été fait sur $\text{NO}_2 \text{ SO}_3 \text{ F}$ (68d).

DONNEES EXPERIMENTALES

Spectrographie infra-rouge

Nous avons utilisé un spectrophotomètre P.E. 457. Les échantillons ont été préparés par dépôt sur lames de AgCl . Nous avons remarqué en effet un jaunissement du nujol dans certains cas avec les produits nitrés. De plus, la région de 1400 cm^{-1} étant très intéressante pour notre travail, nous avons préféré accepter une diffusion plus grande et nous dispenser de nujol.

Spectrographie Raman :

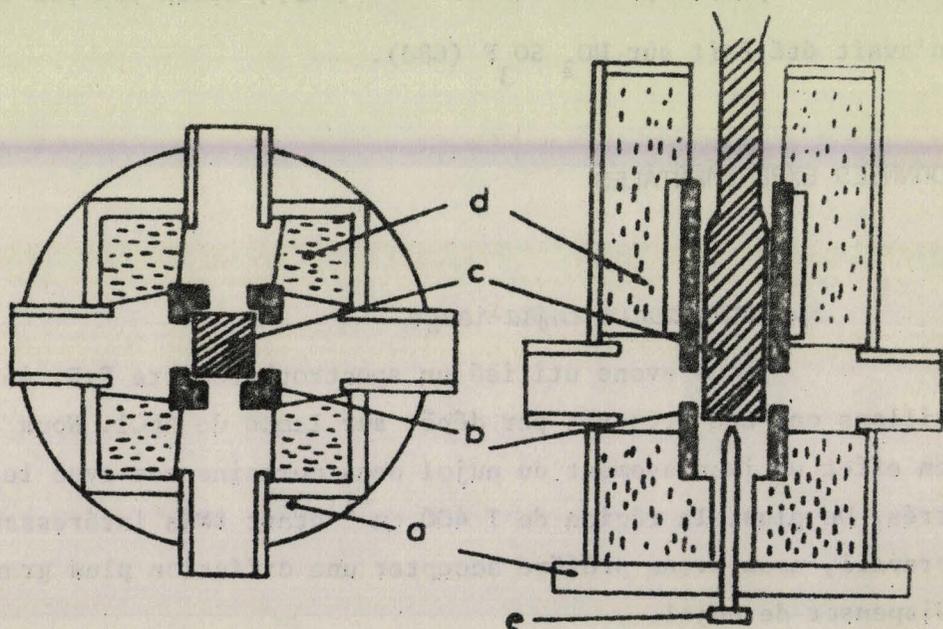
Le spectre a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Raman "CODERG" PH 1, l'échantillon solide en poudre étant examiné en tube scellé grâce à une platine à angle variable (modèle p_2). Ce spectromètre possède un monochromateur double à deux réseaux couplés, réduisant ainsi le taux de lumière parasite.

La largeur de fente calculée est de 8 cm^{-1} et la vitesse de balayage est égale à $100 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$. La source lumineuse utilisée est un laser He-Ne "OIP" I81 E (λ excitatrice, 6328 \AA). Un filtre interféren-

tiel O.I.P. (bande passante : 25 \AA , 80 % de transmission à $6\,328 \text{ \AA}$), placé sur le trajet du faisceau, devant la platine porte-échantillon assure un affaiblissement important des raies du néon.

Par mesure de précaution, un spectre du laser seul a également été enregistré. Aucune raie commune n'ayant été repérée, les fréquences correspondent uniquement aux raies de produits étudiés.

Pour travailler avec des produits fondus à chaud, nous avons réalisé un four (fig. 1) adaptable à la platine du spectromètre.



Coupe au niveau des fenêtres

Coupe longitudinale

FIGURE 1

Un parallélépipède en aluminium est fixé sur un disque (a) s'ajustant directement sur la platine. A l'intérieur, est disposé un autre parallélépipède creux en cuivre rouge (b). Il est maintenu bien centré à l'aide de masses d'isolant en amiante (d) qui le maintiennent par les quatre arêtes. De cette manière, la conduction calorifique est très faible.

Le bloc de cuivre est percé sur ses quatre faces de fenêtres laissant passer le faisceau Laser, ainsi que la lumière diffusée. Les parois extérieures sont également percées de trous filetés de 24 mm de diamètre. On peut y adapter des fenêtres destinées à protéger le spectrographe dans le cas où le tube contenant le produit étudié viendrait à se rompre.

Le chauffage est assuré par deux résistances placées contre le bloc de cuivre. Pour éviter toute diffusion de lumière intempestive, celui-ci a été tout d'abord argenté puis traité à l'hydrogène sulfuré.

La cuve peut être soit de section carrée, soit circulaire ; son diamètre maximum peut atteindre 12 mm. Une vis (e) permet d'ajuster en profondeur cette cuve.

La température est réglable, ou programmable jusque 500°, grâce à une sonde à résistance de platine placée entre les résistances chauffantes et le bloc de cuivre.

RESULTATS et INTERPRETATION

A - FLUORSULFATE DE NITRYLE

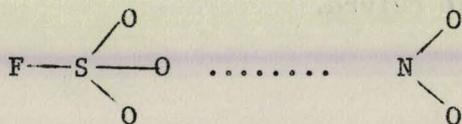
1) Phase solide

Les fréquences des spectres Raman et I.R. du composé cristallisé sont données dans le tableau I. En étudiant le spectre Raman, nous voyons que la valeur 1401 cm^{-1} peut être attribuée sans ambiguïté à l'ion NO_2^+ (ν_1 élongation symétrique), fréquence seule visible en Raman pour une structure linéaire du groupe $D_{\infty h}$.

Nous remarquons également la fréquence de 2315 cm^{-1} correspondant à une bande diffuse. Cette raie se retrouve à $2320 - 2375 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre I.R.. On ne peut être tenté de l'attribuer à NO^+ impureté, en effet, les spectres I.R. et Raman donnent respectivement pour ce composé 2295 et 2297 cm^{-1} . Donc nous pouvons attribuer la fréquence 2315

à NO_2^+ . Or cette fréquence pour un groupe $D_{\infty h}$ est interdite en Raman. (ν_3 élongation asymétrique). Nous sommes donc amenés à supposer que le groupement NO_2^+ est déformé et possède une symétrie de groupe C_{2v} . Les trois fréquences sont alors visibles en Raman : ν_3 2 315 cm^{-1} ; ν_1 140 cm^{-1} et une troisième proche de 595 cm^{-1} , fréquence (ν_2 déformation) possible en I.R.. Or, dans cette zone nous avons les valeurs 563, 587 et 597 cm^{-1} .

Considérons maintenant l'ion FSO_3^- . Cet ion dérivant des sulfates de groupe T_d possède normalement un groupe de symétrie C_{3v} . Si nous supposons que l'ion NO_2^+ est légèrement angulaire, ceci implique une interaction $\text{FSO}_3^- \text{NO}_2^+$ et un oxygène au moins de FSO_3^- doit être plus ou moins lié à l'azote de NO_2^+ . Ceci nous donne une structure de type :



structure due à une déformation cristalline. FSO_3^- correspond alors à une symétrie de groupe C_s .

Le tableau 2, p.69 montre l'évolution des espèces de vibration lorsque l'on passe d'un groupe de symétrie à l'autre.

