

50376

1970

47

N° d'ordre :

50376

1970

47

THÈSE

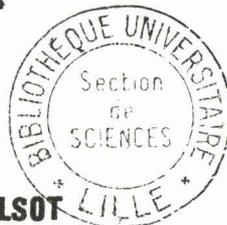
présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour Obtenir le Titre de
DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(Chimie Structurale)

par

Bernard BELSOT



ÉTUDES PHYSICO-CHIMIQUES DES SELS DE L'ACIDE TÉTRANITRODIAMMINE COBALTIQUE (III)

Thèse Soutenue le 12 mars 1970 devant la Commission d'Examen

J. HEUBEL
J.P. BEUFILS
M. DELHAYE
P. DEVRAINNE

Président

Examinateurs

SCD LILLE 1



D 030 208162 5

- . UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES . -

- . DOYENS HONORAIRES . -
.....

MM. H. LEFEBVRE

M. PARREAU

- . PROFESSEURS HONORAIRES . -
.....

MM. ARNOULT

BEGHIN

BROCHARD

CAU

CHAPPELON

CHAUDRON

CORDONNIER

DEHEUVELS

DEHORNE

DOLLE

FLEURY

P. GERMAIN

MM. KAMPE DE FERIET

KOURGANOFF

LAMOTTE

LELONG

Mme LELONG

MM. MAZET

MICHEL

NORMANT

PARISELLE

PASCAL

PAUTHENIER

MM. ROIG

ROSEAU

ROUBINE

ROUELLE

WIEMAN

ZAMANSKY

- . DOYEN . -
.....

R. DEFRETIN, Professeur Biologie et Physiologie Animales

- . ASSESSEURS . -
.....

MM. J.HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale

A.LEBRUN, Professeur d'Electronique, Electrotechnique
et Automatique.

- . PROFESSEURS TITULAIRES . -
.....

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEFRETIN René (Doyen)	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique.

- . PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL . -
.....

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique
M. LEERUN André	E.E.A.

- . PROFESSEURS SANS CHAIRE . -
.....

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BUI TRONG LIEU	Mathématiques
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1 ^{er} Cycle
M. DERCOURT Jean Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

- . PROFESSEUR ASSOCIE . -
.....

M. DEDECKER Paul	Mathématiques
------------------	---------------

- . MAITRES DE CONFERENCES . -
.....

M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécaniques des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. EKOUCHE Rudolphe	Mathématique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. DRIEUX Baudoin	Calcul Numérique
M. Coudmand Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MEES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologie
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PONSOLLE	Chimie
M. PARSY Fernand	Mécaniques des Fluides
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale

M. SAADA Georges	Physique
M. RACZY	Radioélectrique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie

A MON MAITRE,

A Ma Femme,

A Mes Parents,

A Mes Beaux - Parents,

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Minérale II de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur DEVRAINNE. Je suis heureux de le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner et des encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis vivement reconnaissant à Monsieur le Professeur HEUBEL d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son Laboratoire et pour avoir continué à me manifester de l'intérêt malgré ses lourdes charges.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur DELHAYE et Monsieur le Professeur BEAUFILS, de l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger cette thèse. Qu'ils trouvent, ainsi que Monsieur le Professeur PONSOLLE, un témoignage de reconnaissance pour l'aide qu'ils m'ont apportée en me permettant d'utiliser leurs appareils et pour le précieux concours de leurs Collaborateurs.

Que les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire reçoivent mes remerciements pour leur esprit d'entraide et leur amitié.

Mademoiselle LHOYEZ a réalisé avec soin et diligence l'impression de ce mémoire, je l'en remercie.

INTRODUCTION

L'oxydation d'une solution ammoniacale de sel de cobalt (II) et de nitrite de potassium conduit à toute une série de composés de formule générale $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{NO}_2)_{6-n}]^{(n-3)+}$ et en particulier au sel d'Erdmann $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$. Celui-ci est le premier terme d'une série où l'ion NH_4^+ peut-être substitué par les ions K^+ , Ag^+ , H^+ , Na^+ , Li^+ .

Jusqu'à maintenant les sels d'ammonium, potassium et argent ont été étudiés, dans le but principal d'en élucider la structure. Par contre l'étude du comportement thermique des sels de cette série a été négligée. Figlarz ayant préparé, des mélanges d'oxyde de cobalt par pyrolyse de sels d'acido-pentamine^m cobalt (III) (1). Nous avons entrepris une étude du même type sur les dérivés du sel d'Erdmann, les groupements le constituant étant aussi réactifs que ceux appartenant aux complexes étudiés par l'auteur précité.

Nous avons complété ce travail par l'examen des spectres I.R. de nos complexes, puis par la réalisation et le dépouillement de leur spectre Raman. Cette dernière partie a été effectuée dans le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire du Professeur Delhaye.

D'autres déterminations, ayant rapport aux mesures des aires spécifiques et à l'observation de la structure des solides obtenus, ont été menées par des chercheurs et techniciens des Laboratoires des Professeurs Beaufile et Ponsolle.

Nous traiterons ainsi successivement :

- la préparation et le dosage de nos complexes : chapitre I,
- leur étude spectrophotométrique en I.R. et Raman : chapitre II,
- leur pyrolyse en examinant la nature de la phase solide et de la phase gaz respectivement : chapitres III et IV,

Afin de préciser le mécanisme de la décomposition nous avons effectué des études physico-chimiques (spectres X, infrarouge, dosages) sur des solides provenant d'une pyrolyse partielle du complexe de départ (chapitre V).

Les résultats de l'analyse par microscopie électronique et les mesures d'aires spécifiques effectuées sur des oxydes (Co_3O_4) ou des mélanges ($\text{CoO}_2 + \text{Ag}$) sont étudiés au chapitre VI.

Enfin une étude particulière relative au comportement de l'acide tétranitrodiamine cobaltique(III) apparaît au chapitre VII.

L'ensemble des données obtenues est ensuite discuté.

CHAPITRE I

PREPARATIONS et DOSAGES des COMPLEXES

I. - PREPARATION DES COMPLEXES . -

A) - Préparation du complexe d'ammonium -

Nous avons préparé le complexe d'ammonium suivant la méthode de Jorgensen (2), (3).

On dissout donc 20 g. de NH_4Cl et 27 g. de NaNO_2 dans 150 cc d'eau froide auxquels on ajoute 5 cc d'une solution à 20 % d'ammoniac. A cette solution on additionne alors 36 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Quand le chlorure de cobalt est bien dissous, on fait passer un courant assez rapide d'oxygène pendant une demi-heure. Puis on laisse reposer la solution à l'abri de la lumière et dans un courant d'air froid, car les solutions des complexes sont sensibles à la chaleur et à la lumière. Les cristaux qui se sont séparés par évaporation sont filtrés, puis lavés à l'eau glacée sur verre fritté pour éliminer les ions Cl^- et les autres complexes.

On récupère ensuite les cristaux de $\text{NH}_4 \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$, les dissout dans de l'eau tiède et on laisse de nouveau évaporer lentement. Quatre à cinq recristallisations suffisent à purifier le complexe.

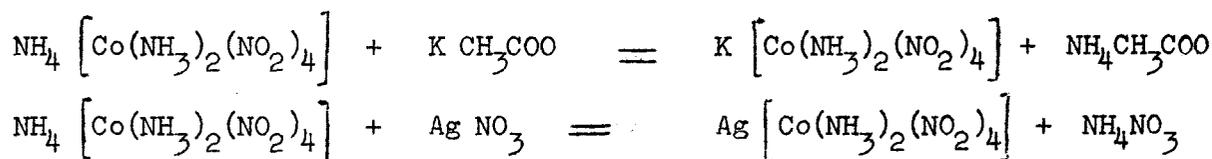
B) - Préparation d'autres complexes -

Certains auteurs, tels que Shibata, Mori et Kyuno (4) ont donné des méthodes pour préparer directement le sel de potassium, mais il est difficile de l'obtenir pur. Nous préférons donc les méthodes qui permettent d'obtenir les autres complexes à partir du complexe d'ammonium.

Nous avons deux possibilités pour la préparation des complexes à partir de $\text{NH}_4 \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$:

- soit par réaction de double décomposition entre $\text{NH}_4 \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$ et un sel métallique,
- soit par passage à l'acide $\text{H} \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$.

Les sels de potassium et d'argent peuvent être préparés par la première méthode suivant les réactions préconisées par Jörgensen .

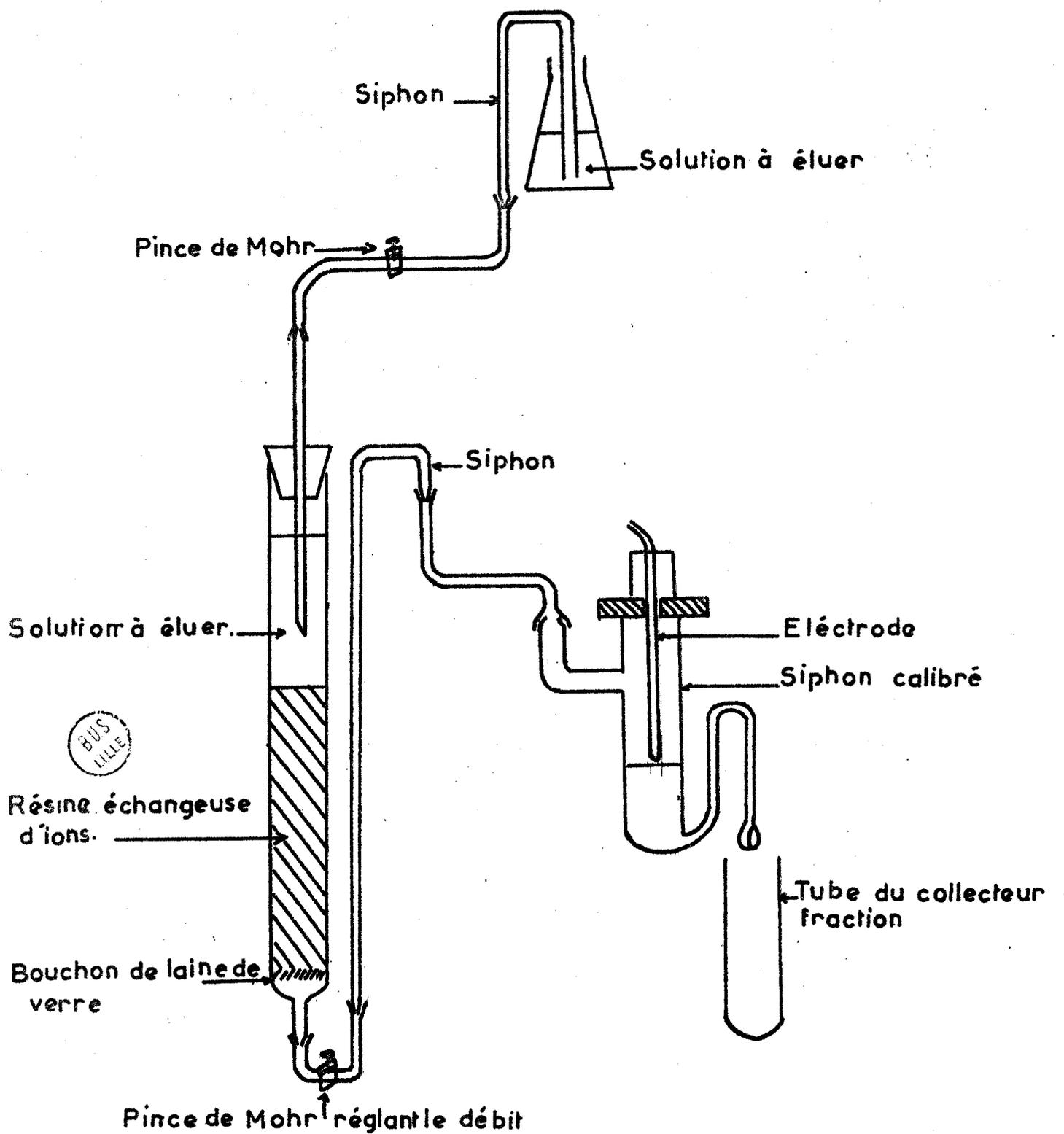


Ces deux sels sont moins solubles que le complexe d'ammonium, on les obtient donc par précipitation, on les purifie par lavage à l'eau froide et pour $\text{K} \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$ par recristallisation.

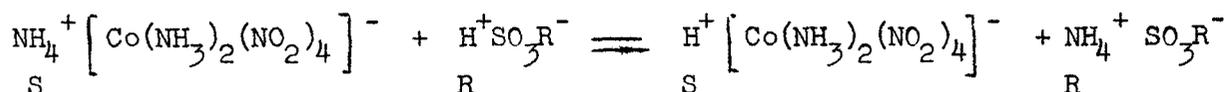
La seconde méthode a été employée pour la première fois par Cutchéou et Snele (5) qui ont utilisé l'Amberlite I.R. 100 comme résine échangeuse de cation pour l'obtention d'une solution d'acide $\text{H}^+ \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]^-$ à

FIGURE 1

COLONNE ÉCHANGEUSE D'IONS



partir de $\text{NH}_4 \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$ suivant la réaction :



Nous avons repris cette méthode.

La solution aqueuse de $\text{NH}_4 \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$ de concentration N/10, (ce qui lui donne un pH de 5 - 5,1) passe lentement à travers une colonne échangeuse de cations, de longueur 50 centimètres et de section 3,14 cm². La résine employée est de la DOWEX 50 W x 4 (50 - 100 mesh) de type sulfonate. On récupère l'éluat par l'intermédiaire d'un collecteur de fraction "SV". (Fig.1).

Pour éviter l'action de la lumière sur l'éluat nous avons noirci l'extérieur du tube servant de colonne et nous travaillons dans l'obscurité. L'éluat coule très lentement (1 goutte toutes les 10 secondes approximativement) pour que l'échange d'ions se fasse dans les meilleures conditions, et il est testé par le réactif de Nessler. On vérifie ainsi l'absence d'ion NH_4^+ . Le liquide quittant la colonne a un pH de 1,5 à 1,7 et est coloré en jaune-brun comme le sel initial.

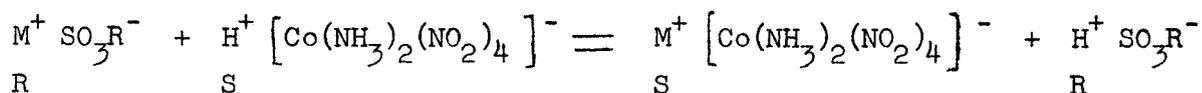
Ayant obtenu cette solution acide, nous avons suivi au pHmètre sa neutralisation par des hydrogénocarbonates ou carbonates (KHCO_3 , NaHCO_3 , Li_2CO_3) comme le conseillent Cutchéou et Snele. Par évaporation des solutions nous obtenons les sels correspondants mais ils sont toujours souillés, car il est difficile d'apprécier avec certitude le point d'équivalence. Nous avons également réalisé cette réaction avec NaOH, le complexe de sodium obtenu contient encore des impuretés.

Cette méthode ne convient que dans le cas de complexes très peu solubles tels que celui d'argent et de mercure mercurieux, qui précipitent dès

que l'on verse une solution de AgNO_3 ou de $(\text{Hg})_2(\text{NO}_3)_2$ dans la solution acide.

Il faut toutefois signaler que le second, même à l'état solide, est instable, le mercure (I) s'oxydant très facilement à l'air.

Pour obtenir des complexes purs, nous régénérons la colonne échangeuse de cations par une solution d'acide chlorhydrique et lavage à l'eau. Nous fixons alors sur la résine le cation désiré et nous faisons passer la solution d'acide sur cette résine pour avoir la réaction suivante :



La solution qui sort de la colonne est évaporée à l'obscurité et à froid, et laisse cristalliser des complexes purs. Il faut que $\text{M} \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$ ait une bonne solubilité dans l'eau, c'est pourquoi cette méthode convient pour les complexes de sodium, potassium et lithium.

Il faut signaler que le complexe de lithium cristallise avec $2 \text{H}_2\text{O}$ mais on peut éliminer cette eau de cristallisation par chauffage à 100°C , du complexe broyé sous courant d'azote sec.

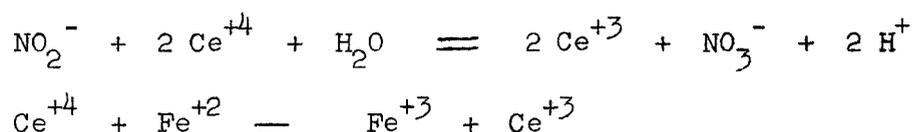
II. - DOSAGES DES COMPLEXES . -

Nous avons dosé successivement sur les complexes obtenus, l'azote ammoniacal, l'azote total, les pourcentages de cobalt et du métal par les méthodes suivantes :

- .a) - Dosage de l'azote ammoniacal : méthode Kjeldahl.
- .b) - Dosage de l'azote total : méthode de Dewarda.
- .c) - Dosage de l'azote sous forme nitrite.

On dose l'azote des groupements NO_2^- à l'aide d'une solution titrée de sel~~s~~ cérique~~s~~. On verse un excès de sel~~s~~ cérique~~s~~ dans une solution du complexe, on maintient la solution vers 60°C et on dose l'excès de sel céri- que par le sel de Mohr par potentiométrie.