Nous avons pris comme exemple Na_2SO_4 (T_d) (B), NaSO_3F (C_{3v} suivant SIBERT) (57d). Nous voyons que l'on peut attribuer les diverses fréquences Raman et I.R. de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ en supposant une symétrie C_s , il en est de même pour $\text{NO SO}_3\text{F}$ (fig. 2) et HSO_3F . En effet, dans la spectroscopie Raman, les vibrations harmoniques ainsi que les raies de combinaison sont peu intenses. Or, nous avons observé un nombre de vibrations supérieur aux 6 vibrations correspondant à un groupe C_{3v} .

En comparant les sels de nitryle et de nitrosyle et l'acide fluorsulfonique, nous voyons que si $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ présente trois fréquences, 563 - 587 - et 597 cm^{-1} , dans cette zone HSO_3F et NOSO_3F n'en n'ont que 2 (fig.2)

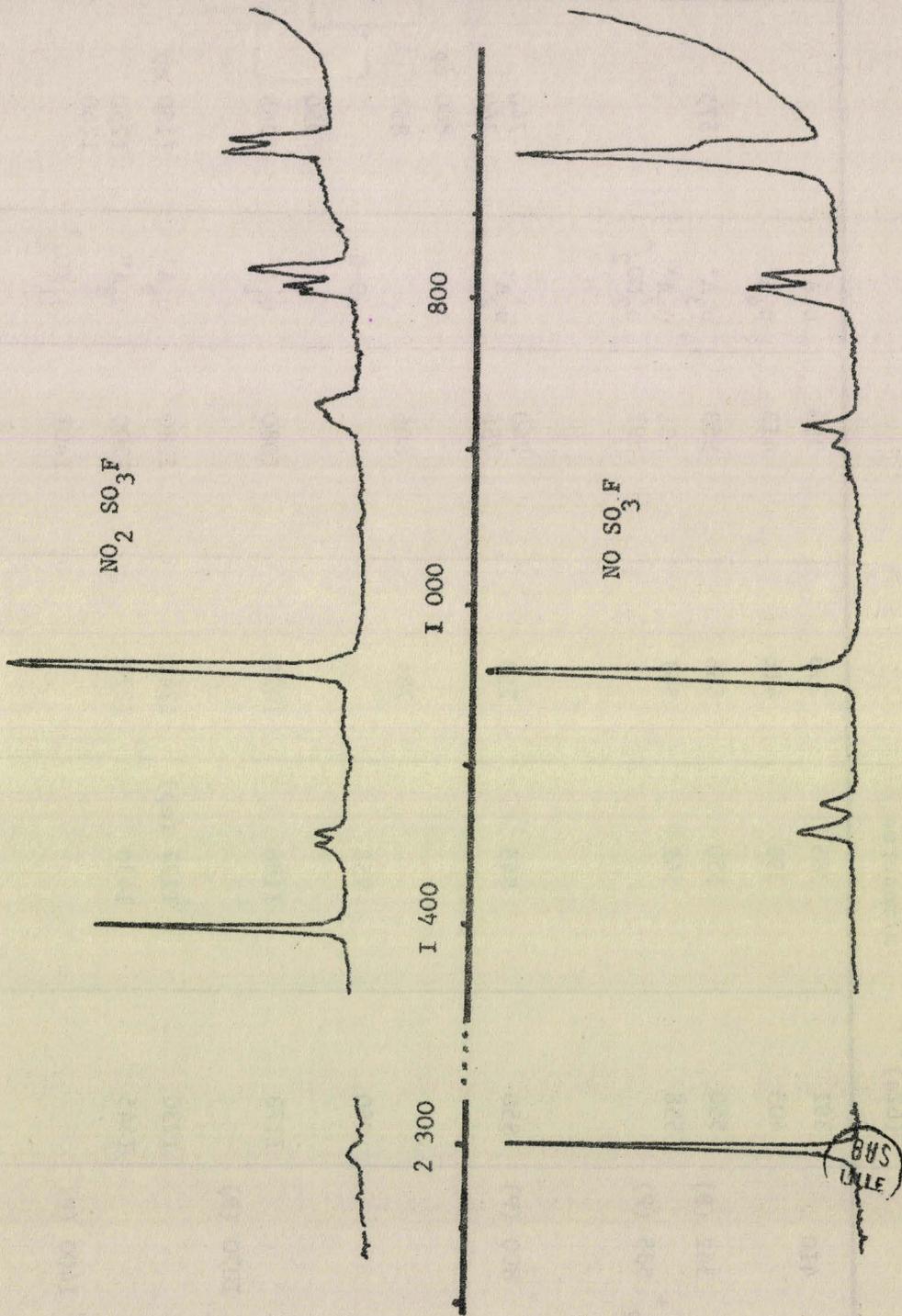


FIGURE I'

Il semble donc que la fréquence 597 cm^{-1} visible en Raman corresponde bien à la ν_2 (déformation) du groupement NO_2 de symétrie du groupe C_{2v} . (595 en I.R.).

Dans ce cas, la ν_1 (élongation symétrique) de NO_2^+ invisible en I.R. dans un symétrie h doit apparaître. Nous remarquons en effet un épaulement à 1380 cm^{-1} , ce qui corrobore notre hypothèse.

Nous pouvons donc attribuer les fréquences telles qu'elles sont indiquées au tableau 1.

D'autres auteurs ont déjà été amenés à considérer l'ion NO_2^+ en phase solide comme non linéaire. Des études en diffraction X sur NO_2ClO_4 (60c) $(\text{NO}_2)_2 \text{S}_3\text{O}_{10}$ donnent respectivement des angles de 175° et 166° . L'étude en Raman de ces composés a montré une raie interdite à 570 cm^{-1} pour $\text{ClO}_4 \text{NO}_2$ (65b) et à 2277 cm^{-1} pour $\text{S}_3\text{O}_{10} (\text{NO}_2)_2$ (52d).

Nous avons voulu savoir si ces déformations étaient dues à une géométrie de site ou à une variation des charges des ions FSO_3^- , NO_2^+ .

A cette fin, nous avons réalisé le spectre Raman du sel à l'état liquide.

2) Phase liquide

Ce travail a été très délicat à mener, le fluorsulfate de nitryle se décomposant partiellement dès la fusion. Néanmoins, en travaillant par fractions de spectre, nous avons pu identifier les raies indiquées au tableau 1, p. 66. L'étude en polarisation montre que les fréquences 800 , 1070 et 562 cm^{-1} correspondent à des raies polarisées.

Nous voyons que l'ion fluorsulfate reprend une symétrie de type C_{3v} ; par contre, la persistance d'une raie diffuse à 2315 cm^{-1}

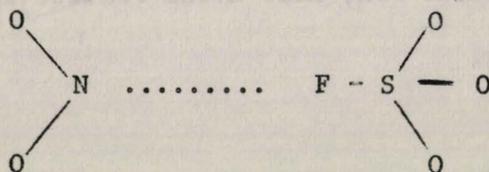
milite en faveur d'une symétrie C_{2v} pour NO_2^+ , ce qui nous donne alors ν_1 à 400 cm^{-1} , ν_2 597 cm^{-1} , ν_3 2315 cm^{-1} .

Une faible raie à 2297 cm^{-1} montre l'existence de NO^+ due à une légère décomposition du sel à l'état fondu.