Nous avons les réactions suivantes :



On peut encore évaluer l'azote sous forme nitrite par différence des pourcentages d'azote total et d'azote ammoniacal.

Dans les dosages des différents complexes, dès les premiers essais, les résultats de l'azote ammoniacal correspondaient à ce que l'on espérait, mais on avait toujours un défaut d'azote total et d'azote sous forme de nitrite. Ce défaut d'azote total et d'azote nitrite est dû à ce que les grou- pements NO_2^- sont très stables dans le complexe et il est très difficile de les atteindre tous. En effet, pour avoir un résultat d'azote total convenable, il a fallu pousser la distillation de l'ammoniac assez loin, reprendre le résidu par de l'eau chaude et redistiller à nouveau, ceci deux ou trois fois.

.d) - Dosage du cobalt .

Nous avons dosé le cobalt de deux manières :

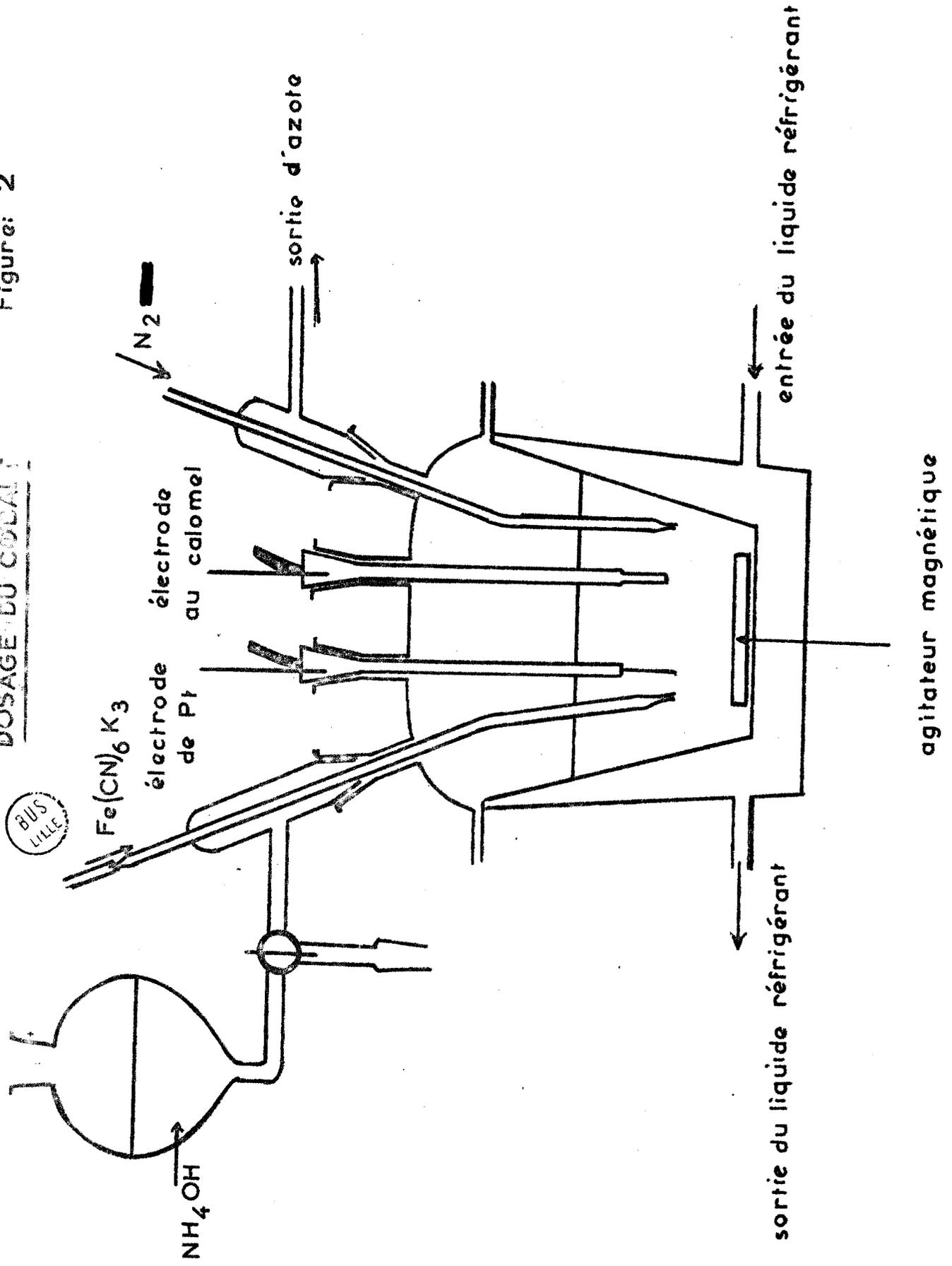
1) - Par absorption atomique :

Le spectrophotomètre employé est un Perkin-Elmer 303.

La méthode consiste à comparer la valeur de l'absorption atomique d'une solu- tion aqueuse de complexe, et ultérieurement des résidus de réaction, à celles de solutions de concentrations connues de cobalt dans un domaine où l'absorp- tion atomique est proportionnelle à la concentration (ici entre 4 et 20 ppm).

DOSAGE DU CDDAL

Figure: 2



Le seul inconvénient de cette méthode est qu'il faut faire les solutions de ces complexes peu de temps avant la mesure et dans l'obscurité car elles se décomposent facilement à la lumière. De plus les concentrations sont extrêmement faibles, il faut donc manipuler avec le plus grand soin. La précision obtenue est de l'ordre de 3 à 5 %.

2) - Par dosage chimique :

Nous avons employé la méthode de Tomicek et Freiburger (6). On attaque une certaine masse de complexe de cobalt ou son résidu par 1 cm³ d'H₂SO₄ concentré à l'ébullition, puis on dilue cette solution que l'on place dans un vase clos, maintenu à une température de 5°C à l'aide d'un cryostat. On chasse l'oxygène de cette solution par passage d'un courant d'azote ou de CO₂ pendant 15 minutes, puis on introduit de l'ammoniaque pour obtenir une concentration 3 N. Enfin une solution de ferricyanure de potassium 0,1 N est ajoutée et l'on suit l'évolution de la solution de façon potentiométrique entre une électrode de platine et une électrode au calomel. L'appareil est représenté figure 2.

L'addition de K₃Fe(CN)₆ et la mesure du potentiel se font à l'aide d'un titrimètre automatique "Tacussel". Le pourcentage d'erreur est inférieur à 1 %.

.e) - Dosages du sodium, potassium, lithium.

Nous avons réalisé ces dosages à l'aide du spectrophotomètre à absorption atomique. Comme pour le cobalt la précision n'excède pas 3 à 5 %.

.f) - Dosage de l'argent .

Dans la solution de sel d'argent additionnée d'acide nitrique, on verse un excès de bromure de potassium M/10. On porte au voisinage de l'ébullition

- - Tableau I . - - ANALYSE DES COMPLEXES . - -

Formule	Co %		N ammoniacal		N total		Cation	
	théorique	pratique	théorique	pratique	théorique	pratique	théorique	pratique
$H[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	21,19	21,34	10,08	10,11	30,23	30,46	0,359	0,358
$Li[Co(NO_2)_4(NH_3)_2], 2 H_2O$	18,41	18,38	8,75	8,65	26,25	25,95	2,16	2,13
$Na[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	19,64	19,68	9,33	9,28	28,00	28,00	7,67	7,97
$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	18,63	18,50	8,86	8,95	26,58	26,38	12,37	12,58
$NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	19,97	19,80	14,23	14,12	33,21	32,97	-	-
$Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	15,31	15,62	7,27	7,20	21,83	21,47	28,04	28,20

et on agite quelques minutes. Après avoir laissé reposer la solution pendant deux heures à l'obscurité, on filtre sur verre fritté de porosité 3 et on lave le précipité plusieurs fois avec HNO_3 N/100 puis à l'eau. On sèche enfin à 110-120°. De la masse de AgBr on déduit la masse d'argent. La précision théorique est de l'ordre de 2 %, mais les résultats sont souvent en excès à cause de l'eau non évaporée.

.g) - Dosage de l'acidité.

Nous avons dosé l'acidité par pHmétrie ou potentiométrie à l'aide d'une solution titrée de soude et d'un pHmètre "Tacussel".

Le tableau I rassemble les résultats obtenus.

Les écarts trouvés entre les valeurs théoriques et pratiques sont tous de l'ordre des erreurs possibles des différentes méthodes employées.

CHAPITRE II

ETUDES SPECTROPHOTOMETRIQUES

Nous avons effectué les spectres I.R. avec un spectromètre Perkin-Elmer 201, à prisme de NaCl pour des fréquences comprises entre $10\ 000\text{ cm}^{-1}$ à 650 cm^{-1} et avec un Perkin-Elmer 457 à réseau, pour des fréquences de $10\ 000\text{ cm}^{-1}$ à 250 cm^{-1} . Les complexes sont pastillés avec KBr sous une pression de 200 kg/cm^2 . Les pastilles ainsi réalisées ont une masse de 200 mg environ.

Les spectres Raman ont été effectués sur des solutions aqueuses de ces complexes dans le Laboratoire de spectroscopie du Professeur Delhaye avec un spectromètre photoélectrique CODERG, la raie excitatrice est fournie par un laser OIP à Hélium-Néon et a pour longueur d'onde $\lambda = 6328\text{ \AA}$. La concentration des solutions est d'environ M/20.

Déroulement des spectres I.R. des complexes $M [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$

	F	F	F	f	F	f	f	f	F	M	F	f	f	f	f	f	f	M	M	
Complexe NH_4^+	3330	3220	1441	1640	1441	1408	1389	1330	1293	1269	841	823	615	600	568	363	310			
Complexe K^+ fait à partir de NH_4^+	3335	3230	1435	1648	1435	1409	1370	1330	1294	1269	835	828	620	603	565 656	360	305			
Complexe K^+ préparé sur résine	3330	3230	1430	1645	1430	1405	1368	1331	1290	1266	833	828	618	600	560	360	310			
Complexe Na^+ fait à partir de H^+ + NaOH	3330	3235	1435	1649	1435	1409	1379	1340	1302	1280	837	831	615	605	555	365	320			
Complexe Na^+ préparé sur résine	3340	3250	1440	1628	1440	1403	1385	1338	1317	1255	839	822	618	610	555	380	340			
Complexe Li^+ préparé sur résine	3330	3230	1423	1632	1423	1393	1362	1325	1282	1260	844	825	625	605	565	375	305			
Complexe Ag^+ fait à partir de H^+ + $AgNO_3$	3330	3230	1415	1640	1415	1392	1368	1330	1298	1267	839	828	620	605	565	362	310			
Complexe Ag^+ fait à partir de NH_4^+	3340	3240	1412	1647	1412	1403	1375	1337	1296	1272	841	830	618	602	560	370	315			
	$\nu_{as} NH_3$ ν_{NH_3}	$\nu_{as} NH_3$ ν_{NH_3}	$\nu_{as} NO_2$	$\nu_{as} NH_3$	$\nu_{as} NO_2$	$\delta_{s} NH_3$	$\delta_{s} NH_3$	$\delta_{s} NO_2$	$\delta_{s} NO_2$	$\delta_{s} NO_2$	$\nu_{R} NH_3$	δ_{NO_2}	ν_{Co-N}	$\nu_{w} NO_2$	ν_{Co-N}	δ_{N-Co-N}				

Les complexes contiennent trop d'atomes pour en déterminer la structure avec certitude, mais par comparaison avec d'autres spectres, nous avons pu déduire les modes de vibration correspondant aux raies obtenues, en effet le spectre des complexes nitroammines peut être interprété comme la superposition des spectres du groupe Co-NO₂ et du groupe Co-NH₃.

Seuls, Hill et Rosenberg (7) ont réalisé les spectres I.R. de NH₄ [Co(NH₃)₂(NO₂)₄] et de K [Co(NH₃)₂(NO₂)₄] entre 10 000 cm⁻¹ et 650 cm⁻¹ dans une étude en I.R. de divers complexes.

Il est à noter qu'il n'y a pratiquement pas de référence pour les spectres Raman, nous sommes donc obligés de travailler par comparaison avec les spectres I.R.

I. - SPECTRES INFRAROUGES . -

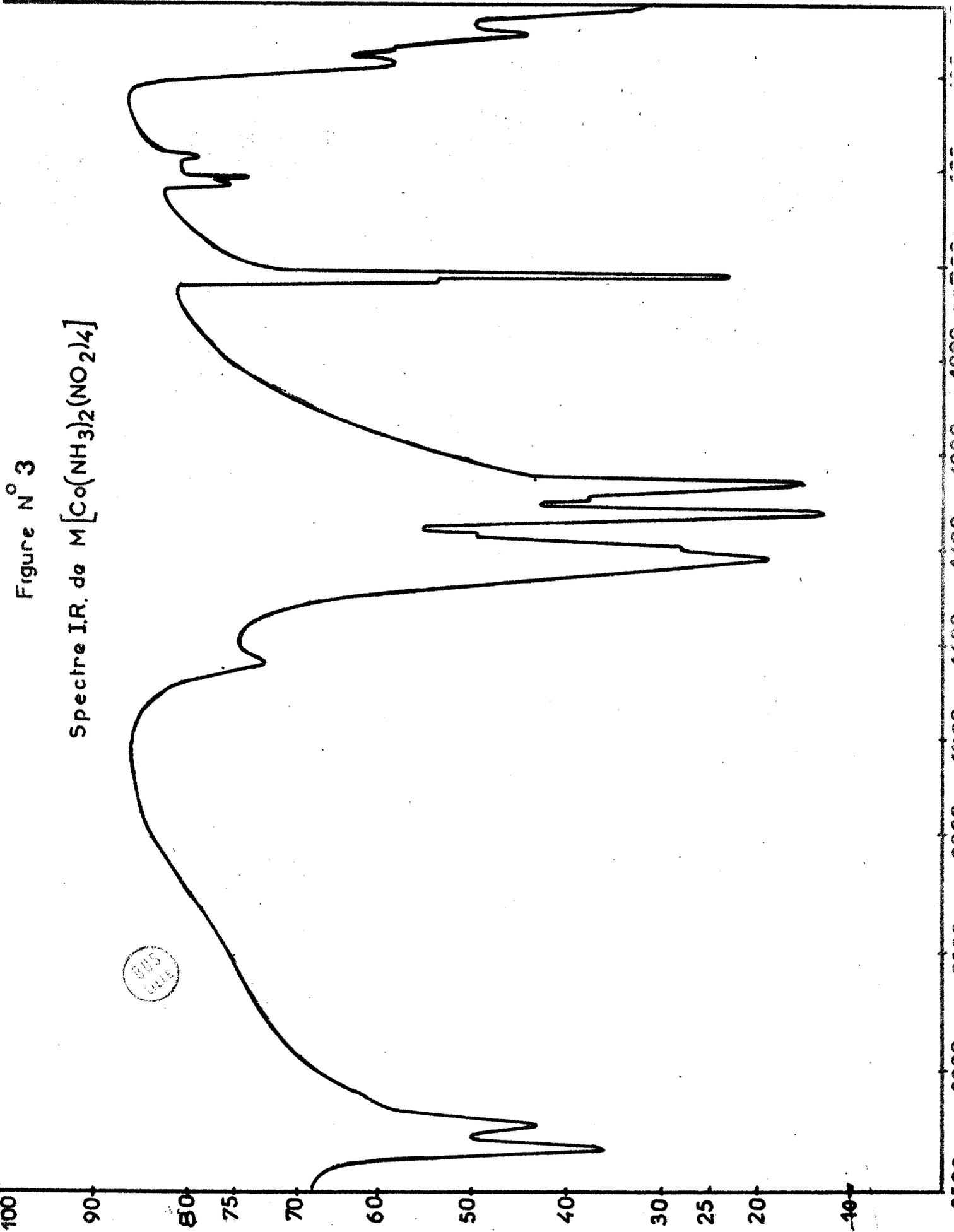
Entre 10 000 cm⁻¹ et 650 cm⁻¹, sept bandes de vibration apparaissent dans les spectres infrarouges (à 3 300 - 1 640 - 1 440 - 1 330 - 1 270 - 840 et 830 cm⁻¹) dont quatre sont attribuées au groupement NH₃ (voir tableau II et figure 3).

La première, formée de deux raies, l'une vers 3 330, l'autre vers 3 250 cm⁻¹, peut être attribuée empiriquement aux vibrations de valence assymétrique et symétrique de NH₃ (ν_{as} et ν_s NH₃), car celles-ci apparaissent toujours entre 3 400 et 3 000 cm⁻¹.

La seconde à 1 640 cm⁻¹ et la troisième à 1 330 cm⁻¹ ont été attribuées par Mizushima, Nakagawa et Quagliano (8, 9), puis par Kobayashi et Fujita (10), Powel et Sheppard (11), qui ont comparé CH₃ et NH₃, ainsi que Hill et Rosenberg (12, 13), comme étant respectivement la déformation assymétrique de NH₃ (δ_{as}) et la déformation symétrique de NH₃ (δ_s).

Figure N° 3

Spectre I.R. de $M[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$



Pour la détermination de ces vibrations, ils ont réalisé les spectres I.R. de complexes tels que : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{I}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}_2]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_3$.