Il est intéressant de comparer le spectre de $NO_2\text{SO}_3F$ fondu et celui de HSO_3F liquide. En effet, celui-ci s'accorde avec une symétrie de type C_s contrairement au liquide $NO_2\text{SO}_3F$ qui semble réellement ionisé en FSO_3^- (C_{3v}) et NO_2^+ (C_{2v}).

Normalement, si NO_2^+ est déformé ainsi que le montre son groupe de symétrie (C_{2v}), nous devons supposer une interaction entre FSO_3^- et NO_2 . Or l'ion FSO_3^- ne semble pas avoir de liaison par l'oxygène vu son groupe de symétrie.

Une hypothèse peut expliquer ces résultats : une liaison existe entre le fluor et l'azote, la symétrie de l'ion fluorsulfate n'est pas perturbée contrairement à celle de NO_2^+ .



Nous pouvons alors expliquer suivant cette hypothèse la décomposition et certaines réactions du fluorsulfate de nitryle. A l'état fondu, à 200° , le sel serait totalement ionisé, puis une interaction $N \cdots F$ s'établirait tendant à former NO_2F et SO_3 qui se dégagent ou réagissent avec un partenaire.

Des renseignements complémentaires seraient fournis par une étude R.M.N. à l'état fondu, étude, que malheureusement nous n'avons pas été à même de pouvoir réaliser.

B - FLUORDISULFATE DE NITRYLE

ROBINSON et GILLESPIE (62a) ont étudié spectroscopiquement des mélanges HSO_3F , SO_3 dans le but de montrer la formation de l'ion $\text{F}(\text{SO}_3)_2^-$. Ceci représente le seul travail fait sur cet anion jusqu'à ce jour.

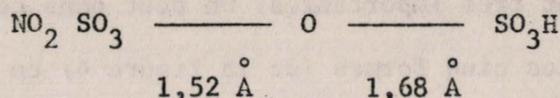
La multiplicité des diverses formes que l'on peut donner en théorie aux fluordisulfates, en rend l'étude difficile. Déjà les disulfates ont donné lieu à divers travaux dont les conclusions ne sont pas toujours en accord (61c) (62b). Pour ces molécules formées de deux groupements de même espèce, on peut concevoir, en effet, divers types de symétrie, mais il semble actuellement que l'on puisse hésiter entre une symétrie C_{2v} ou C_2 . Le fait de remplacer un oxygène d'un des deux groupements par un fluor élimine des éléments de symétrie et transforme la molécule en C_s ou même en C_1 . Seule l'étude en polarisation pour les liquides peut lever ici l'indétermination, car dans les deux cas toutes les raies sont permises en Raman et en infra-rouge. Nous avons réalisé les spectres Raman des fluordisulfates nitryle (fig. 4), sodium et potassium. Le but recherché était de prouver d'une part, l'existence d'un pont S-O-S et, d'autre part, d'étudier le comportement spectrographique de l'ion NO_2^+ en présence de l'ion fluordisulfate.

Vue la complexité de cette molécule et le peu d'éléments de symétrie qu'elle doit avoir, nous ne pouvions que travailler par identification avec d'autres molécules déjà connues présentant des groupements identiques.

a) Etude de la liaison S-O-S

Nous nous sommes tournés vers les disulfates qui comportent cette liaison. Les spectres de disulfates métalliques doivent être différents de ceux d'hydrogénosulfates et d'acide disulfurique. En effet, la

présence d'hydrogène déforme la molécule, la liaison O-H étant partiellement covalente. En particulier, le pont S-O-S dans le cas où la molécule n'est pas symétrique, est déformé. Ainsi dans l'hydrogènesulfate de nityle, STEEMAN et MAC GALLAVRY (54b) donnent comme distance pour ce pont (à partir du spectre R.X.) :



Nous avons tout d'abord étudié les disulfates symétriques. SIMON et WAGNER à partir du spectre I.R. (61c) avaient été amenés à considérer l'ion disulfate comme ayant une symétrie C_{2v} et avaient considéré cet ion comme ayant une symétrie C_2 . Nous avons réalisé les spectres des disulfates de sodium et de potassium fondus à 500° à l'aide du dispositif décrit précédemment (p.62).

La figure 5, p. 69, montre le spectre obtenu par le disulfate de sodium. Nous n'avons pas retrouvé les mêmes résultats que WALRAFEN, IRISH et YOUNG.

Nous reproduisons figure 4 les diverses formes qu'ils supposent possibles pour l'ion disulfate (figure tirée du Journal Chemical Physics 1962, p. 668). Il semble exclu que la liaison S-O-S soit linéaire. En effet, l'étude du disulfate solide

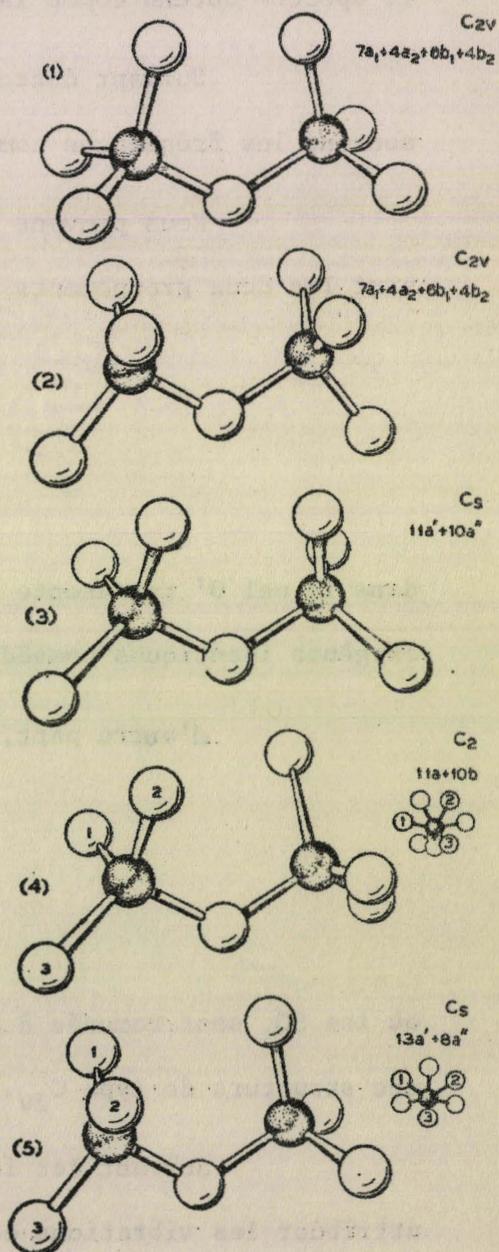


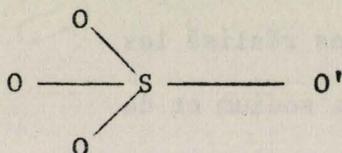
FIGURE 4

par R.X. montre que ce pont est angulaire. L'étude de Cr_2O_7 en solution (66c) (67f) et de $\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (62a) montre également une angulation.

Néanmoins, nous ne pensons pas qu'à l'état liquide, l'ion $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$ prenne une structure préférentielle parmi celles indiquées à la figure 4. A cette température de 770°K , les rotations des groupements SO_3 terminaux sont très importantes. On peut dans ce cas supposer que l'on est en présence des cinq formes (de la figure 4) en équilibre et considérer le spectre obtenu comme la superposition des spectres de cinq conformères.