Quant à la quatrième à 840 cm^{-1} , son attribution est sujet à controverses. Mizushima, Nakagawa et Quagliano l'attribuent au groupement NH_3 ($\rho_{\text{R}} \text{NH}_3$), par contre Kobayashi et Fujita, ainsi que Hill et Rosenberg la considèrent comme une vibration $\nu \text{Co-N}$.

La première hypothèse semble plus plausible car Mizushima, Nakagawa et Quagliano, puis Powel et Sheppard ont déterminé cette vibration en remplaçant NH_3 par ND_3 dans des complexes tels que $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$, d'où un décalage vers des fréquences plus basses pour les vibrations dues au groupement NH_3 , alors qu'une vibration Co-N ne doit pas être très influencée par ce remplacement de l'hydrogène par le deutérium.

On remarquera plus loin, que seule la présence d'un cation en position fixe permet de dédoubler les raies de déformation N-Co-N ; certaines faisant intervenir l'azote des groupements NO_2^- , d'autres celui des NH_3 .

Les trois autres bandes à $1440 - 1270$ et 830 cm^{-1} correspondent aux vibrations du groupement NO_2^- . Nakamoto, Fujita et Murata (14) puis Puget et Duval (15) ont fait l'analyse des spectres infrarouges de complexes nitro tels que $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ et $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ et ont déterminé les vibrations dues au groupement NO_2^- .

La bande à 1440 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence assymétrique ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$) ; la bande à 1270 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence symétrique ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$), la bande à 830 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de NO_2 (δNO_2).

Le spectrophotomètre "Perkin-Elmer 457" à réseau nous permet de descendre à des fréquences plus basses et nous voyons trois bandes supplémentaires :

SPECTRE RAMAN de $M[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

BUS
LILLE

FIG. 4

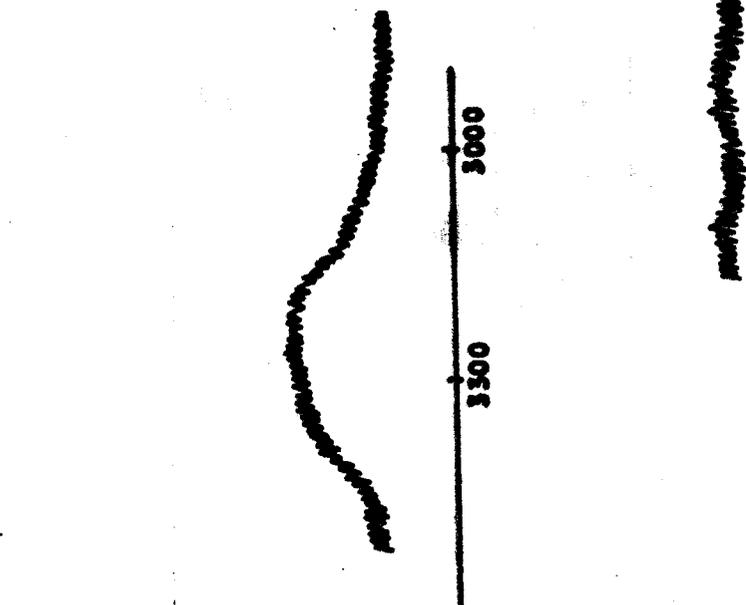


Tableau 3

Spectres Raman des solutions aqueuses de complexes de type M Co(NH₃)₂(NO₂)₄

	Très Forte	Moyenne	Forte	Forte	Forte	Faible	Faible	Large bande faible	Large bande faible
NH ₄ [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	284	480	821	832	1310	1365	1412	1630	3300
K [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	285	480	821	832	1310	1365	1410	1650	3300
Na [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	285	480	821	833	1309	1360	1410	1640	3300
Li [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	285	480	820	832	1310	1360	1410	1635	3300
H [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄] solution fraîche d'acide	285	480	822	832	1312	1363	1415	1640	3300
	δ _{N-Co-N}	ν _{Co-N}	δ _{NO₂}	ρ _{NH₃}	ν _s NO ₂	δ _s NH ₃	ν _{as} NO ₂	δ _d NH ₃	ν _s NH ₃

- une bande faible dédoublée à 615 et 600 cm^{-1} que l'on peut attribuer au groupement NO_2^- ($\rho_{\text{wr}} \text{NO}_2$),
- une bande très faible vers 560 cm^{-1} à laquelle correspond la vibration ν Co-N, en effet Powel et Sheppard, Block (16), Nakamoto et Fujita Shimanouchi et Nakagawa (17), ont attribué à ce mode de vibration, des raies se trouvant de 540 cm^{-1} à 500 cm^{-1} dans divers complexes de Cobalt et Powel et Sheppard font remarquer la faiblesse de cette raie pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ sans pouvoir lui donner d'explication.
- Une autre bande que les auteurs précédemment cités attribuent à $\delta \text{N-Co-N}$ Cette bande est dédoublée à 360 cm^{-1} et 310 cm^{-1} , ce dédoublement pourrait être un effet de cristallisation, le cation M^+ jouant un rôle dans le solide sur les vibrations N-Co-N (N étant l'azote des groupements NO_2^-), alors qu'il est sans action sur ces mêmes vibrations, si N représente l'azote des groupements NH_3 . Nakamoto parle de la possibilité d'un dédoublement ou même d'un détriplement de cette bande dû à l'effet de champ du cristal.

Cette interprétation semble plausible car en solution aqueuse le spectre Raman ne donne plus qu'une seule fréquence de déformation $\delta \text{N-Co-N}$, l'anion étant alors isolé du cation.

II. - SPECTRES RAMAN DES SOLUTIONS AQUEUSES DES COMPLEXES . -

Les solutions aqueuses des complexes $\text{M} [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ sont colorées en jaune orangé et donnent d'excellents spectres Raman, quand elles sont excitées par l'émission lumineuse d'un laser Hélium-Néon ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). La solution étant contenue dans une microcuve de 1 ml. Le tableau III résume les fréquences obtenues.

On retrouve dans les spectres Raman toutes les raies observées en infra-rouge, sauf la raie vers 600 cm^{-1} correspondant à $\rho_{\text{nr}}\text{NO}_2$ et la bande de déformation $\delta\text{N-Co-N}$ n'est plus dédoublée, du fait de la dissociation du sel dans le solvant. Aucune raie nouvelle n'est apparue.

En comparant les spectres infrarouges et Raman, nous pouvons faire les attributions suivantes : la bande à 285 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation $\delta\text{N-Co-N}$, la bande à 480 cm^{-1} correspond à la vibration de valence $\nu\text{Co-N}$; la bande à 821 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation δNO_2 ; la bande à 832 cm^{-1} correspond à la vibration $\rho_{\text{r}}\text{NH}_3$; la bande à 1310 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation *la bande à 1310 cm^{-1} correspond à $\nu_s\text{NO}_2$* $\rho_{\text{r}}\text{NH}_3$; la bande à 1360 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation ~~symétrique~~ $\delta_s\text{NH}_3$; la bande à 1410 cm^{-1} correspond à la vibration de valence antisymétrique $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$; la bande à 1640 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation dégénérée $\delta_{\text{d}}\text{NH}_3$ et la bande à 3300 cm^{-1} correspond à la vibration de valence νNH_3 .

L'étude de la polarisation de ce spectre permet de dire que seule la dernière bande (3300 cm^{-1}) paraît polarisée de façon notable.

CHAPITRE III

PYROLYSE des COMPLEXES

I. - APPAREILLAGE ET TECHNIQUE . -

Nous étudions la décomposition thermique de ces complexes en la suivant par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle.

La thermobalance utilisée est un appareil ADAMEL 59, version vide, type 2, munie d'un enregistreur modèle C. L'allure de chauffe est de 100°C/h et les gaz (N_2 , O_2 , He, H_2) sont desséchés par de l'anhydride phosphorique. Leur débit est d'environ 5 l/h. Dans le cas des expériences sous pression réduite, celle-ci est réalisée à l'aide d'une pompe à palette Beaudouin. La pression atteinte, mesurée à la jauge de MacLeod est de 10^{-2} Torr.

En analyse thermique différentielle, nous avons utilisé 2 montages. Dans le premier cas, la thermobalance précédente a été transformée pour utilisation en A.T.D. par adjonction d'un ensemble supportant les thermocouples. Par contre, dans le but d'effectuer des destructions partielles et d'étudier la décomposition de ces résidus, nous avons réalisé un ensemble

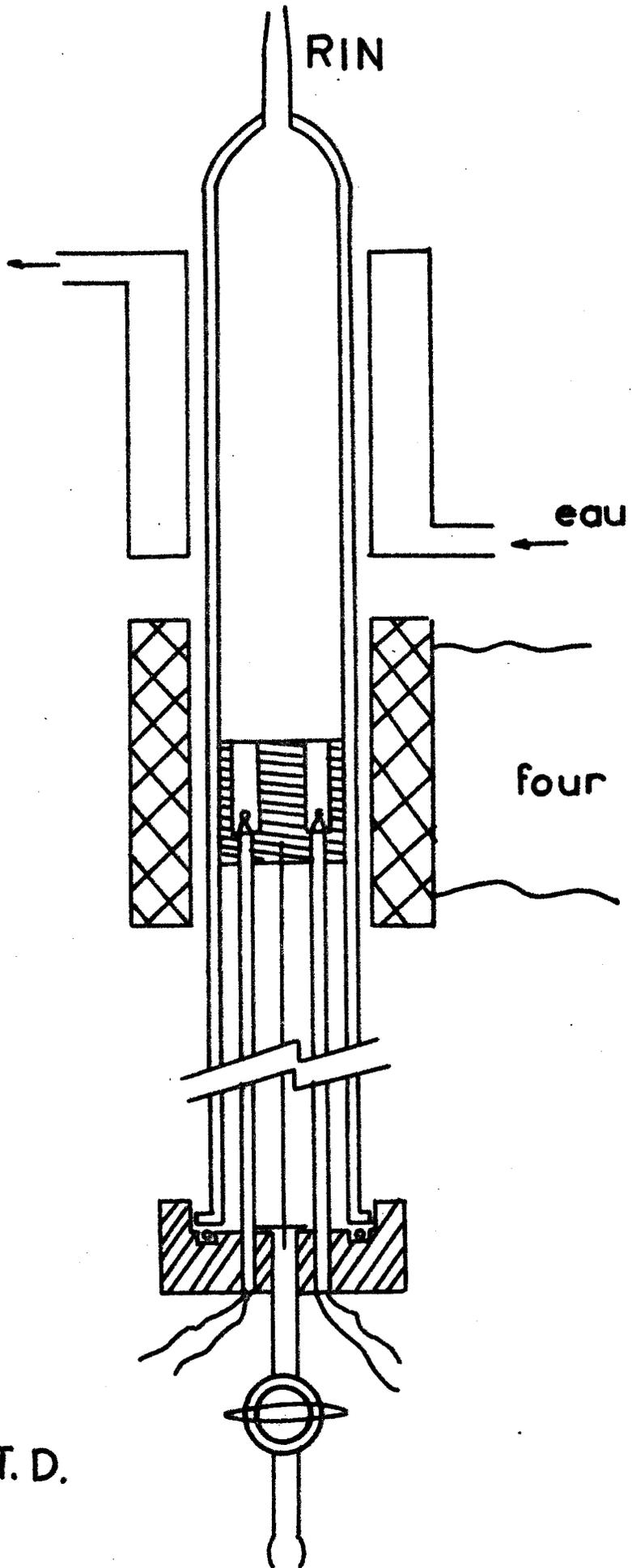
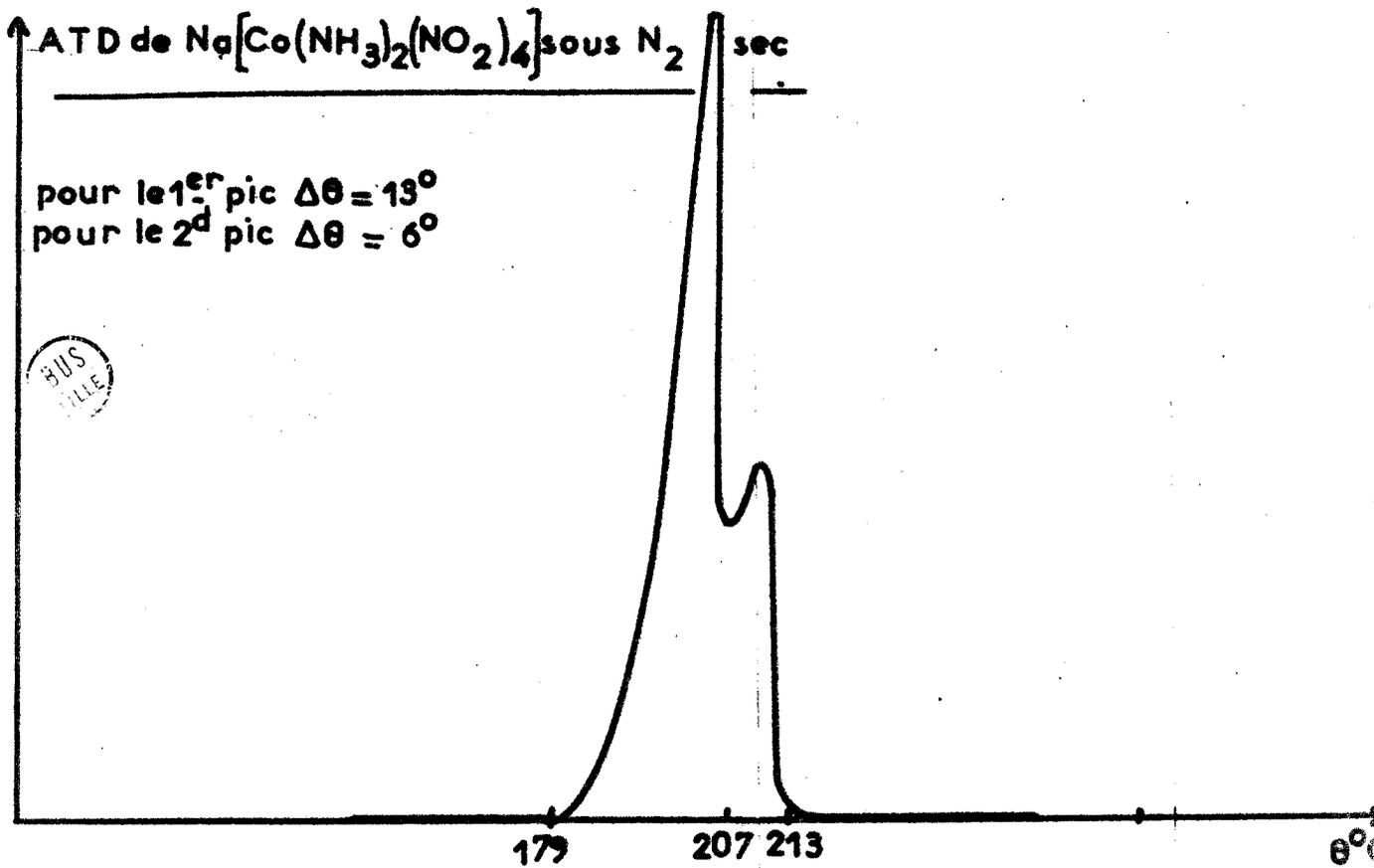
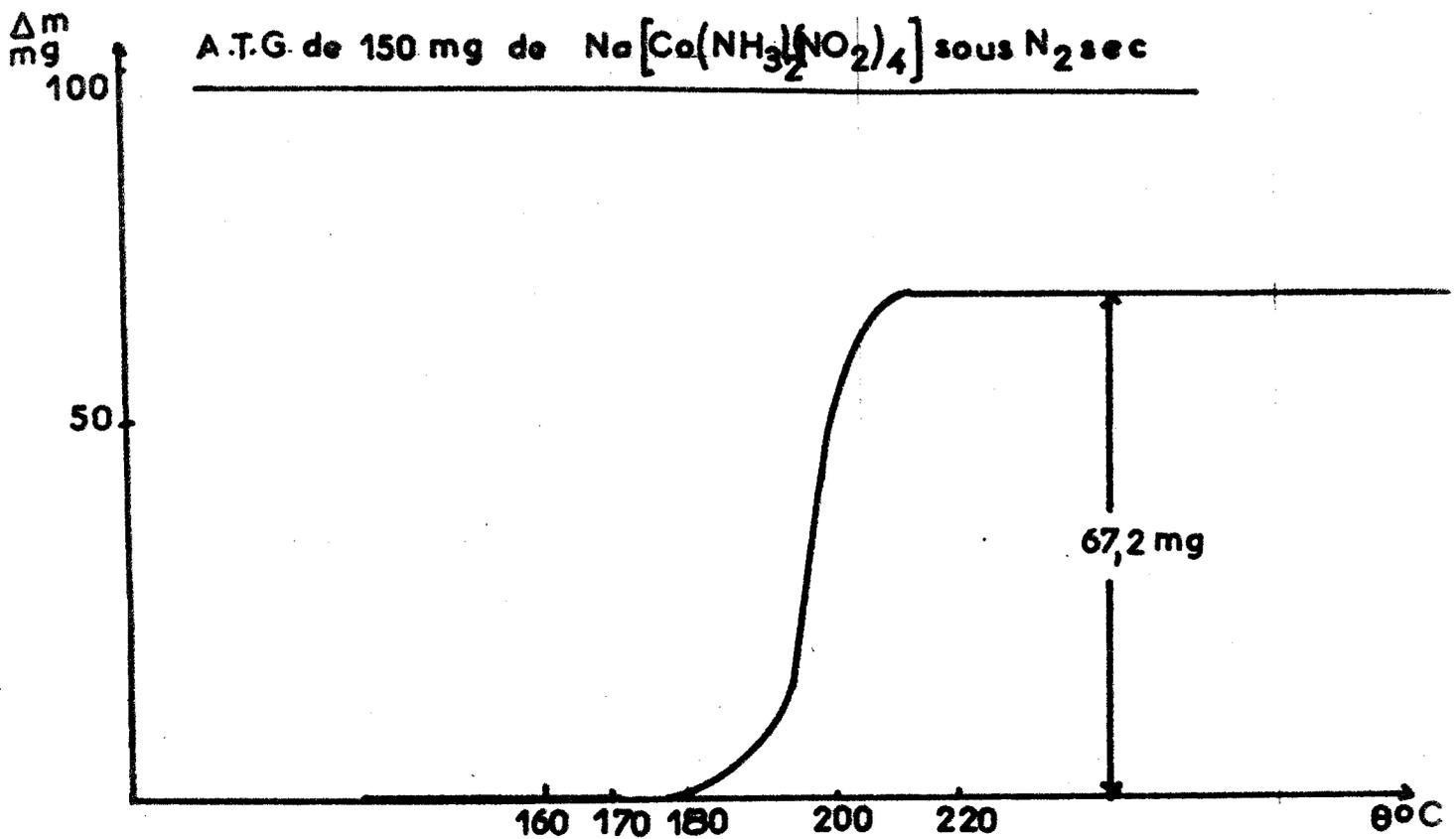


FIG. 5



Appareil A.T.D.

FIGURE 6



compact où le four de chauffage (en verre) pouvait être substitué rapidement par un réfrigérant à eau. Dans les deux cas, la courbe $\Delta\theta = f(\theta)$ a été tracée sur un enregistreur Luxytrace TRVACT SEFRAM. La programmation du chauffage, réalisée soit à partir de l'ensemble de régulation de la thermobalance, soit par commande manuelle à l'aide d'un rototransformateur, est de $300^\circ/\text{h}$. Les gaz utilisés ont été traités comme précédemment. (Fig.5).

Les résultats de ces analyses thermiques peuvent se regrouper en deux tendances suivant que les complexes ont une vitesse de décomposition lente ou rapide, ces derniers constituant autant de cas particuliers.

II Résultats

Les analyses thermopondérales et thermiques différentielles des sels de potassium ou de sodium figurent en 6. Elles montrent sous courant de gaz vecteur ou sous pression réduite une décomposition lente à partir de 170°C pour le premier et 175°C pour le second, puis celle-ci s'accélère et se termine vers $210-220^\circ\text{C}$. La réaction s'effectue sans déflagration et rares sont les fois, où il y a des projections.

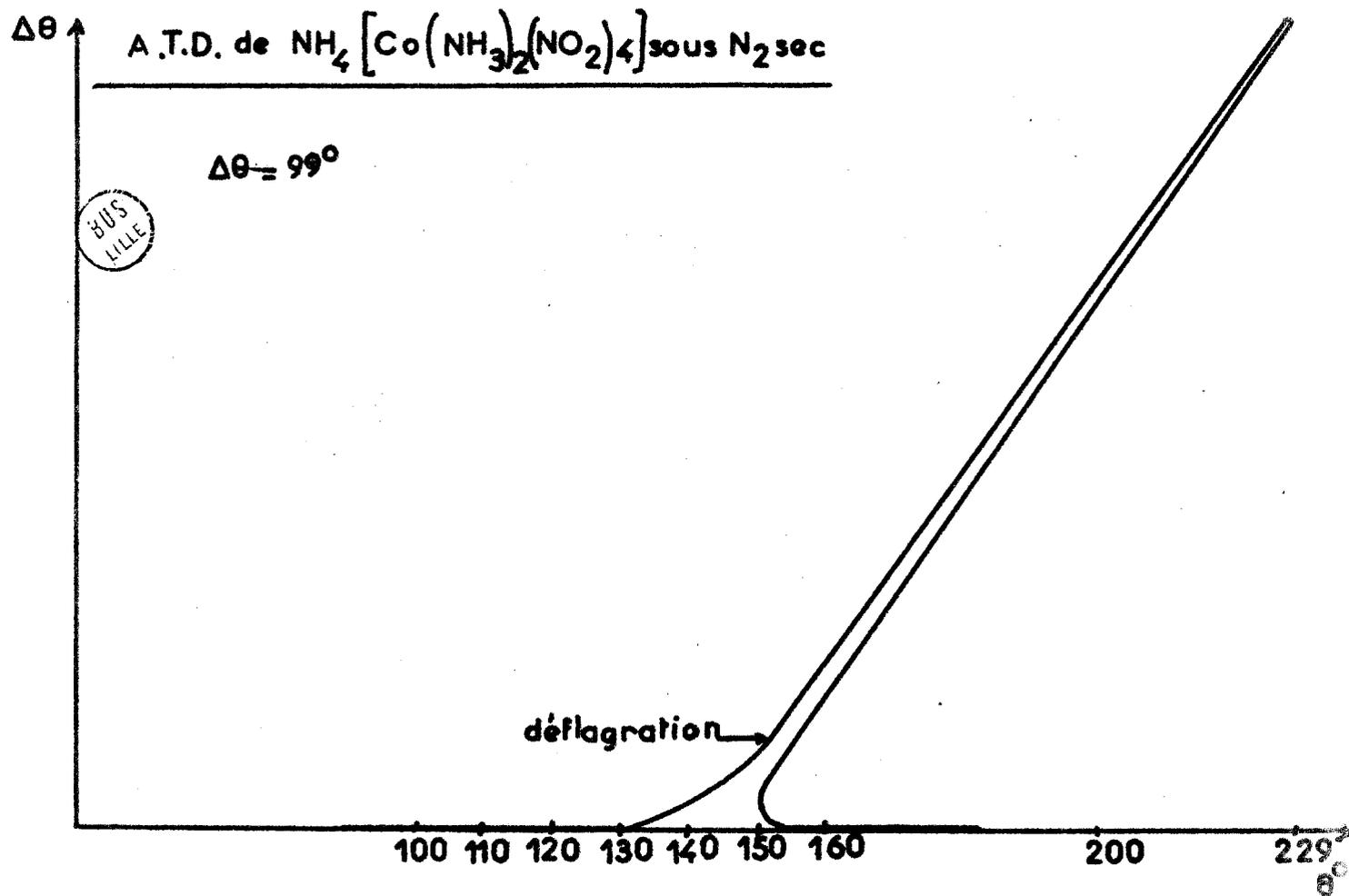
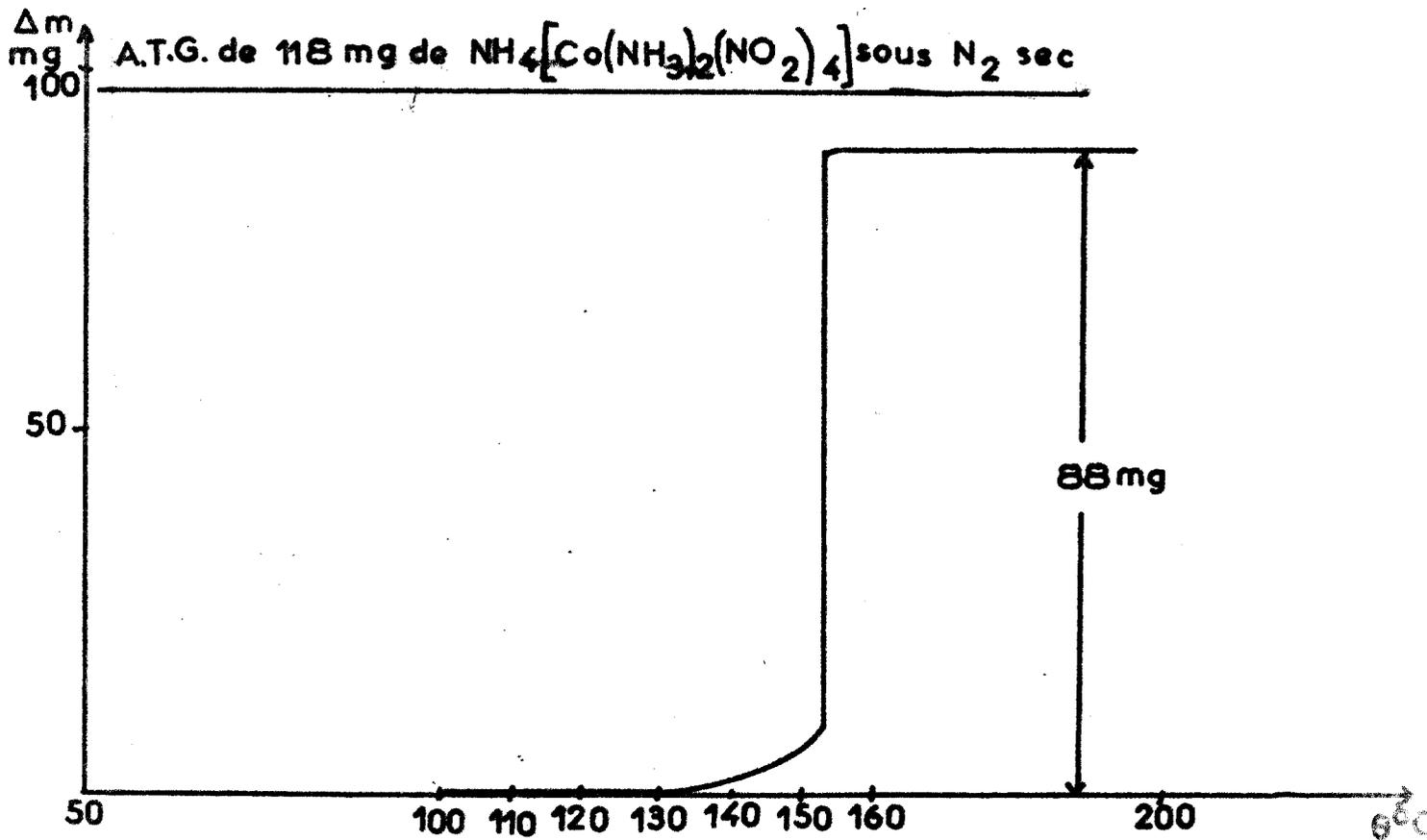
Alors que l'analyse thermopondérale nous ferait croire à une réaction en une seule étape, l'analyse thermique différentielle de ces deux complexes, effectuée sous courant de gaz laisse supposer que la décomposition se réalise en deux étapes bien distinctes, toutes deux exothermiques.

Les pertes enregistrées en A.T.G. ne permettent pas toujours de conclure, quant à la nature du résidu de pyrolyse qui est noir, très fin et pulvérulent. A la précision des mesures près, les mélanges $3 (\text{CoO} + \text{KNO}_3)$ ou $\text{Co}_3\text{O}_4 + 3 \text{KNO}_3$ sont possibles (dans le cas du sel de sodium, il n'y a pratiquement pas d'ambiguïté).

Le tableau n°4 résume quelques résultats obtenus.

La présence d'ions NO_2^- est à rejeter, le solide n'ayant aucune action sur les sels cériques. L'existence de KNO_3 est déjà confirmée par l'A.T.D. En effet,

FIGURE 7



au refroidissement on note un effet exothermique correspondant au passage de la forme I à la forme II vers 100°C. Dans le cas du sel Na, l'A.T.D. caractérise la présence de NaNO_3 dans le résidu, mais il faut pour voir le pic de changement de cristallisation de NaNO_3 et sa fusion augmenter la température jusque 350°C. Le dosage de l'azote dans le résidu nous fait envisager les compositions $\text{Co}_3\text{O}_4 + 3 \text{KNO}_3$ (ou 3NaNO_3), plutôt que $3 (\text{CoO} + \text{KNO}_3)$.

Les analyses radiocristallographiques des résidus effectuées sur appareillage Philips, équipé d'un tube au chrome et d'une chambre Debye-Scherrer (certains clichés ont été réalisés avec le même générateur, muni d'un tube de cuivre sous 40kV et 24 mA, mais en général le tube au cuivre ne convient pas, car on obtient alors un phénomène de fluorescence en plus de la diffraction X), nous permettent d'affirmer que le résidu se compose du mélange Co_3O_4 et KNO_3 ou NaNO_3 et d'après les dosages précédents dans les proportions 1 - 3. Ces différentes méthodes d'études de la phase solide seront utilisées aussi pour l'identification du résidu de pyrolyse des sels de lithium, ammonium, argent.

La caractéristique essentielle des décompositions dans ce dernier cas est de donner lieu, sous courant de gaz vecteur, à des réactions explosives. La perte de masse est d'abord lente, puis 20 à 25°C au-dessus de la température de début de destruction du complexe, celui-ci se transforme brutalement et conduit à la formation des produits finaux. La courbe d'analyse thermique différentielle traduit ce phénomène. Elle montre qu'une élévation brutale de la température de 60 à 100°C suit une période où la réaction n'est que faiblement exothermique (fig.7). On observe une séparation nette des deux périodes de la décomposition que lorsqu'on travaille sur de faibles masses de produit. Dans ces conditions, principalement pour le sel d'ammonium, l'allure de la courbe A.T.G. rappelle celle observée dans le cas des sels de sodium et de potassium.

Par contre, sous pression réduite, la perte de masse peut être suivie tout au long de la décomposition. Ce phénomène, observé à plusieurs reprises pour d'autres réactions, serait dû à une élimination plus rapide des gaz, et aussi des calories, du milieu réactionnel. La première hypothèse sera discutée par la suite. Les courbes d'A.T.D. ne montrant plus qu'une élévation de température minime.

Le sel de lithium à deux molécules d'eau se transforme entre 90° et 110°C en sel anhydre. Celui-ci commence à se décomposer vers 150° et forme comme dans le cas des sels précédemment étudiés, un mélange $\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{MNO}_3$ (M = Li). Les manipulations de ce résidu doivent d'ailleurs être effectuées dans la boîte à gants, le nitrate de lithium étant très hygroscopique.

Le sel d'ammonium montre une perte de masse dès 130°C. Le nitrate d'ammonium, se décomposant dès sa fusion (170°C), on devrait s'attendre à ne trouver dans le résidu que de l'oxyde Co_3O_4 . Ceci est le cas des réactions menées sous pression réduite. Par contre, en atmosphère de gaz vecteur, cet oxyde est toujours accompagné d'une proportion variable de CoO, fonction du gaz utilisé (tableau 4).

Si l'allure des courbes A.T.G. et A.T.D. du sel d'argent se rapproche assez de celle des deux précédents, la nature du résidu de décomposition est totalement différente. La destruction du sel commence vers 155°C et devient explosive à 175°C environ. Elle s'accompagne souvent de projections. Sous courant d'azote, d'hydrogène ou d'hélium, le résidu est formé de deux sortes de produits, le premier est noir et est peu abondant ; il se forme près des parois, le second est argenté et paraît avoir fondu, mais broyé, il apparaît noir également. Par contre, sous vide le résidu est gris bleuté et ne semble pas fondu.

Les pertes des A.T.G. ne permettent pas de définir la composition des produits finaux. En effet ces pertes ne correspondent à aucun résultat théorique. Il n'y a pas d'azote dans le résidu sous vide et très peu dans les autres résidus.

Les spectres de R.X. des différents résidus sont identiques aux intensités relatives près, mais il faut noter une certaine anomalie : les raies en retour sont plus fortes que les raies directes dans les clichés Debye-Scherrer, réalisés avec l'anticathode de Cr, ceci serait dû à l'absorption des raies directes par un corps lourd (tel que l'Ag) car elles doivent traverser entièrement le résidu tandis que les raies inverses sont réfléchies et ne subissent que très peu d'absorption, nous avons également mis en cause le pouvoir réflecteur de l'argent.

Ces spectres ne fournissent que les raies de l'argent métallique, on ne voit pas de raies dues aux oxydes de cobalt et il est même à noter que l'on n'a pas de fluorescence, le spectre R.X. peut être fait avec une anticathode de cuivre (ceci est impossible avec les résidus des autres complexes). Les spectres réalisés avec le tube cuivre sont plus faciles à dépouiller car beaucoup de raies qui avec le tube au chrome sont inverses se trouvent ici être des raies directes puisque $\lambda_{Cu} > \lambda_{Cr}$.

Seul le dosage du précipité peut nous définir sa composition : nous avons donc dosé le Co par la méthode de Tomicek et l'Ag par le bromure de potassium et nous trouvons les résultats suivants pour le résidu sous vide :

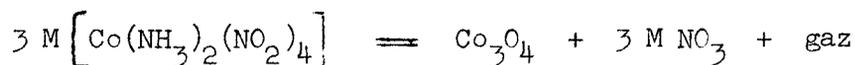
Masse résidu	sur 69,6 mg	sur 103,1 mg
% Co	29,5	30,10
% Ag	54,8	54,7

Si on en déduit la masse d'oxygène, on trouve comme composition globale du résidu sous vide $Ag CoO_2$.