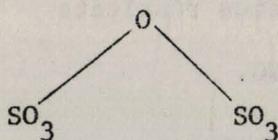
Suivant cette hypothèse, les bandes les plus intenses représentent les fréquences communes aux cinq formes.

Nous pouvons interpréter alors le spectre en considérant d'une part les deux groupements identiques :



dans lequel O' représente l'oxygène du pont. Ce groupement ayant trois oxygènes identiques possède une symétrie C_{3v}

d'autre part, l'ensemble



où les SO_3 sont ramenés à une passe ponctuelle. Cet ensemble présente une structure de type C_{2v} .

Suivant les indications des tableaux 1 et 2, nous pouvons attribuer les vibrations correspondantes $\text{O}' - \text{S} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \text{---} \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ (voir tableau 3). Soit 6 fréquences.

T A B L E A U 3

DISULFATES ALCALINS

NaS ₂ O ₇ solide	Na ₂ S ₂ O ₇ fondu	Na ₂ S ₂ O ₇ K ₂ S ₂ O ₇ fondus		
	90 pP ?			
340 υSO ₃ ou δ S-O-S	170 pP γ SO ₃	175 P	180 P	υ ₂ S-O-S
	320 P δ S-O-S	328 pP	320 pP	υ ₃ S-O-S
	420 dP δ		420 dP	υ ₆ E
	453 dp δ			
523 δ _s SO ₃	505 P δ	514 P	509 P	υ ₃ A ₁
	555 P δ	561 dP	564 dP	υ ₅ E
	590 pP δ	593 P	589 P	υ ₁ S-O-S
741 υ _s S-O-S	730 P υ _s S-O-S	742 P	733 P	
	765 P S ou combinaison			
793 υ _{as} S-O-S	790 pP υ _{as} S-O-S	841 P	830 P	υ ₂ A ₁
	825 pP δ ou combinaison			
	I050 pP υ	I059 P	I070 P	HSO ₄ ⁻
	I060	ep	ep	
I099 υ _s SO ₃	I080 P υ	I097 P	I091 P	υ ₁ A ₁
	II35 pP υ ou combinaison			
	I200 pP υ	I209 dP	I200 dP	υ ₄ E
	I250 P υ			
I286 υ _{as} SO ₃	I297 pP υ			
	I370 υ			
ref. 61c	ref. 62e			
SIMON, WAGNER	WALFAREN, IRISH YOUNG	nos résultats		

p : polarisé

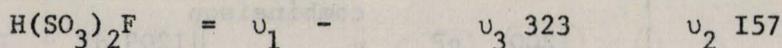
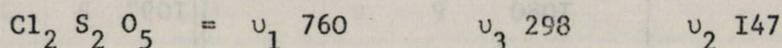
pP : partiellement polarisé

dP : dépolarisé

Restant 3 valeurs à attribuer. Deux sont totalement polarisées. 733 et 180 cm^{-1} . La troisième à 320 cm^{-1} montre une légère dépolarisation. Bien entendu, l'étude théorique de la polarisation en Raman montre qu'il suffit (dans le montage expérimental utilisé) que l'intensité de la raie soit inférieure au 6/7 pour qu'elle soit considérée comme polarisée. Néanmoins, en comparaison avec celles à 733 cm^{-1} et 1097 cm^{-1} , nous voyons que l'on peut concevoir une dépolarisation partielle.

Nous pouvons attribuer la fréquence 733 cm^{-1} à la vibration symétrique ν_1 et la fréquence 180 cm^{-1} à la ν_2 (déformation). La vibration antisymétrique ν_3 ayant la valeur de 320 cm^{-1} . Si maintenant nous considérons les cinq formes supposées en équilibre, cette fréquence ν_3 est polarisée, dans les deux premiers cas, et dépolarisées dans les 3 suivants (fig. 4). Il est donc normal que l'intensité n'ait baissé de moitié environ après polarisation. En supposant une pondération identique des cinq formes, nous voyons que $\frac{3}{5} \times \frac{6}{7} = \frac{18}{35}$ est légèrement plus grand que 1/2. On peut ainsi expliquer la dépolarisation partielle de la fréquence 320 cm^{-1} .

Les valeurs attribuées au pont S-O-S sont en accord avec celles trouvées par GILLESPIE et ROBINSON (62a) qui donnent pour :



b) Fluorodisulfates cristallisés

Les spectres Raman des sels de nitrile, de sodium et de potassium ainsi que le spectre I.R. du sel de nitrile sont représentés aux tableau 4 (fig. 3, p. 75 - 76).

Considérons dans un premier temps le sel de nitrile ; les raies à 1 400, 2 348 et 565 cm^{-1} sont attribuables à l'ion NO_2^+ qui, tout

TABLEAU 4
FLUORDISULFATES

R A M A N				I. R.		NO ₂ F, 2 SO ₃ solide (RAMAN)
HS ₂ O ₆ F liquide	NO ₂ S ₂ O ₆ F solide	NaS ₂ O ₆ F solide	KS ₂ O ₆ F solide	NO ₂ S ₂ O ₆ F	NaS ₂ O ₆ F	
I40	δ(S-OS)					204
	283	292	291 299			
302	307 ν_a (SO-S)	307	314			
314						
327			322			
390						
403						
461	450	454	457			459
550	550			535		530
	565 (NO ₂ ⁺)			560		
560	589	583				
727	632 ν_1 (S-OS) 674	671	676	700	765 835	677
850	896 S-F	-	-	890	860	859
960				940	915	949
973					1000	
1072	1093			1075	1070	
1150	1165	1103	1098	1185	1087	
1213	1233	1239	1252	1255	1205	
1248			1265		1285	
	1314			1310		
1394	1355					
	1400 (NO ₂ ⁺)			1410		1412
I439	1440			1430		
I441						
I489						1630
	2358 (NO ₂ ⁺)			2370		1695
Ref. 62a				3745 (NO ₂ ⁺) (combin.)		