Pour doser l'argent, il est nécessaire de faire une attaque du résidu par HNO_3 et simultanément à la dissolution du métal, on observe la formation de Co_3O_4 bien cristallisé ; identifié par son diffractogramme. Le résultat du dosage, celui du spectre de diffraction, la transformation du cobalt présent en un oxyde stable, nous incitent à penser qu'il s'agit d'un mélange $\text{Ag} + \text{CoO}_2$. Un tel mélange peut être obtenu par action d'une base (KOH) sur un mélange de CoSO_4 et AgNO_3 (18).

L'analyse du résidu de décomposition sous gaz vecteur, montre la présence d'azote. Il est probable qu'à côté de Ag et CoO_2 , existe encore du AgNO_3 en quantité non négligeable.

D'une façon générale nous pouvons écrire la réaction :



Deux cas particuliers apparaissent : Le sel d'ammonium conduit à la formation de NH_4NO_3 instable aux températures atteintes. Le sel d'argent à celle de AgNO_3 qui, à l'état fondu, est ionisé en Ag^+ et NO_3^- . L'ion nitrate jouerait alors son rôle oxydant et ferait passer le cobalt à l'état +4. Ceci n'est possible que parce que le point de fusion du nitrate est peu élevé ($\theta_F = 210^\circ\text{C}$).

Le comportement du sel d'ammonium diffère aussi, quant à la nature de l'oxyde formé, Co_3O_4 pur sous pression réduite, mélange $\text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4$ en proportions variables, suivant le gaz vecteur. Ceci serait fonction de la température atteinte lors de la réaction.

L'analyse thermique différentielle ne peut en donner qu'une indication très approximative, vu la violence de la décomposition.

Tableau 4



Sel	Conditions opératoires	Résidu	Perte		N %	
			Théorique	Pratique	Théorique	Pratique
Li, 2 H ₂ O [Co(NO ₂) ₄ (NH ₃) ₂]	sous azote	Co ₃ O ₄ + 3LiNO ₃	42,1	42,3	9,38	9,31
Na	-	Co ₃ O ₄ + 3NaNO ₃	44,9	44,8	8,47	8,40
K	-	Co ₃ O ₄ + 3KNO ₃	42,7	43,2	7,72	7,76
NH ₄	sous azote	CoO + Co ₃ O ₄	Projections		-	-
	sous pression réduite	Co ₃ O ₄	Projections		-	-
Ag	sous pression réduite	Ag + CoO ₂ ou Ag CoO ₂	Projections		-	-

CHAPITRE IV

ANALYSE des GAZ PROVENANT de la DECOMPOSITION du COMPLEXE

L'A.T.G. et l'A.T.D. ne nous ont fourni que peu de renseignements sur le mécanisme probable de la destruction du complexe. La dernière méthode nous indiquerait, suivant l'interprétation la plus probable - nous en discuterons par la suite - une décomposition en deux périodes, mais sans qu'il y ait formation d'un composé intermédiaire stable, formation qui se traduirait par l'apparition d'un palier sur la courbe $\Delta_m = f(\theta)$.

De plus des essais de thermolyse isotherme, sous courant de gaz vecteur, en vue de rechercher l'existence d'une étape transitoire, n'ont donné aucun résultat. Il était dès lors, nécessaire de recourir à l'analyse des gaz de réaction, qui s'effectuerait au fur et à mesure que la décomposition se poursuivrait.

Cette méthode présente un grave inconvénient : la destruction d'un tel anion complexe produit des oxydes d'azote, de l'ammoniac, de l'eau, corps susceptibles de réagir entre eux. Les constituants identifiés par cette technique ne pouvaient donc pas nous donner une image exacte de la composition de la phase gazeuse. Il était par conséquent nécessaire d'élaborer un processus empêchant, en phase gaz, la réaction de ceux-ci. Pour cela nous avons utilisé BaO vers 140°C (élimine NO₂, H₂O).

Une autre difficulté de ce travail réside dans le dosage d'un mélange d'oxydes d'azote. La bibliographie ne nous livre que peu de renseignements sur celui-ci. Bousquet et Doumeng (19) emploient pour doser les gaz de décomposition de Ca(NO₃)₂ une cellule I.R. spéciale dont une partie constitue un four pouvant atteindre 800°C, l'ensemble étant refroidi par une jaquette à eau. Kekeh (20) emploie la chromatographie en phase gazeuse et a beaucoup de difficultés pour doser des mélanges de deux oxydes d'azote. Wendlandt (21) dans l'analyse de la décomposition de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]X_3$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ se sert d'un spectrophotomètre de masse pour faire le dosage des produits de réaction. Pour notre part, nous avons tenté d'évaluer la quantité d'azote et d'oxydes d'azote, produit dans cette réaction par une toute autre méthode.

Ce chapitre comprendra donc trois parties :

- évaluation en continu de la composition de la phase gaz par analyse I.R.,
- évaluation de la totalité des gaz de réaction,
- dosage NH₃ apparaissant lors de la décomposition.

Il faut remarquer auparavant que de telles déterminations ne se font avec une reproductibilité acceptable que dans le cas de complexe à destruction lente (sel de Na et K). Les résultats sont beaucoup plus dispersés dans les autres cas, la réaction étant explosive. Dans le but de diminuer la vitesse de réaction, des essais effectués sous vide dynamique (évaluation

de la totalité des gaz) ou statique (dosage de NH_3) ne nous ont pas satisfaits, le piègeage ou le balayage des gaz étant defectueux.

L'observation de la décomposition du sel de potassium sous courant d'azote lors de l'analyse thermique différentielle nous montre en premier lieu l'apparition de vapeurs rousses, et, vers le sommet du premier pic, la formation d'un voile blanc sur les parois du tube protecteur et une condensation d'eau.

Si nous prélevons les gaz issus de la thermolyse à différentes époques en correspondance avec la courbe $\Delta\theta = f(\theta)$, nous confirmons les observations précédentes (formation de vapeur nitreuse $\text{NO} + \text{NO}_2$, puis d'un composé solide blanc) et nous détectons l'apparition de N_2O dans le second signal de cette courbe.

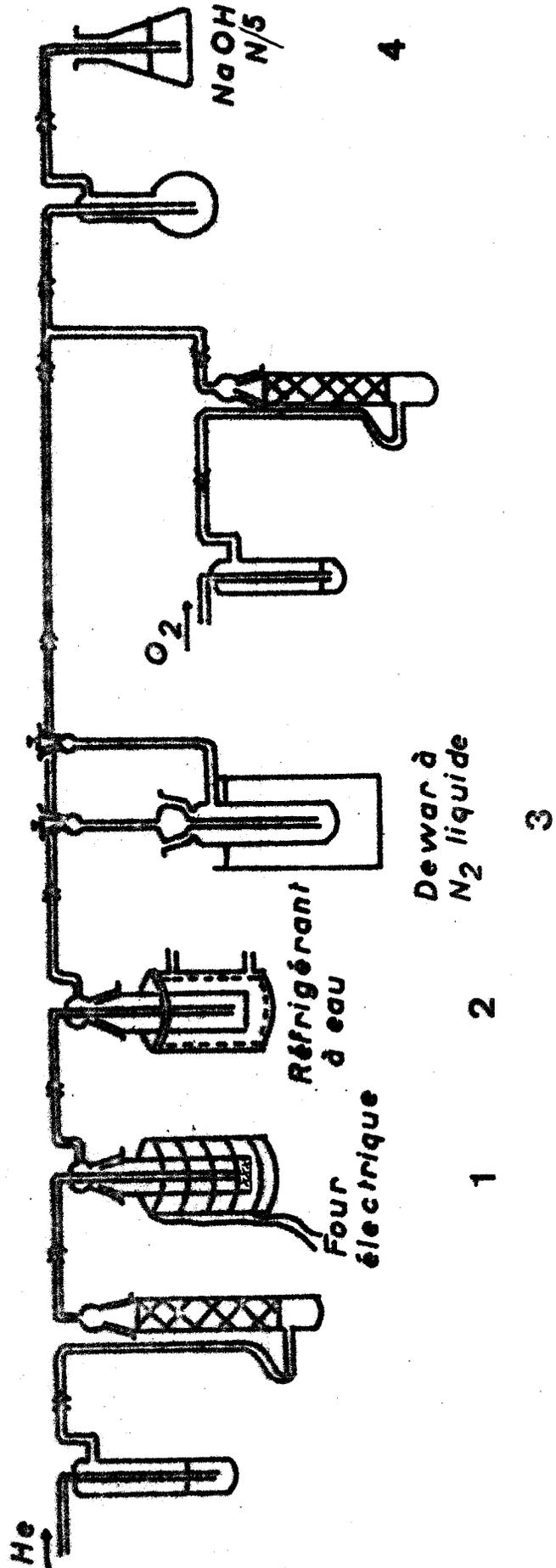
L'analyse peut aussi être menée d'une manière continue de la façon suivante : nous installons l'A.T.D. juste au-dessus de l'appareil I.R., nous branchons la sortie de gaz de l'A.T.D. sur la cellule I.R. à gaz, puis nous aspirons les gaz de réaction à l'aide d'une trompe à eau, placée très loin de l'appareillage et avec un débit très faible d'eau, de façon que les gaz réactionnels soient entraînés vers la cellule à gaz. Nous mettons ensuite en marche le spectrophotomètre I.R. en répétition entre 2500 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} car les raies importantes de N_2O , NO et NO_2 se trouvent dans cette région. Le spectre des gaz de réaction nous confirme la présence de NO_2 et NO pendant le premier pic et l'apparition de N_2O seulement au second.

Nous avons ensuite essayé de déterminer la composition de la phase gazeuse. Les oxydes d'azote provenant de la décomposition du complexe sous



FIGURE 8

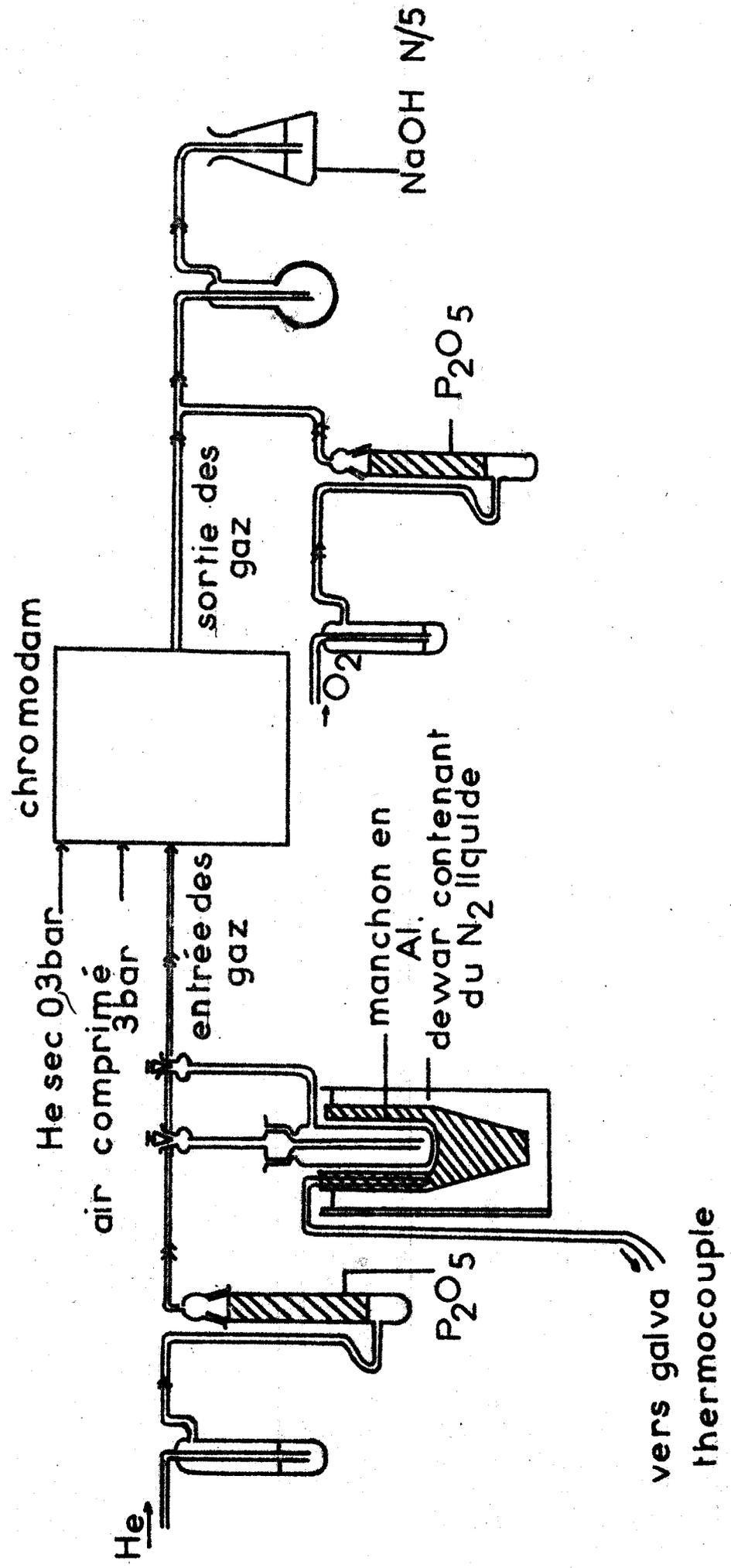
Appareillage de récupération des gaz



BUS
VILLE

Figure 9

Analyse des gaz en binaire



courant d'hélium sont piégés dans le dispositif 3 de la figure 8. Dans ce montage la réaction a lieu en 1 et le récipient réfrigéré 2 a pour but de condenser partiellement la vapeur d'eau formée et de bloquer le solide blanc qui s'avère être du nitrate d'ammonium. Par mesure de précautions, nous mettons à la suite du piège 3 un ballon où l'on envoie de l'oxygène desséché par P_2O_5 , pour oxyder l'oxyde d'azote NO qui, éventuellement ne serait pas bloqué et l'on fait barbotter l'ensemble dans une solution de soude N/5 - 4 sur laquelle on peut réaliser un dosage par la méthode de Dewarda pour déterminer l'azote. En général cette précaution est inutile.

Le piège où sont condensés les gaz est ensuite réchauffé progressivement de la température de l'air liquide à l'ambiante. Un courant d'hélium entraîne les constituants au fur et à mesure de leur évaporation et nous les détectons par l'analyse binaire (fig.9). Celle-ci s'effectue à l'aide d'un analyseur de gaz chromodam. Sur cet appareil, l'injection du gaz contenu dans le volume échantillon a lieu toutes les trois minutes. Un enregistreur (SEFRAM GR 4 VAD) inscrit un signal proportionnel à la quantité d'oxyde d'azote présent dans le gaz vecteur (hélium). Nous repérons sur cette courbe la température du piège mesurée par un thermocouple ATE/BTE.

Nous détectons ainsi :

- à partir de $-176^{\circ}C$ l'azote (quantité bloquée est peu importante),
- de $-165^{\circ}C$ à $-110^{\circ}C$ NO
- de $-105^{\circ}C$ à $-45^{\circ}C$ N_2O
- au-dessus de $0^{\circ}C$ N_2O_3 et NO_2

Afin de mieux arrêter l'azote, nous avons mis du gel de silice dans le piège. Nous avons alors remarqué un recouvrement des zones de décomposition



Figure N° 10

Analyse des gaz de pyrolyse de $K[Co(NH_3)_2(NO_2)]$ en binaire

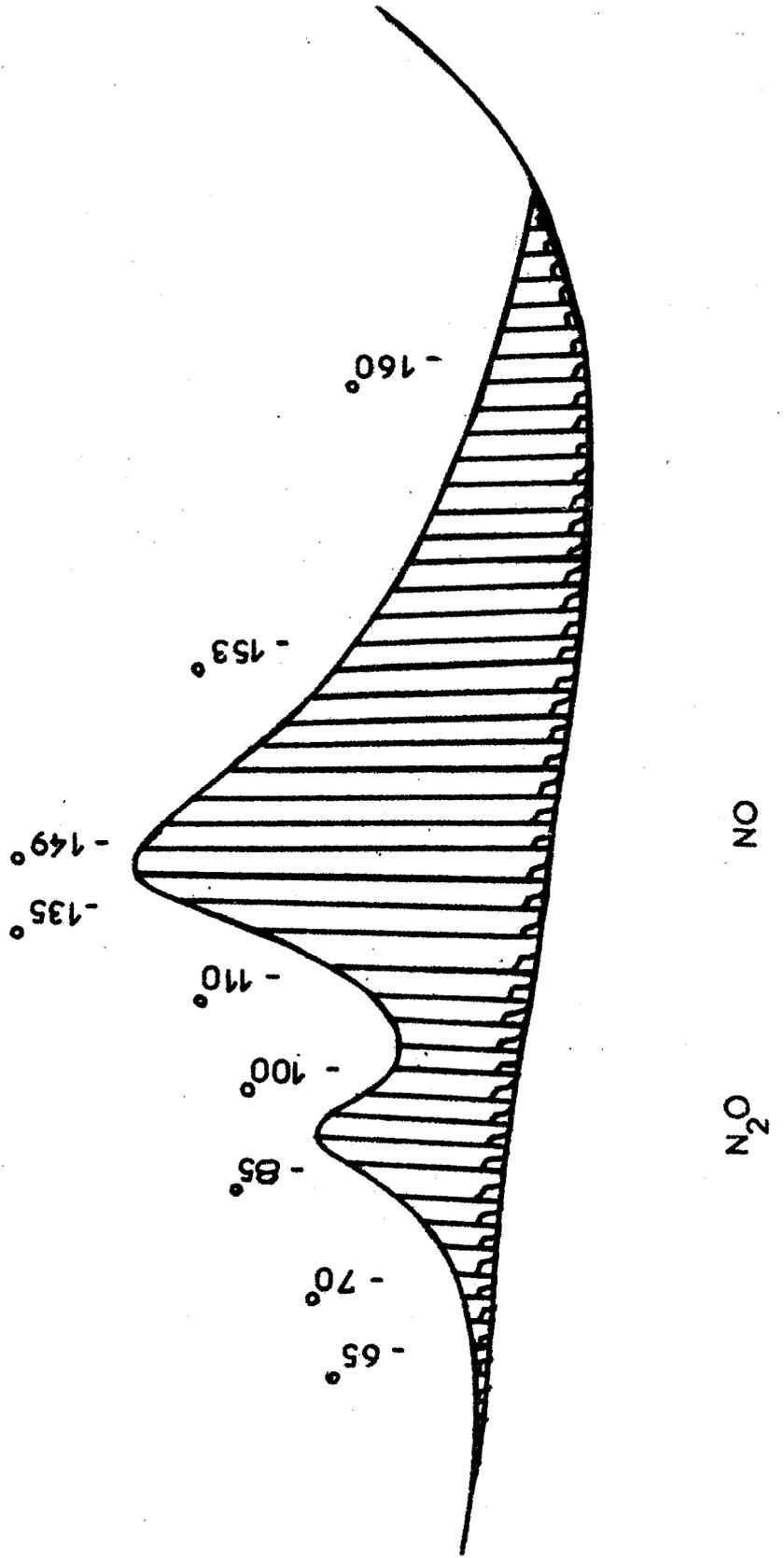


Tableau 5

Analyse des Gaz

Sel	Moles/mole de complexes				
	NH_3	NH_4NO_3	NO	N_2O	N_2O_3
Li	0,44	0,24	0,68	0,24	-
Na	1,07	0,23	0,65	0,24	-
K	0,95	0,26	0,56	0,19	-
NH_4	0,60	0,22 0,45	1	0,30	0,1
Ag	0,10	0,28 0,35	0,83 0,92	0,20	0,17



des différents constituants (N_2 : $-176 < \theta < -110$; NO : $-130 < \theta < -50$;
 N_2O : $-80 < \theta < +15$; NO_2 : $\theta > 0$).

De plus, pour sortir N_2O_3 et N_2O_4 , le piège doit être chauffé.
Cette technique a donc été abandonnée.

Nous exploitons la courbe obtenue de la façon suivante : la quantité de gaz piégée est proportionnelle à l'aire de la surface comprise entre l'enveloppe du signal et la ligne de base.

Il nous est possible de connaître la quantité de NO en l'oxydant et en dissolvant N_2O_4 dans une solution de soude. Le dosage de l'azote sur celle-ci nous renseigne sur la valeur cherchée.

En supposant que la conductibilité thermique de N_2O est peu différente de celle de NO , nous pouvons déduire la quantité de N_2O en faisant le rapport des surfaces sous la courbe inscrite par l'enregistreur relatives à ces deux gaz à condition de connaître la quantité de NO . En fait cette mesure est plus ou moins entachée d'erreur, car on est obligé de délimiter les surfaces sous la courbe dues à NO et N_2O avec précision, or ces surfaces se superposent un peu (voir fig.10).

Quant au nitrate d'ammonium piégé précédemment, que nous avons caractérisé par spectres R.X. et I.R., nous le dissolvons dans l'eau pour le doser soit sous forme ammoniacale, soit sous forme azote total .

Les résultats de ces déterminations figurent, pour les différents sels étudiés, dans le tableau 5.

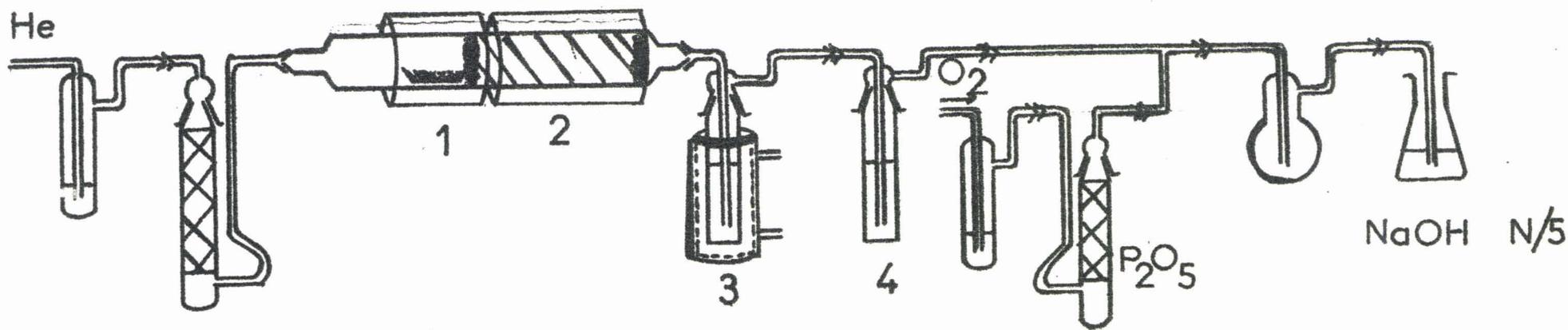
L'analyse binaire, comme l'analyse I.R., ne nous a jamais indiqué la présence d'ammoniac, ce qui ne veut pas dire que celui-ci soit absent. Par contre dans cette réaction, nous observons la formation de NH_4NO_3 .

Il est donc intéressant de savoir si ce corps se forme dans le solide et se sublime ensuite, ou si c'est bien une réaction entre gaz.

Figure 11



Dosage de NH_3 dans les gaz de pyrolyse



P_2O_5

produit BaO
fours électriques

eau + réactif de Tischereau
réfrigérant à eau

NaOH N/5

Pour le vérifier, nous réalisons la pyrolyse du complexe dans une nacelle en porcelaine (1) disposée dans un tube pyrex, qui contient le plus près possible de celle-ci, maintenue entre deux bouchons de laine de verre, de la baryte (BaO) (2). Plusieurs fours électriques permettent de chauffer différemment la nacelle et la baryte et l'on suit l'évolution de la température à l'aide de plusieurs thermomètres. Cet appareillage permet également une analyse visuelle de la décomposition du complexe.(fig.11).

Le tube est balayé par un courant rapide d'hélium desséché qui pousse les gaz apparaissant lors de la décomposition vers la baryte qui est maintenue à 140°C. A cette température nous avons vérifié que BaO ne réagit pas avec NH_4NO_3 , s'il est déjà formé, mais bloque NO_2 et H_2O , empêchant sa formation à partir des gaz. Nous recueillons alors l'ammoniac dans deux pièges successifs 3 et 4), contenant de l'eau additionnée de quelques gouttes de réactif de Tischereau, que nous dosons ensuite par une solution d'acide sulfurique. En général tout l'ammoniac se dissout dans l'eau du premier piège.

Les résultats obtenus par ces dosages sont bien reproductibles et montrent qu'il y a départ pour le sel de potassium de 1 NH_3 par mole de complexe (valeurs trouvées : 0,95 - 1,07 - 1,01 - 0,97). Il en est de même pour le sel de sodium.

Les données essentielles à retenir de ce travail sur la phase gaz sont les suivantes :

- un groupement NH_3 réagit exclusivement en phase gaz pour former NH_4NO_3 ,
- cette synthèse n'intervient que dans un second stade de la décomposition.

Les tous premiers instants correspondant uniquement à la formation de vapeurs nitreuses.

- le second groupement NH_3 réagit probablement en phase solide et conduit à l'apparition de N_2O dans la dernière partie de la destruction du complexe (second signal A.T.D.).

Ces résultats ne peuvent être avancés avec certitude, que dans le cas des sels de Na et K, mais il serait étonnant que la généralisation ne puisse s'étendre aux autres complexes étudiés, comme c'est le cas pour la phase solide.

Dans le chapitre suivant, nous chercherons à acquérir d'autres données concernant le mécanisme probable de la réaction, en effectuant des décompositions partielles, et en analysant par des méthodes physico-chimiques les résidus obtenus.

CHAPITRE V

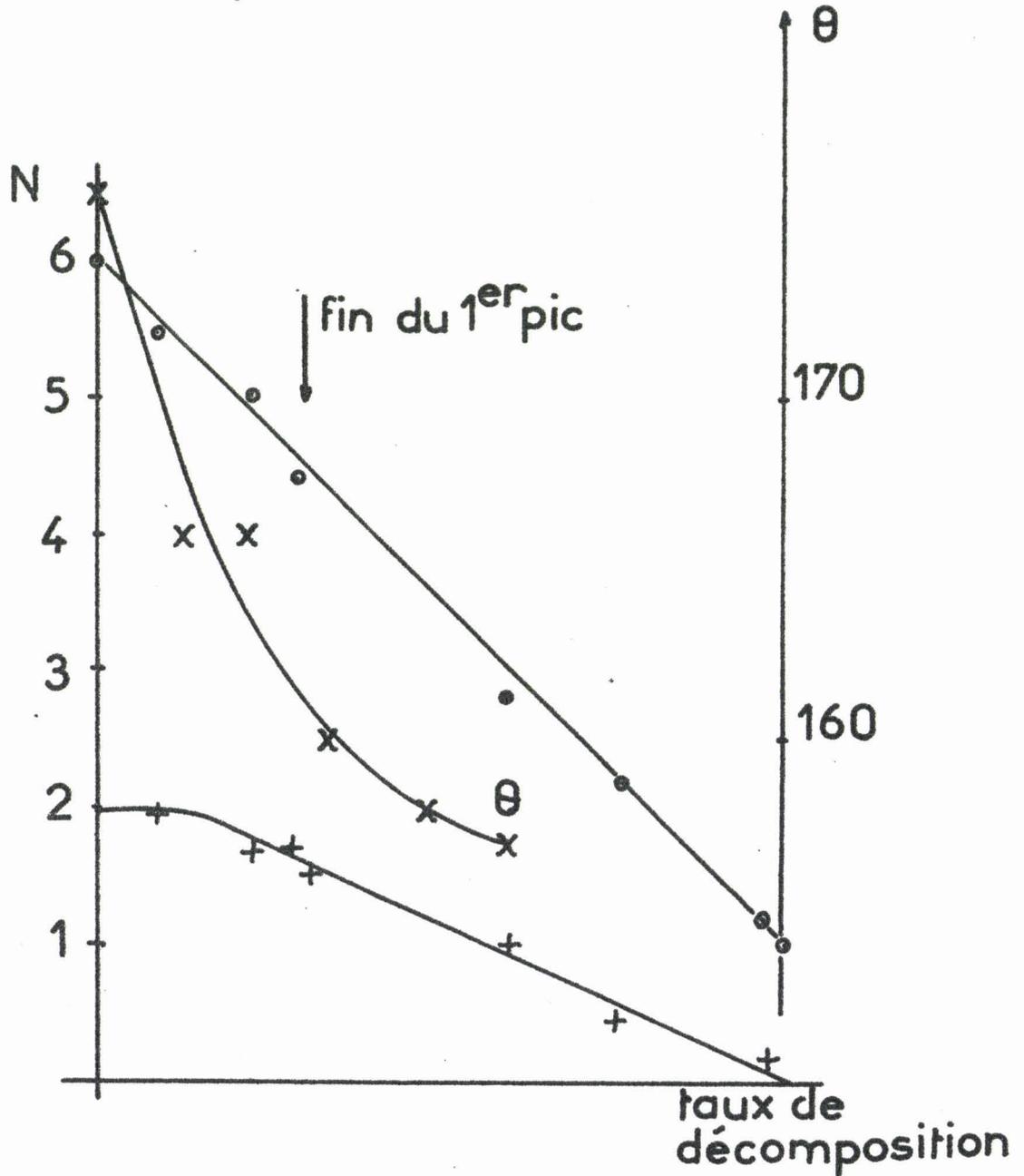
ETUDE des RESIDUS des DECOMPOSITIONS PARTIELLES

L'analyse de gaz nous a montré le rôle particulier que jouait, dans le cas des sels de sodium et potassium, un groupement NH_2 sur les deux présents dans le complexe. Le dégagement d'un NH_3 lors de la décomposition doit entraîner l'apparition d'un complexe moins coordonné et certainement plus instable. Nous pouvons espérer le stabiliser, en faisant une trempe du résidu de décomposition partielle. Lors de telles expériences, nous avons constaté que la température de début de décomposition diminuait fortement quand on bloquait une réaction et qu'on la reprenait ensuite.

Pour le sel de potassium pur, la décomposition commence à 176° tandis que pour le complexe un peu décomposé, cette température s'abaisse jusqu'à 157° .

Pour le sel de sodium, la température de début de décomposition décroît de 185° à 158° (courbe 12).

+ nombre de moles NH_3
 o nombre d'atomes N_{total}
 x température



BUS
LILLE

Résultats des expériences d'ATG bloquée de $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ sous N_2

FIG. 12

De plus, on voit apparaître sur la courbe d'A.T.D. les effets thermiques correspondant à la transition entre les différentes phases cristallines de KNO_3 et ce, dès le début de la décomposition (on ne peut voir les effets thermiques dus à NaNO_3 car ceux-ci apparaissent à une température supérieure à celle de décomposition du complexe). Il faut aussi noter que l'on ne remarque pas d'effet dû à NaNO_2 qui a un changement cristallin vers 162°C .

Nous pouvons chercher à interpréter ce phénomène de plusieurs manières :

- possibilité de catalyse par les résidus de décomposition,
- possibilité de formation transitoire d'un composé plus instable que le complexe de départ.

Il a été facile d'éliminer la première hypothèse. En effet, quand nous réalisons la pyrolyse du sel de potassium en présence, soit de KNO_3 , soit du résidu final, la température de décomposition reste identique à celle notée pour le complexe pur.

Quant à la seconde hypothèse, elle nous est confirmée par un certain nombre d'observations.

- Abaissement de la température de début de décomposition.
- Courbes d'analyses thermiques différentielles effectuées sur les résidus d'A.T.D trempés du sel de K, immédiatement après le refroidissement brutal, puis cinq jours après, différentes. Le premier signal exothermique a disparu et le début de décomposition correspond à celui du complexe pur.
- Destruction dans le temps à température ambiante du résidu de décomposition partielle avec perte de masse de l'ordre de 3% (2,3 mg sur 722,9 mg). L'échantillon gardant au bout de 5 jours une masse constante.

Il y aurait donc bien un composé intermédiaire entre le complexe et les produits finaux mais la quantité serait très faible, en effet pour le sel de potassium la teneur en composé intermédiaire serait de l'ordre de 1 %.

Pour essayer de définir un peu mieux ce composé, nous avons mis du résidu frais provenant d'une A.T.G. trempée dans un dispositif de mesure de pression placé dans un thermostat ($\theta = 25^\circ\text{C}$). Cet appareil est rempli avec de l'argon. La pression augmente, puis au bout de 5 jours, reste stationnaire. Nous avons alors chassé les gaz de décomposition dans une cellule I.R., mais ceux-ci ne sont pas assez abondants pour que l'on puisse les détecter.

Nous avons observé aussi que sur les diffractogrammes X n'apparaissent tout d'abord que les raies du complexe, viennent ensuite s'y ajouter celles des résidus finaux, puis celles du complexe disparaissent (pour une décomposition de 75 % on voit encore les raies des complexes). Il faut noter qu'au fur et à mesure que le taux de décomposition augmente, la fluorescence X s'intensifie.