FIGURE 3

FIGURE 3

$F(SO_3)_2 NO_2$ solide

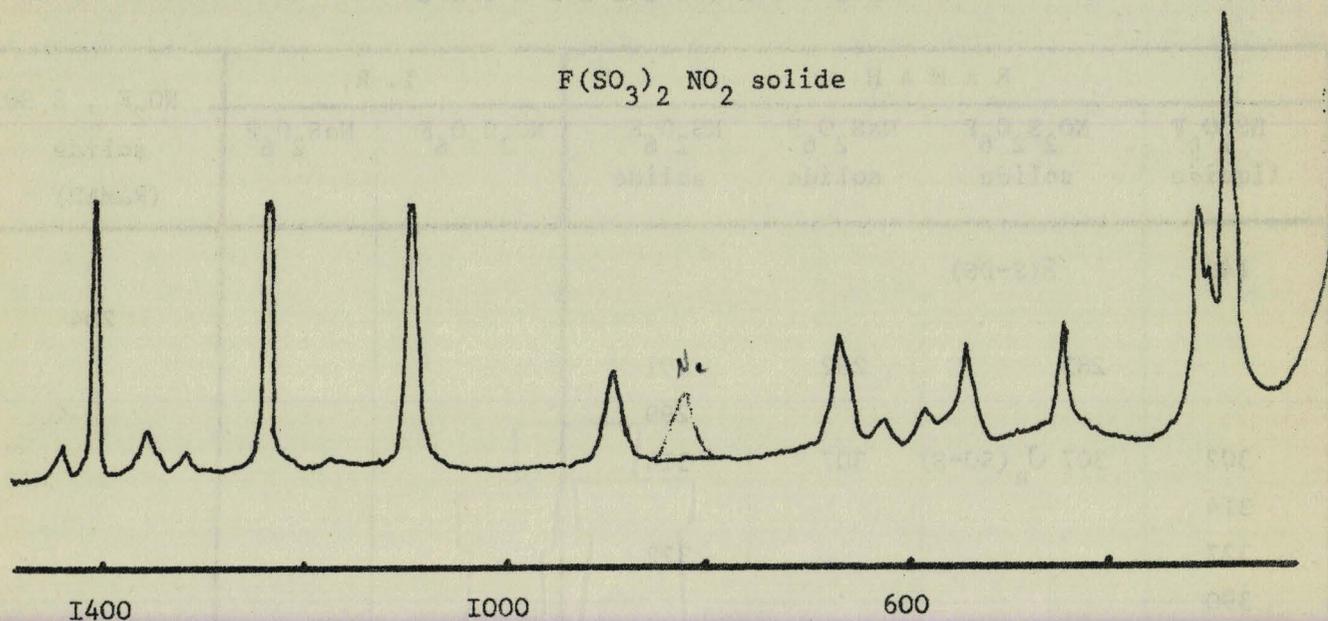
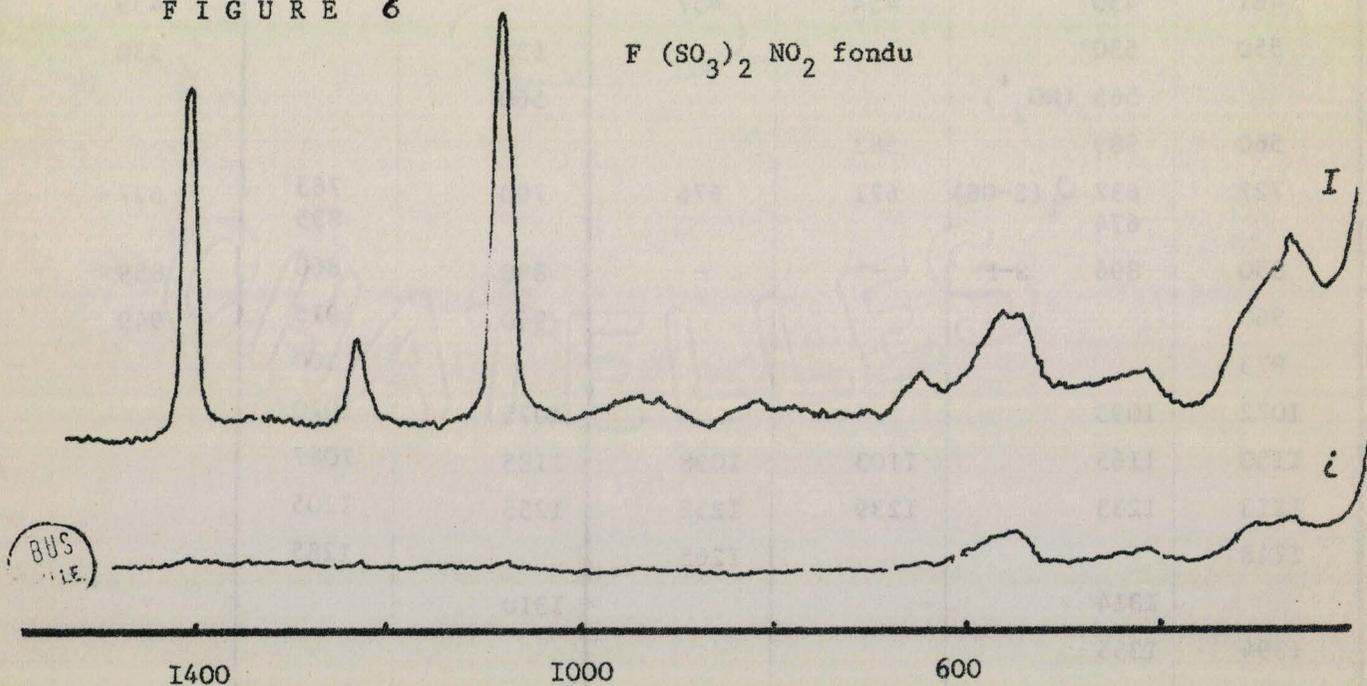


FIGURE 6

$F(SO_3)_2 NO_2$ fondu



comme dans le fluorsulfate serait angulaire (symétrie C_{2v}). En effet, le spectre I.R. donne les valeurs de 2375 et 566 cm^{-1} pour la ν_3 et la ν_2 . Nous avons noté une faible raie à 410 cm^{-1} en I.R. ce qui confirme la symétrie C_{2v} .

Attribuons maintenant les trois fréquences correspondantes aux pont S-O-S. Par analogie, avec les disulfates et le fluorure et chlorure de disulfuryle, nous pensons que :

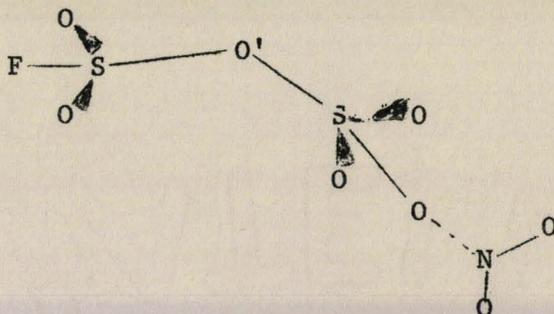
$$\begin{aligned} \nu_s &= 674 (\text{NO}_2), 671 (\text{Na}) ; 676 (\text{K}) \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{as} &= 383 - 307 (\text{NO}_2), 307 (\text{Na}) ; 314 - 322 (\text{K}) \text{ cm}^{-1} \\ \delta_{\text{S-O-S}} &= \text{valeur} \approx 150 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Nous n'avons pas pu atteindre cette dernière valeur dans la réalisation de nos spectres.

Les autres fréquences proviennent de vibration des groupes O-SO_3 et $\text{O-SO}_2\text{F}$.

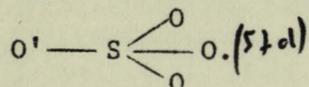
Nous pensons attribuer à la vibration SF la fréquence 896 cm^{-1} (Raman). Nous n'avons pas les valeurs correspondantes pour les sels de sodium et de potassium, mais nous avons été fortement gênés dans l'enregistrement du spectre par une forte fluorescence ; nous la retrouvons en I.R. pour le sel de sodium. La multiplicité des raies dans la zone 1093 - 1440 cm^{-1} montre que les deux groupements $\text{O-SO}_2\text{F}$ et O-SO_3 ont des liaisons S-O suffisamment différentes. Là aussi, nous devons avoir une déformation du groupement O-SO_3 par l'ion NO_2^+ .

Suivant ces hypothèses, nous avons :



avec O' comme oxygène du pont S-O-S.