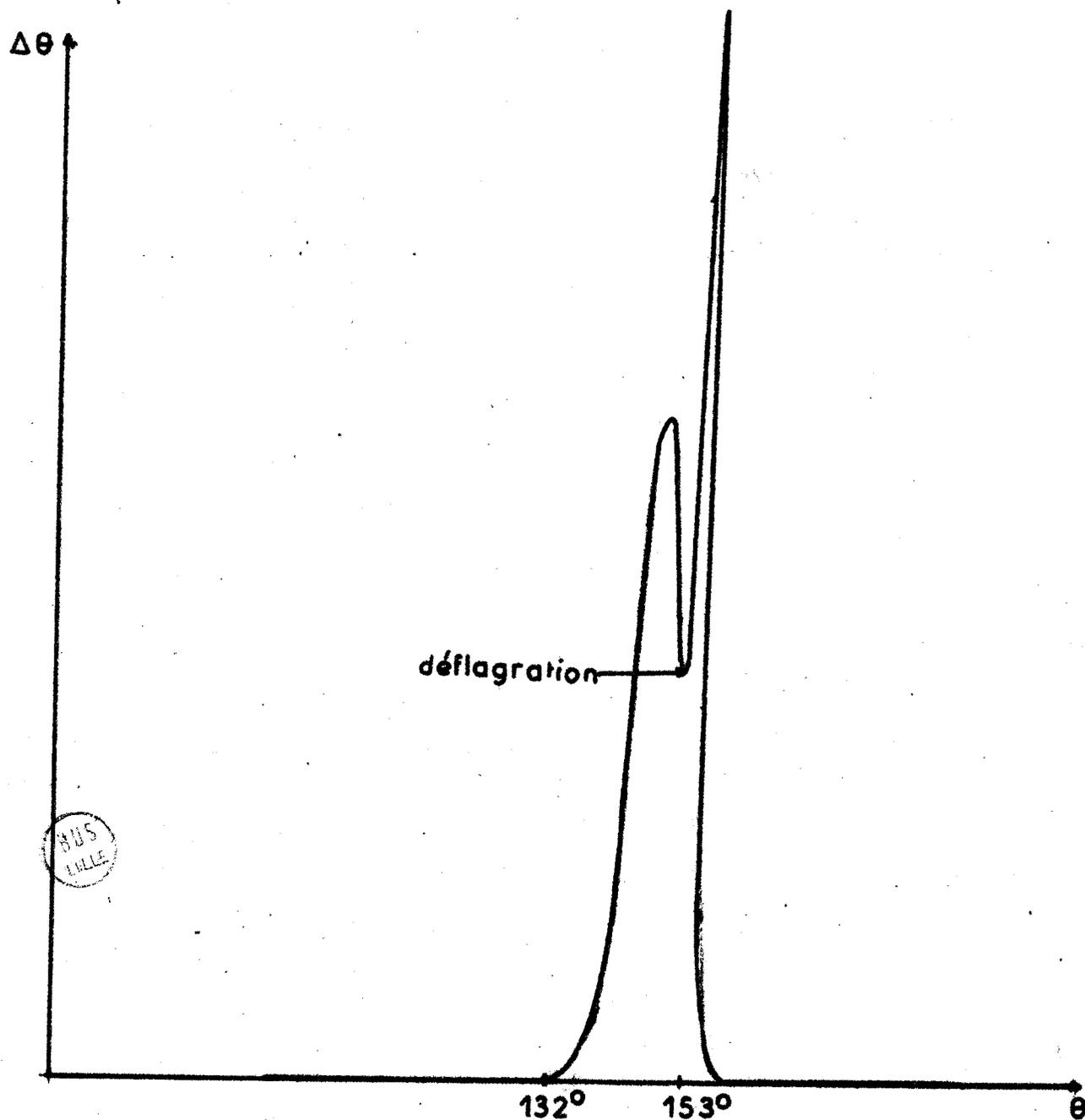
De même l'analyse par infra-rouge des résidus nous montre une diminution plus rapide en début de pyrolyse des raies attribuées au groupement NO_2^- que celles du groupement NH_3 , alors qu'apparaissent des bandes correspondant au groupement NO_3^- . Enfin, le dosage de l'azote ammoniacal et de l'azote total confirme les résultats précédents. Il semble y avoir un départ de NO et NO_2 avant celui de NH_3 . Nous l'avions déjà observé lors des analyses de gaz.

Par contre, des spectres U.V. de solution de complexe non décomposé et un peu décomposé sont exactement identiques.

La réalisation de tels essais sur des complexes à vitesse de décomposition rapide est plus délicate. Dans ce cas, il est nécessaire d'opérer sur de faibles quantités de produit (10 à 15 mg).

Figure 13

A.T.D. de 14mg de $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ sous N_2 sec



Là aussi, après beaucoup d'essais infructueux nous avons trouvé cet abaissement de la température de début de décomposition.

Pour le sel de lithium cette température varie de 163° à 135° et pour le sel d'ammonium de 140° à 119° . On remarque d'ailleurs des changements de teinte, le sel de lithium passe du jaune orangé au verdâtre foncé (presque bronze), le sel d'ammonium passe du jaune orangé au jaune orangé rouge (ou marron rougeâtre) avant de passer au noir.

On peut donc supposer qu'il y a également comme dans le cas des sels de potassium et de sodium, formation transitoire d'un composé instable. De plus, pour le sel d'ammonium, si l'on effectue une A.T.D. sur très peu de produit (15 à 20 mg) et avec une vitesse de chauffage très lente, on obtient un premier pic exothermique puis dans la descente de ce pic on a une déflagration accompagnée d'un pic très exothermique (fig.13). Si l'on bloque la réaction au premier pic, on trouve 32,27 % de perte d'où 62,73 % non décomposé. Mais cela ne peut correspondre à un composé défini, le résidu montrant la présence d'oxydes de cobalt noir.

En réalité, ce type de manipulation avait été fait dans un but différent : essai d'interprétation du premier pic exothermique de l'A.T.D. et analyse du résidu correspondant à la fin de la première période.

La courbe $\Delta\theta = f(\theta)$ peut-être envisagée de deux façons : décomposition en deux temps exothermiques ou décomposition en un seul temps avec superposition d'un signal endothermique (fusion ou transformation allotropique); Cette dernière hypothèse est possible : le NH_4NO_3 fond dans la zone de température où a lieu cette anomalie, or la destruction du complexe doit conduire à la formation transitoire de NH_4NO_3 , puisque du N_2O apparaît dans les gaz.

Pour la vérifier, nous avons fait des A.T.D. sur des mélanges NH_4NO_3 + complexe (sel de potassium). Nous retrouvons un signal de décomposition

du complexe de potassium qui n'a pas subi de modifications appréciables, mais nous notons en plus l'apparition d'un signal exothermique vers 120°C. Ce pic correspond, au point de vue température, à la zone où se décompose le sel d'ammonium du complexe. Il est possible qu'il y ait en phase solide, une réaction d'échange d'ions du type :



Cette hypothèse a été vérifiée. Un mélange de 1 mM de chacun des réactifs (sel de potassium, nitrate d'ammonium) maintenu à une température constante de 120° déflagre après un certain temps. Ce phénomène et la valeur de la température à laquelle il se passe, caractérisent la formation du sel d'ammonium.

Cette réaction peut aussi être invoquée pour expliquer le premier signal exothermique existant dans le cas du sel de potassium. Le nitrate d'ammonium formé en phase solide lors de la décomposition réagirait en partie sur le complexe pour former le sel d'ammonium et du nitrate de potassium. Le sel d'ammonium serait alors décomposé dès sa formation avec un effet thermique notable. Dès que l'on atteindrait la température de destruction du nitrate d'ammonium, à ce mécanisme serait substitué celui correspondant à la pyrolyse du sel de potassium.

Ce dernier mode n'apparaît que pour un taux de décomposition voisin de 45 %. Cette valeur est obtenue en abaissant rapidement la température (mise en place du réfrigérant à eau) dès la fin du premier signal.

A la lumière de ces dernières expériences, si la formation de composés transitoires peut, dans le cas de la décomposition du sel d'ammonium être responsable de l'abaissement de la température de décomposition, ce mécanisme, dans le cas des autres sels, n'intervient certainement pas seul. Il doit y avoir concurrence entre celui-ci et la réaction d'échange d'ions, formatrice du sel d'ammonium.

CHAPITRE VI

ETUDE du RESIDU du SEL d'NH₄ en MICROSCOPIE ELETRONIQUE et B.E.T. de ce RESIDU et de celui du SEL d'Ag

Figlarz a montré les possibilités qu'offrent certains complexes de cobalt pour l'obtention de composés de grande surface parce qu'obtenus à basse température. Il prépare de cette façon des mélanges d'oxydes (CoO + Co₃O₄) et du cobalt très divisé.

La décomposition du sel d'ammonium présentant de grandes analogies avec celle des nitrates d'acido-pentamine^m cobaltique utilisés par Figlarz (température de déflagration), nous avons songé à étudier le résidu de pyrolyse en microscopie électronique.

Le mélange d'oxydes obtenu par pyrolyse sous azote du sel d'ammonium est malaxé avec du méthanol, afin de briser les agrégats de particules.

La solution alcoolique est ensuite pulvérisée sur une grille en cuivre recouverte d'une pellicule de carbone déposée par évaporation sous vide. Cette grille est alors introduite dans le microscope électronique et examinée.

L'observation et la photographie (cf. clichés) nous montrent que les particules ont des dimensions comprises entre 1μ et 100 \AA .

Le spectre de diffraction électronique, effectué sur des particules dont la taille est voisine du micron, montre un diagramme Debye-Scherrer. Nous sommes donc en présence d'agrégats de fins cristaux. Sur des particules de plus faible dimension, le spectre devient ponctué.

En conclusion, les particules de 1 micron seraient formées de cristaux élémentaires de taille plus faible, probablement 100 \AA . Il est malheureusement impossible de poursuivre cette investigation, l'instabilité de l'oxyde entraînant, sous des faisceaux électroniques d'énergie intense, une modification des clichés.

Des B.E.T. sur les résidus de décomposition du sel d'ammonium sous azote et sous vide donnent respectivement les valeurs suivantes : $9,6 \text{ m}^2/\text{g}$ et $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

De même un B.E.T. réalisé sur le produit de pyrolyse sous vide du complexe d'Ag nous donne le résultat suivant : $29 \text{ m}^2/\text{g}$. On pourrait éventuellement avoir un bon catalyseur. Les dégazages ont été faits à 20° et on emploie de l'argon comme gaz.

CHAPITRE VII

ETUDE de l' ACIDE TETRANITRODIAMMINE COBALTIQUE (III)

L'acide $H [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ est un cas particulier.

Nous avons déjà vu sa préparation sur une colonne échangeuse de cations dans l'obscurité. La solution obtenue est jaune orangée et a un pH de 1,5 à 1,7. Comme c'est à partir de celle-ci que l'on prépare presque tous nos complexes, il est essentiel que cette solution acide soit pure.

Pour le dosage nous agissons de cette manière :

Nous dosons l'acidité d'une solution fraîchement préparée. En supposant exacte cette valeur on en déduit les pourcentages d'azote ammoniacal, d'azote total et de cobalt dans la solution, puis on dose ces différents éléments.

Tableau 6

Résultats d'analyse du produit obtenu par évaporation de $\text{H} \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$

	Théorique		Pratique
	si $\text{H} \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$	si $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \text{H}_2\text{O}(\text{NO}_2)_3 \right]$	
% N_{total}	30,23	28,124	28,25
% N_{NH_3}	10,075	11,249	11,256
% N_{NO_2}	20,15	16,874	16,994
$\text{N}_{\text{NH}_3} / \text{N}_{\text{total}}$	0,333	0,400	0,398
$\text{N}_{\text{NO}_2} / \text{N}_{\text{total}}$	0,666	0,600	0,601
$\text{N}_{\text{NO}_2} / \text{N}_{\text{NH}_3}$	2,000	1,500	1,509
% Co	21,195	23,664	23,42

BUS
LILLE

SPECTRE I.R. de $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_2]$

BUS
LILLE

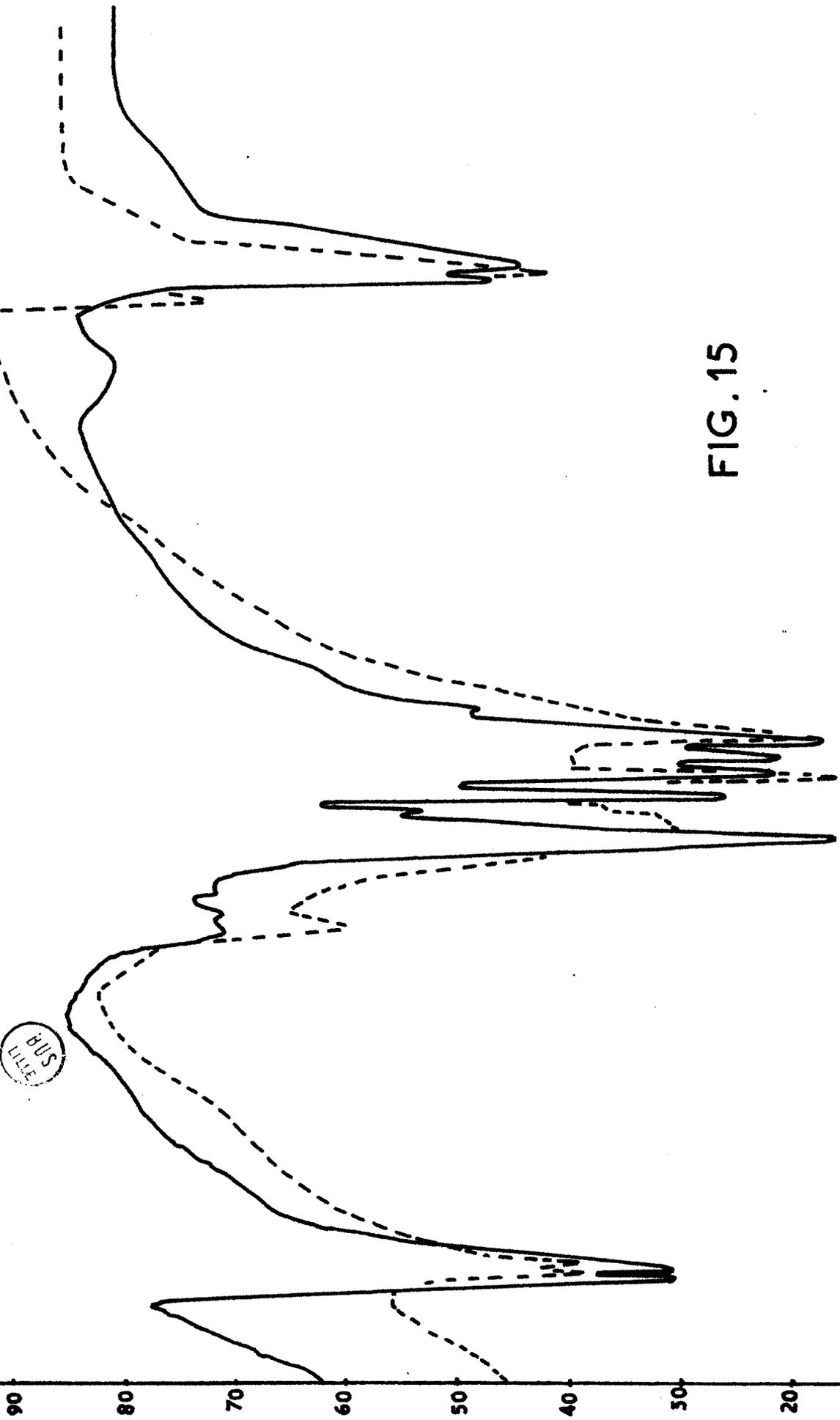


FIG. 15

A la vue du tableau 1, où sont reportés les résultats trouvés, nous pouvons admettre que l'acide est pur.

Cependant, on a remarqué aisément, que cette solution, même à l'abri de la lumière se décompose, en émettant des vapeurs nitreuses. On a donc évaporé cette solution dans un courant d'air froid et dans l'obscurité, on obtient des cristaux brunâtres qui dissous dans l'eau, donnent un pH de 5,5 environ, donc il y a bien décomposition de l'acide. L'allure de la courbe au pHmètre par addition de NaOH sur ce corps dissous, ne ressemble pas du tout à la réaction qui conduit à la formation de $\text{Na} \left[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \right]$ à partir de l'acide frais.

Au lieu d'utiliser le processus d'évaporation du solvant, nous avons parfois employé la lyophilisation. On obtient le même corps. On a donc d'abord essayé de doser ce produit, on trouve les résultats suivants : (voir tableau 6). Il est donc à remarquer que nous avons 2 NH_3 pour 3 NO_2^- . Nous avons donc pensé à un corps ayant la formule suivante : $\left[\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \text{H}_2\text{O} (\text{NH}_3)_2 \right]$ ce qui d'ailleurs expliquerait le départ de HNO_2 qui se décomposerait en donnant des vapeurs nitreuses.

Il fallait essayer de caractériser ce corps d'une autre manière ; Nous avons fait appel à la détermination de sa masse moléculaire à l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur. Celle-ci, aux erreurs de mesure près, correspond bien à ce corps. Pour faire ces mesures il faut travailler relativement vite, car ce complexe n'est pas stable en solution, surtout à chaud et à la lumière. L'osmomètre était étalonné auparavant par des solutions aqueuses de glucose. De plus ce corps n'est pas retenu par les résines échangeuses de cations et d'anions, ce qui confirme la neutralité du composé.

Nous avons également réalisé le spectre R.X. et le spectre infra-rouge (tableau 7), ce spectre ne ressemble pas à celui des autres complexes,

il a les mêmes raies caractéristiques de NO_2^- et de NH_3 , mais les raies dues à H_2O tombent vers 3 400 et 1 640 cm^{-1} , d'où une superposition avec des bandes de NH_3 , cependant nous avons une série de raies supplémentaires que nous trouvons également dans le spectre de $[\text{Ni}(\text{gly})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, alors que dans ce même corps sans H_2O , ces raies n'existent pas.

Nous avons fait également le spectre Raman d'une solution de ce produit ; nous obtenons le même spectre que pour les autres complexes, nous n'avons qu'une seule raie supplémentaire, raie attribuée à NH_3 , mais qui n'est pas toujours visible. Les vibrations dues au groupement H_2O se trouvent à des fréquences correspondantes à celles de vibrations du groupement NH_3 , c'est pourquoi le spectre ne varie pas.