Nous avons fait l'analogie pour le groupement F SO₂ O' avec l'acide fluorsulfurique. Ceci nous permet (voir tableau 1 et 4) d'attribuer la raie 550 - 589 - II65 - I233 et I440 cm⁻¹ à ce groupement pour les vibrations S-O. De même, par analogie avec les hydrogénosulfates, nous avons attribué les raies à 450 - 632 - IO93 - I355 cm⁻¹ au groupement



C - FLUORDISULFATE DE NITRYLE FONDU

Nous avons également fait le spectre du fluordisulfate de nitryle fondu (voir fig. 6). Nous avons obtenu un spectre comportant peu de raies ; toutes polarisées, ceci implique une faible symétrie de la molécule, (C_s ou C₁).

Nous présentons également au tableau 4 le spectre du composé NO₂F 2 SO₃ et nous voyons qu'il diffère de celui du fluordisulfate de nitryle.

CHAPITRE VI

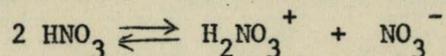
COMPARAISON entre les SELS de NITRYLE

Dans ce mémoire, nous avons été amenés à classer à plusieurs reprises les sels de nitryle en fonction du groupement anionique associé. En effet, l'action nitrante ou donneur de NO_2^+ est fonction de l'anion. Déjà l'étude de la nitration des dérivés benzéniques avait donné lieu à des remarques du même genre. Longtemps, il avait été admis que des catalyseurs favorisent ces réactions.

En fait, il est possible de relier cette action nitrante et ses conséquences au caractère plus ou moins ionique du sel de nitryle utilisé. Déjà en 1946, HUGHES et INGOLD montrent que l'augmentation du pouvoir nitrant de HNO_3 par addition de HClO_2 , H_2SO_4 provient en réalité de la formation en solution des sels de nitryle correspondant (46b).

Pour expliciter cette idée, il est préférable de dire que l'acide fort ajouté intervient par son fort pouvoir donneur de protons, qui, fixés par la base faible HNO_3 , augmentent la concentration de l'acide H_2NO_3^+ d'où sont issus les ions nitryle.

Inversement, l'addition de nitrates déplace cette fois à l'équilibre :



vers la gauche, diminuant la concentration de H_2NO_3^+ donc de NO_2^+ ce qui explique la diminution du pouvoir nitrant ce qui ressort implicitement aussi des observations de CANIS (64d) faites à propos de réactions minérales de nitration.

D'autre part, si un sel de nitryle n'a pas de caractère ionique prononcé, celui-ci peut être augmenté en formant un anion complexe avec un

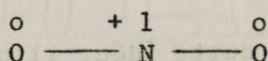
acide de LEWIS ($\text{NO}_2\text{F} - \text{BF}_3$) ($\text{NO}_2\text{Cl} - \text{AlCl}_3, \text{SbCl}_5$).

Nous avons remarqué en comparant notre travail aux réactions de nitration en organique, que $\text{NO}_2 \text{BF}_4$ est en excellent agent nitrant ainsi que le perchlorate. Le fluosulfate semble quant à lui avoir été peu étudié. Nous retrouvons ces résultats avec les classements BF_4^- , ClO_4^- , FSO_3^- dans la réaction de nitration de l'ammoniac.

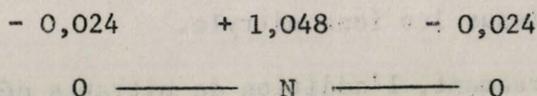
a) Cas de BF_4^- , ClO_4^- , FSO_3^- .

Ces composés sont donc d'excellents agents nitrants. Ils présentent l'intérêt d'être isomorphes. Si ces trois sels ont un pouvoir nitrant élevé mais légèrement différent, ils sont plus ou moins donneurs de NO_2^+ , c'est à dire plus ou moins ioniques.

Pour l'ion NO_2^+ isolé, MULLIKEN (35c) donne les répartitions de charges suivantes :



mais, d'après le travail de POTIER (5Ia), la polarisation est encore plus marquée



Son pouvoir attracteur d'électrons peut être considéré comme important.

Pour un sel de nitryle où la liaison n'est pas entièrement ionique, on peut imaginer un déplacement du doublet de liaison donnant lieu à une polarisation partielle seulement en NO_2^+ . L'hybridation passe alors de sp dans NO_2^+ à sp^2 et l'ion devient angulaire. La fréquence antisymétrique ν_3 varie fortement alors (voir tableau p.44), JOLLY (F) suggère même d'utiliser cette fréquence pour établir une échelle d'électronégativité des radicaux associés au groupement NO_2 .

Or nous avons noté les valeurs de :

2 365 cm^{-1} pour $\text{NO}_2 \text{BF}_4$, 2 360 cm^{-1} pour $\text{NO}_2 \text{ClO}_4$
et 2 320 cm^{-1} pour $\text{NO}_2 \text{SO}_3\text{F}$

pour trois échantillons passés dans les mêmes conditions sur le même spectrophotomètre (P.E. 457). Nous retrouvons le même classement que dans la réaction avec l'ammoniac (Chapitre II).

Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus avec d'autres cations non métalliques tels que le cation nitrosyle.

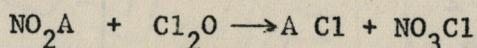
Dans ce cas, la variation du caractère polaire de la liaison A - NO doit faire varier la fréquence N - O.

SCHARP a déjà réalisé un tel travail dans le but identique de classer les sels suivant leur caractère covalent (63f). Alors que, bibliographiquement, l'ion NO^+ isolé aurait une fréquence de 2 300 cm^{-1} environ, il trouve pour NO BF_4 2 387, NO ClO_4 2 313 cm^{-1} et, nous trouvons pour $\text{NO SO}_3\text{F}$ 2 297 cm^{-1} (la fréquence que SCHARP attribue à $\text{NO SO}_3\text{F}$ s'avère être celle de $\text{NO}_2 \text{SO}_3\text{F}$). Nous retrouvons finalement le même classement.

De même, à propos des sels de nitrosyle BURG et KENZIE (52e) ont étudié la neutralisation de NO BF_4 et NO ClO_4 (ainsi que $(\text{NO})_2 \text{S}_2\text{O}_7$) par le chlorure de tétraméthylammonium dans NOCl solvant. Ils remarquent que les réactions ne sont pas totales et que 38 % de NO BF_4 sont neutralisées, contre 36 % par NO ClO_4 et 19 % par $(\text{NO})_2 \text{S}_2\text{O}_7$. Nous voyons que les différentes données montrent toujours le même classement.

Nous avons essayé toujours dans le but d'un classement de faire réagir à -20° Cl_2O sur N_2O_5 , $\text{NO}_2 \text{BF}_4$, $\text{NO}_2 \text{ClO}_4$ et $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$.

Seuls N_2O_5 et NO_2BF_4 nous ont donné du nitrate de chlore suivant :



Le nitrate de chlore était détecté par spectroscopie I.R. (63d). Ceci est toujours en accord avec la classification obtenue au Chapitre II.

b) Cas des autres sels étudiés

Restent les dérivés de NO_2Cl et de l'acide disulfurique. Peu de données existent sur $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ et $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{F}$ n'avait jamais été étudié avant notre travail.

L'étude de ces sels de nitryle montre que la liaison S-O-S perturbe beaucoup de réactions. En particulier, l'ammonolyse coupe le pont S-O-S ce qui est bien connu depuis le travail de LEGRAND (68c) ceci explique peut être que les résultats obtenus avec $\text{F}(\text{SO}_3)_2\text{NO}_2$ peuvent présenter des divergences avec les autres sels.

Il n'est pas exclu, et pour cela il faudrait réaliser des nitrations organiques, que $\text{F}(\text{SO}_3)_2\text{NO}_2$ soit en réalité fortement nitrant. Mais cette propriété est probablement perturbée dans l'ammoniac en raison de la coupure rapide de la molécule.

Compte tenu de cette remarque, nous pouvons comparer le classement des sels selon le rendement en nitramide et les données spectroscopiques.

Nous avons :

CLASSEMENT CHAPITRE II	$\nu_3 \text{NO}_2$	NO (63f) (sel de nitrosyle)
$\text{NO}_3 \text{NO}_2$		
$\text{BF}_4 \text{NO}_2$	2365	2387
$\text{ClO}_4 \text{NO}_2$	2360 (x)	2313
$\text{FSO}_3 \text{NO}_2$	2320 (x)	2297 (x)

$S_2O_7(NO_2)_2$	2300 (x)	2278
$FS_2O_6NO_2$	2375 (x)	-
$8BF_3 \cdot 2N_2O_5$	2358 (G)	-
$NO_2S_2O_6Cl$	-	-
NO_2Cl	1685 (gaz)	-
$NO_2ClAlCl_3$	-	2242
$NO_2ClSbCl_6$	-	2189

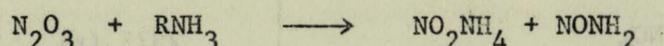
(x) nos mesures

Nous en déduisons que les sels de nitryles ont une structure plus ou moins covalente (les halogénures l'étant beaucoup plus) et, les données spectroscopiques ainsi que de diffraction R.X. qui avaient conclu à l'existence d'une angulation de l'ion NO_2^+ concordent avec notre hypothèse. Bien entendu, la géométrie cristalline peut déformer en partie cet ion, mais néanmoins, nous pensons qu'une fraction plus ou moins importante de ce phénomène peut être attribuée à une polarisation chimique.

L'ion NO_2^+ correspond à un "métal" assez électronégatif. Par exemple, en comparant son amidure, la nitramide à d'autres amidures métalliques, nous remarquons que la constante de force de la liaison N-H vaut $6,33 \text{ md/\AA}$ (58c) ce qui le place dans un domaine plus électronégatif que le Cr, Al et Be (69b). De plus, nous pouvons rapprocher cette valeur de l'amidure d'hydrogène (NH_3) où elle vaut 6,35.

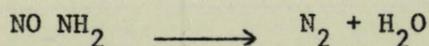
Nous avons également remarqué une certaine parenté entre les sels de nitryle et de nitrosyle, quoique ceux-ci semblent avoir un caractère

plus ionique. En reprenant les résultats de SCHWARTZ et GIESE (35a) qui ammonolysent N_2O_3 suivant :



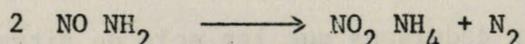
nous avons remarqué que l'on pouvait les interpréter en supposant tout comme nous l'avons fait au chapitre II un équilibre dans l'ammoniac liquide.

En effet, si comme les auteurs, nous admettons que $NO NH_2$ peut se décomposer suivant :



La réaction $NO NH_2 + H_2O \longrightarrow NO_2 NH_4$ reste parfaitement hypothétique et par analogie avec la nitramide probablement impossible.

Par ailleurs, le schéma global, somme des deux précédents :



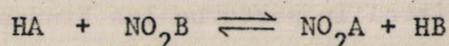
veut que les quantités de N_2 et $NO_2 NH_4$ se correspondent ce qui n'est pas le cas.

Si par contre, on avait, là aussi, un équilibre, l'excès de nitrite pourrait s'interpréter comme résultant d'une hydrolyse de $NO NH_2$ n'ayant pas réagi suivie d'ammonolyse.

RESUME et CONCLUSION

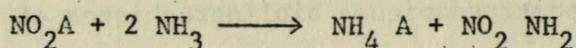
Le but de ce travail est l'étude en Chimie Minérale de réactions comportant l'ion NO_2^+ et d'essayer d'en déduire un début de systématique.

Nous avons tout d'abord préparé un certain nombre de ces sels en améliorant leur préparation lorsque cela était nécessaire. Une étude de réaction acide - sel avec HSO_3F et $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ nous a montré le rôle particulier de l'anhydride nitrique. En effet, si de manière générale, il semble que l'on puisse avoir :



l'anhydride nitrique donne la réaction la plus facile. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'acide HA associé (acide nitrique) est lui même donneur de NO_2^+ . Ce rôle est d'ailleurs renforcé par la présence d'un acide fort formant H_2NO_3^+ .

Nous avons ensuite étudié l'ammonolyse de quelques sels de nitryle dans le but de montrer le caractère général de la réaction :



Non seulement nous avons obtenu dans la plupart des cas de la nitramide mais, de plus, les rendements reproductibles (souvent à l'échelle préparative) montrent un classement de ces sels, classement que nous avons expliqué par une polarisation plus ou moins élevée de la liaison suivant $\text{A}^{-\delta}$
 $\text{NO}_2^{+\delta}$.

Il semble d'ailleurs que la réaction ci-dessus soit équilibrée. Grâce aux nombreux essais d'ammonolyse réalisés, nous avons pu préparer des quantités appréciables de nitramide et il nous a semblé intéressant de la

considérer comme un terme particulier de la série des sels de nitryle donc de lui consacrer un chapitre à part. A partir des données chimiques et spectroscopiques, nous pensons avoir trouvé une explication valable de l'instabilité des sels qui en dérivent.

Ayant par ailleurs isolé pour la première fois $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{F}$, il nous a semblé intéressant de faire une étude comparative avec $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ en utilisant les mêmes réactifs. D'une part, la covalence partielle de la liaison A - NO_2 nous semble bien établie, de l'autre, on constate que l'allongement de la chaîne produit un affaiblissement de la liaison SF.

Les études en spectroscopie de vibrations moléculaires des fluorsulfates et fluordisulfates de nitryle à l'état solide montrent que l'influence du champ cristallin perturbe les bandes de vibrations par levée de dégénérescence et angulation du groupement NO_2 . Néanmoins, nous pensons que la liaison partiellement covalente de ces sels joue également un rôle dans cette perturbation.

Une hypothèse basée sur le spectre à l'état fondu de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ permet d'expliquer plus facilement sa décomposition thermique.