Malik et Mc Auley (22) obtiennent ce composé en faisant l'aquation en milieu acide fort du sel de potassium. Dans ce cas, il faut séparer le nitrite de potassium formé, du complexe aquo. Ils y parviennent en lavant le mélange à l'acétone anhydre, KNO_2 se dissout. Les auteurs se sont contentés de vérifier le % d'azote pour identifier le composé (N % : 27,6 - théorique 28,1).

Cette formation du complexe aquo s'interprète dans notre cas par l'autolyse de l'acide de départ ($\text{pH} < 2$) ; elle explique la difficulté d'obtention du spectre Raman de l'acide pur et sa modification au cours du temps.

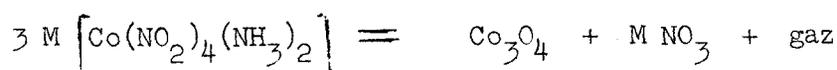
DISCUSSION

Nous proposerons dans cette partie, un mécanisme probable de décomposition de complexes du type $M [Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$. Les points essentiels à retenir pour expliquer notre hypothèse sont les suivants :

- Nature de la phase solide après destruction du complexe.
 - Nature et composition de la phase gaz.
 - Dégagement en premier lieu de NO_2 .
 - Ensuite, formation en phase gaz de NH_4NO_3 (en première approximation).
 - Apparition vers la fin de la réaction de N_2O .
 - Fait qu'un groupement NH_3 joue un rôle particulier.
- Un seul est dosé dans les cas favorables, sous cette forme en phase gaz.

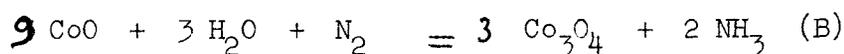
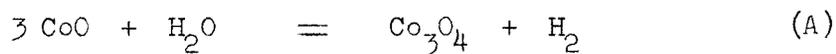
- Identification de MNO_3 dès le début de la réaction (sauf pour Ag^+ et NH_4^+).
- Présence d'un déficit de NH_4NO_3 vis-à-vis de l'ammoniac libéré.
- Mise en évidence d'un composé intermédiaire.

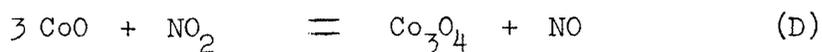
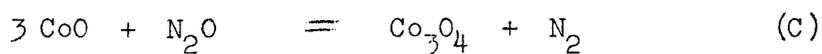
Dans le chapitre III nous avons écrit :



Cette réaction est générale pour les cations métalliques (Li, Na, K, Ag). Mais, dans le cas du sel d'ammonium, quand on travaille sous gaz vecteur, il apparaît à côté de Co_3O_4 du CoO . Ce dernier peut provenir de la réduction de Co_3O_4 par un gaz provenant de la décomposition. L'expérience menée avec le sel d'ammonium, sous pression réduite paraît confirmer cette hypothèse : dans ce cas, les gaz sont éliminés rapidement et il ne reste que Co_3O_4 . Par contre, l'expérience conduite sous hydrogène infirme cette possibilité : le taux de CoO est le plus bas de la série d'essais menés avec un gaz vecteur (He, N_2, O_2). L'hypothèse d'une réduction par les gaz de réaction (en particulier NH_3) devient de ce fait extrêmement fragile et on peut se demander au contraire si Co_3O_4 ne résulte pas d'une oxydation de CoO se formant dans une première étape. Nous sommes donc amenés à considérer l'action des gaz oxydants provenant de la destruction du complexe (NO, NO_2, N_2O, H_2O) et de NH_4NO_3 sur l'oxyde CoO .

Nous étudierons donc les réactions théoriques suivantes :





Des considérations thermodynamiques (calcul de ΔG° à la température de l'expérience) montrent que la réaction (A) tend à se faire dans le sens de la formation de CoO. Mais le fait que sous H_2 l'on obtienne un faible pourcentage de CoO ne lui est pas favorable.

Par contre la réaction (D) conduit à la formation de Co_3O_4 à partir de NO_2 et CoO, ce qui irait dans le sens d'une oxydation de CoO formé lors de la décomposition par les gaz de réaction. Il en est de même pour (C).

Enfin, l'équation (B) ne correspond pas du tout à la réalité, l'action de NH_3 sur Co_3O_4 ne conduisant pas à la formation de CoO, mais probablement à un cristal mixte contenant du nitrure de cobalt.

En plus de l'aspect thermodynamique, doivent intervenir des notions de cinétique chimique. Celles-ci ne peuvent être mises en équation, car il s'agit de réactions hétérogènes avec un solide possédant des propriétés catalytiques. Néanmoins, il faut remarquer que la vitesse de réaction sera d'autant plus grande que la température est plus élevée. De plus, le taux de transformation de CoO en Co_3O_4 sera aussi fonction du temps de contact entre les réactants. Dans le cas d'une réaction explosive (sel d'ammonium sous gaz vecteur) le temps pendant lequel l'oxyde et les gaz sont en contact est certainement très court, le taux d'oxydation de CoO sera faible. Par contre, pour des décompositions lentes (sel de sodium, potassium, d'ammonium sous pression réduite), le contact gaz-oxyde sera plus long et il est alors possible d'atteindre la forme Co_3O_4 . Dès lors, vu la complexité des phénomènes, nous croyons qu'il ne faut pas attribuer une importance trop considérable à la composition de la phase solide obtenue lors de la pyrolyse du sel d'ammonium,

celle-ci conduisant, quelle que soit l'hypothèse émise, à un résultat difficilement interprétable.

L'étude thermodynamique nous montre que la probabilité de passage de CoO à Co_3O_4 par action de NO_2 est très forte, contrairement à ce qui se passe pour la réaction inverse. Seules les considérations d'ordre cinétique peuvent faire que cette réaction ne soit pas totale.

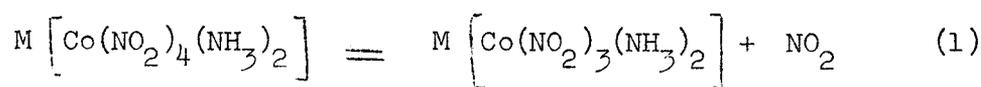
La vérification expérimentale de ce fait a été réalisée.

Co_3O_4 obtenu par décomposition sous pression réduite de $\text{NH}_4 \left[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2 \right]$ ne réagit pas avec NO à la température de l'expérience, l'attaque du résidu par l'acide acétique ne montre pas la présence de CoO. Par contre, l'oxyde CoO préparé par pyrolyse ménagée sous courant d'hydrogène (1) est oxydé par NO_2 .

Un autre mécanisme possible serait la réaction du nitrate d'ammonium sur les oxydes de cobalt. Cette hypothèse a elle aussi été vérifiée. Les oxydes CoO et Co_3O_4 , préparés comme ci-dessus, ont été mélangés avec NH_4NO_3 fondu. Le nitrate en excès a ensuite été éliminé par sublimation sous pression réduite. Nous avons observé une transformation totale de CoO en Co_3O_4 . Cette réaction d'oxydation est à rapprocher de celle observée pour AgNO_3 , composé facilement fusible et qui conduirait à CoO_2 .

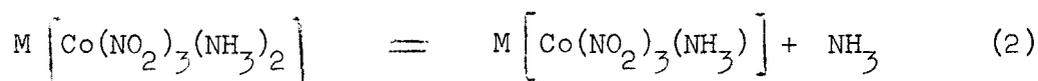
Une des étapes de la destruction du complexe serait donc l'obtention d'un Co(II) qui conduirait à la formation de CoO. Ce passage par un complexe du Co(II) est retrouvé par d'autres auteurs (23) (21). Ce dernier obtient lors de la décomposition de $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right] \text{Cl}_3$ du chlorure de cobalt (II), du chlorure d'ammonium et de l'azote, résultat à mettre en parallèle avec le mécanisme proposé plus loin.

L'examen de la suite des remarques formulées plus haut, conduit à proposer le mécanisme :

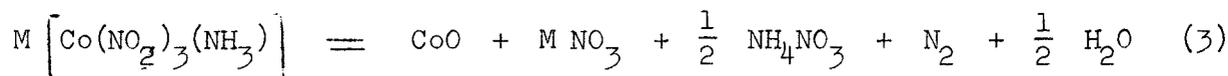


ce qui correspond au départ de NO_2 , départ préférentiel observé aussi pour des réactions en phase aqueuse, et au passage d'un complexe du cobalt(III) à un composé du Co(II).

Le NO_2 ainsi libéré pourra soit oxyder CoO produit dans une prochaine étape, soit réagir, en présence d'eau, avec le NH_3 apparaissant en phase gaz. Le stade suivant serait :



Ce NH_3 , en présence d'eau, formera avec NO_2 le nitrate d'ammonium que l'on remarque sur les parois. Cette eau est produite par la dernière étape de la décomposition.



La température étant élevée, NH_4NO_3 se décompose en N_2O et H_2O , N_2O apparaissant dans le second signal de l'A.T.D. Une autre possibilité lui est offerte à plus basse température (au début de la décomposition), celle de réagir sur le complexe non détruit suivant :



La réaction complémentaire suivante :



explique l'apparition finale de Co_3O_4 et de NO et le déficit de NH_4NO_3 vis-à-vis de l'ammoniac libéré en phase gaz.

La troisième étape de la décomposition peut paraître curieuse, des groupements (NO_2^-) conduisant à la formation de nitrate sans qu'il y ait présence d'un agent oxydant. Le fait d'écrire (NO_2^-) ne doit pas être considéré comme une prise de position quant à la nature réelle du ligand nitrito ou nitro. Il est fort possible qu'au cours du chauffage il y ait transformation de coordinat nitro en coordinat nitrito. En effet, le sel **change de coloration**, il passe du jaune au rouge, ce qui caractérise des complexes nitrito. D'ailleurs, certains auteurs ont trouvé que les deux formes pouvaient être en équilibre à une certaine température. Les effets thermiques de transformation étant faibles, ils ne sont pas matérialisés par l'analyse thermique différentielle avec l'appareil que nous avons utilisé. Une étude par analyse enthalpique différentielle pourrait peut être préciser cette hypothèse.

Nous allons clore la discussion, en examinant un dernier point relatif à l'analyse des gaz. Si Co_3O_4 provient de l'oxydation de CoO par NO_2 , le pourcentage de NO trouvé ne devrait excéder, dans le cas du sel de potassium 33 % (1 NO produit pour 3 CoO oxydés). En fait on trouve près du double.

Il faut admettre alors que le mécanisme évoqué n'est pas le seul possible. NO se produirait par oxydation catalytique de NH_3 suivant une réaction analogue à :



l'oxydant étant peut-être NO_2 ou N_2O (NH_3 et NO_2 ne réagissent que lentement en phase gaz en l'absence d'eau). Une telle réaction doit entraîner un déficit

en NH_3 et NH_4NO_3 formé en phase gaz. Le déficit en NH_3 étant d'autant plus marqué, que le catalyseur est plus actif (probablement sels d'ammonium et d'argent). De plus, la réaction déjà signalée de CoO et NH_4NO_3 fondu, pourrait conduire à Co_3O_4 et NO .

Dans le cas du sel d'argent, l'augmentation de la quantité de NO peut venir aussi de la décomposition de AgNO_3 et de l'obtention de CoO_2 .

RESUME et CONCLUSIONS

Nous avons, à partir du sel d'Erdmann $\text{NH}_4 [\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ synthétisé, soit par des méthodes classiques, soit par des voies originales (échanges d'ions), l'acide et les sels de cations monovalents lui correspondant.

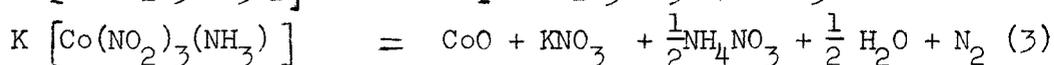
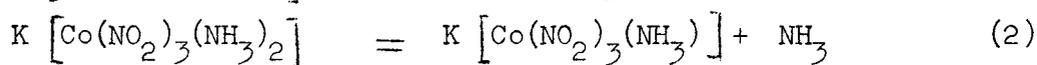
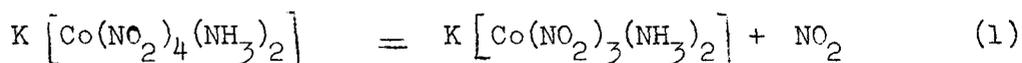
Les spectres IR. des divers composés préparés ont été réalisés et interprétés dans le domaine allant de 10 000 à 300 cm^{-1} . Cela nous a permis de mettre en évidence le rôle que jouait, en phase solide, le cation sur les vibrations de déformation des (N - Co - N). En ce qui concerne le produit obtenu par évaporation d'une solution d'acide, cette même méthode nous indique la présence d'un ou de plusieurs coordinats (H_2O). De plus, le spectre Raman de ces produits colorés a aussi été obtenu et indexé.

L'étude des résidus de pyrolyse par microscopie électronique et la détermination des aires spécifiques nous ont montré, surtout en ce qui concerne ceux des sels d'ammonium et d'argent, l'intérêt que pouvaient présenter de telles substances.

Enfin, nous avons isolé, par évaporation à l'obscurité d'une solution d'acide, un complexe dont la formule est $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]$. Outre la présence de groupements H_2O identifiés par le spectre infra-rouge, le dosage du cobalt, de l'azote ammoniacal et total, le comportement vis-à-vis de résines échangeuses de cations ou d'anions, la masse moléculaire, nous apportent des preuves, quant à l'existence de ce composé.

L'analyse de la phase gaz et les observations faites lors des expériences de décomposition partielle nous permettent d'envisager un mécanisme possible de la décomposition.

En prenant pour exemple le sel de potassium, nous pourrions avoir les réactions suivantes :



Cette série de réactions permet d'expliquer l'apparition de vapeurs nitrauses en début de décomposition. La formation de NH_4NO_3 à partir de NO_2 et NH_3 nécessite la présence d'eau. Celle-ci ne serait fournie que par la réaction (3), c'est-à-dire quelques instants après le début de la pyrolyse.

La présence de N_2O dans le second signal viendrait de la décomposition de NH_4NO_3 (vers 200°C).

Le défaut de NH_4NO_3 formé en phase gaz vis-à-vis de l'ammoniac libéré et la présence de Co_3O_4 dans le résidu solide peuvent s'interpréter par les

réactions complémentaires suivantes :



Ce mécanisme explique aussi le premier signal exothermique d'A.T.D. Le NH_4NO_3 formé en phase solide réagit, avant sa décomposition sur le sel de potassium et donne le complexe d'ammonium instable à 170°C et KNO_3 .

La vérification d'une telle suite nécessite de faire appel à des méthodes non employées jusqu'ici dans ce travail : polarographie, séparation par chromatographie, magnétochimie. La première permettrait l'identification du cobalt(II), la seconde, la séparation des composés transitoires, d'où une possible vérification.

Ces essais devraient être menés principalement avec le sel d'ammonium, la destruction du complexe s'effectuant à une température moins élevée, faciliterait la stabilisation de composés transitoires.

BIBLIOGRAPHIE

- | | | |
|------|-----------------------------------|--|
| (1) | Figlarz. | Bull.Soc.Chim. 11-12 (1960) 2040. |
| (2) | Jorgensen. | Z.Anorg.Chem. 7. (1894) 304. |
| (3) | Jorgensen. | Z.Anorg.Chem.17 (1898) 476. |
| (4) | Shibata, Mori et Kyuno. | Inorg.Chem. 3-11 (1964) 1573. |
| (5) | Cutcheou et Snele. | J.Am.Chem.Soc. 75 (1953) 1845. |
| (6) | Tomicek et Freiburger. | J.Am.Chem.Soc. 57 (1935) 821. |
| (7) | Hill et Rosenberg. | J.Chem.Phys. 24 (1956) 1219. |
| (8) | Mizushima et Nakagawa. | Bull.Chem.Soc.Japan.28(1955) 589. |
| (9) | Mizushima, Nakagawa et Quagliano. | J.Chem.Phys.23 (1955) 1367. |
| (10) | Kobayashi et Fujita. | J.Chem.Phys.23 (1955) 1354. |
| (11) | Powell et Sheppard. | J.Chem.Soc. (1956) 3108. |
| (12) | Hill et Rosenberg. | J.Chem.Phys.24. (1956) 1219. |
| (13) | Hill et Rosenberg. | J.Chem.Phys.22. (1954) 148. |
| (14) | Nakamoto, Fujita et Murata. | J.Am.Chem.Soc. 80 (1958) 4817. |
| (15) | Puget et Duval. | C.R.Acad.Sci. 250 (1960) 4141. |
| (16) | Block. | Trans.Faraday Soc.55 (1959) 867. |
| (17) | Shimanouchi et Nakagawa. | Spectrochim.Acta. 18 (1962) 89. |
| (18) | Metzl. | Z.Anorg.Chem. 86 (1914) 358. |
| (19) | Bousquet et Doumeng. | Bull.Soc.Chim.Fr. (1968) 10. 3394. |
| (20) | Kekeh. | Rev. de Chimie Minérale 1968. 5,1. |
| (21) | Wendlandt. | J.Inorg.Nucl.Chem. (1963) vol.25. p.545. |
| (22) | Malik, McAuley et Alexander. | J.Chem.Soc. A. 6 (1969) 917. |
| (23) | Tanaka, Nagase et Nagakura. | Bull.Chem.Soc.Jap. 41 (1968) 1143. |