Dans un dernier chapitre, nous nous sommes efforcés de dégager une relation générale entre le pouvoir nitrant, reflet du caractère ionique et les données spectroscopiques bibliographiques et personnelles. Une synthèse de résultats antérieurs obtenus pour les sels de nitrosyle nous a permis de dégager une analogie étroite avec notre classement des sels de nitryle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1895 a) THEILE LACHMANN Liebigs Ann. 288 1895 p298
- 1903 a) EULER Ann. Chim. 330 1903 p280
- 1909 a) HANTSCH Z. Phys. Chem. 65 1909 p41
- 1922 a) EULER Z. Angew. Chem. 35 1922 p380
- 1927 a) BRONSTEDT KING J. Am. Chem. Soc. 49 1927 p200
- 1929 a) SCHWACHER SPREUCHER Z. Anorg. Chem. 182 1929 p139
- 1932 a) MEYER SCHRAMM Z. Anorg. Chem. 1932 p106
- 1935 a) SCHWARZ GIESE Ber. 679 1935 p1108
 b) CHEDIN C. R. 200 1935 p1397
 c) MULLIKEN J. Chem. Phys. 3 1935 p720
- 1937 a) CHEDIN Ann. Chim. 8 1937 p243
- 1940 a) EYRING RI J. Chem. Phys. 8 1940 p433
- 1946 a) BENNETT BRAND WILLIAMS J. Chem. Soc. 1947 p863
 b) HUGHES INGOLD Nature 158 1946 p448 p480 p863
- 1947 a) BENNETT Roy. Inst. Chem. 1947 p84
 b) BENNETT J. Chem. Soc. 1947 p474

- I948 a) KOHLRAUSCH WITTECK
Act. Phys. Ausf. I I948 p292
- I949 a) HACKSPILL BESSON
Bull. Soc. Chim. F. I949 p479
- I950 a) GODDARD HUGHES INGOLD
J. Chem. Soc. I950 p2559
b) MILLEN
J. Chem. Soc. I950 p2606
c) WOOLF
J. Chem. Soc. I950 p1053
d) MILLEN
J. Chem. Soc. I950 p509
- I951 a) POTIER
J. Chem. Phys. 48 I951 p285
- I952 a) BATEY SISLER
J. Am. Chem. Soc. 74 I952 p3408
b) SCHMEISSER ELISCHER
Z. Naturforsch 7b I952 p583
c) SEEL NOGRADI POSSE
Z. Anorg. Chem. 269(4/6) I952 p197
d) GERDING ERICKS
Rec. Trav. Chim. 71 I952 p773
e) BURG KENZIE
J. Am. Chem. Soc. 74 I952 p3143
- I953 a) LEHMAN KOLDITZ
Z. Anorg. Chem. 272 I953 p69
- I954 a) AYNSLEY HETHERINGTON ROBINSON
J. Chem. Soc. I954 p1119
b) STEEMAN Mc GILLAVRY
Act. Cryst. 7 I954 p402
c) RYASON WILSON
J. Chem. Phys. 22 I954 p2000
- I955 a) VILLE
Mem. Poudres 37 I955 p343
c) CHILTON HORTON
+ Annal. Chem. 27 I955 p842
d) SCHMEISSER
Ang. Chem. 67 I955 p497

- 1956
- a) RAY OGG
J. Phys. Chem. 60 1956 p1480
 - b) HAYECK CZALOUN KRISMER
Mh. Chem. 87 1956 p741
 - c) RICHARD OGG
J. Chem. Phys. 25 1956 p797
 - d) LIVE MANN
J. Chem. Phys. 25 1956 p1128
 - e) BRAYFORD WYATT
Transfarad Soc. 53 1956 p642
 - g) DODD ROLFE WOODWARD
Transfarad Soc. 52 1956 p145

- 1957
- a) HETHERINGTON ROBISON
Recent aspect of nitrogen chemistry
London 28-31 1957 p523
 - b) BEEVERS TROTMAN DICKINSON
Acta cryt. 10 1957 p34
 - c) SCHMELISSER FINK
Ang. Chem. 272 1957 p780
 - d) SIEBERT
Z. Anorg. Chem. 283 1957 p15
 - e) SHARP
J. Chem. Soc. 1957 p3761

- 1958
- a) CORDES FETTE
J. Phys. Chem. 62 1958 p1340
 - b) MUETTERTIES COFFMAN
J. Am. Chem. Soc. 54 1958 p5914
 - c) DAVIES JONATAN
Transfarad Soc. 54 1958 p469
 - d) SHINEMAN
Uni. Microfilms (Ann. Arbor. Mic.) 58 2104 90
(L. C. Card N° MIC 582104)

- 1959
- a) MANDELL BARTH
J. Inorg. Nucl. Chem. 12 1959 p90

- 1960
- a) ROBERTS CADY
J. Am. Chem. Soc. 82 1960 p353
 - b) SPRAGUE GARRET SISLER
J. Am. Chem. Soc. 82 1960 p1217
 - c) TRUTER CRUISKSHANK JEFFREY
Act. Cryst. 13 1960 p855

- I961 a) HEUBEL
C. R. 252 I961 p3268
b) KUHN OLAH
J. Am. Chem. Soc. 83 I961 p4564
c) SIMON WAGNER
Z. Anorg. Chem. 311 I961 p102

- I962 a) GILLESPIE ROBINSON
Canad. J. Chem. 40 I962 p675
b) WALFAREN IRISSH YOUNG
J. Chem. Phys. 37 I962 p662

- I963 a) CANIS
Thèse LILLE I963
b) WEINREICH
B. Soc. Chim. F. I963 p 2820
c) CLEAVER
US P. 3092 459 (CL 23-203) I963
d) MEYER MURKONETZ
US P. 3110 558 (CL 23-85) I963
e) MANDELL F.
US P. 3071 438 (CL 23-190) I963
f) SHARP THORLEY
J. Chem. Soc. I963 p 3557
g) ARVIA CAFFERATA SCHUMARER
Ber. 96 I963 p1187

- I964 a) BAU GILLESPIE THOMPSON
Inorg. Chem. 3 I964 p1149
b) KEMPE LORENZ SCHNEIDER
Z. Chem. 4 I964 p184
c) EVANS RINN KUHN OLAH
Inorg. Chem. 3 I964 p857
d) CANIS
Rev. Chim. Miné. I I964 p521

- I965 a) VAST
B. Soc. Chim. F. I965 p359
b) NEBGEN ELROY KLODOWSKI
Inorg. Chem. 4 I965 p1796
c) VAST HEUBEL
C. R. 260 I965 p5799

- I966 a) VANDORPE
Thèse LILLE I966
b) GILLESPIE MILNE THOMPSON
Inorg. Chem. 5 I966 p472

- 1967
- a) WARTEL NOEL HEUBEL
Rev. Chim. Miné. 4 1967 p181
 - b) DES MARTEAUX CADY
Inorg. Chem. 6 1967 p416
 - c) BERILL MILLER HISATSUNE
Spect. Acta 23A 1967 p240
 - d) VAST HEUBEL
C.R. 264 1967 p1697
 - f) DANG VINH CLEMENT LAFONT
C.R. 264 1967 p1822
 - g) WOOLF
J. Chem. Soc. 1967 p355
 - d) DE JEAGER
Thèse 3 cycle LILLE 1967

- 1968
- a) VAST HEUBEL
C.R. 266 1968 p800
 - b) VAST HEUBEL
C.R. 267/1968 p236
 - c) ROUSSELET
Thèse MONTPELLIER 1968
 - d) VAST DEPORCQ-STATMAINS
C.R. 267 1968 p487
 - e) LEGRAND
Thèse 3 cycle LILLE 1968

- 1969
- a) PUSKARIC
Thèse 3 cycle LILLE 1969
 - b) BOUCLIER PORTIER HAGENMULLER
C.R. 268 1969 p720



OUVRAGES GENERAUX

- A BRAUER Handbook of preparative inorganic chemistry
- B NAKAMOTO Infrared spectra of inorganic compound
- C CHARLOT Les methodes de la chimie analytique
- D CHARLOT TREMILLON Les réactions chimiques dans les sol-
vants et les sels fondus
- E INORGANIC SYNTHESIS
- F JOLLY The inorganic chemistry of nitrogen
- G OLAH Fridel crafts and related reaction