

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(Mention Chimie Structurale)

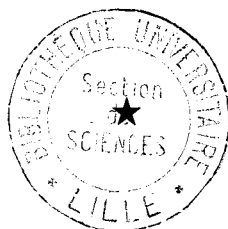
par

Yves PARENT



Sur quelques propriétés chimiques
des amidocarbonates

Amidocarbonates de potassium
et de baryum



Soutenue le 4 Décembre 1971, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL

Président

M. BRIDOUX

Examinateur

D. THOMAS

Examinateur

M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAVE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudophe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDoux Michel	Chimie

M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electronique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. PAQUET Jacques	Géotechnique

M. PARSY Fernand
 M. PONSOLLE Louis
 M. POVY Jean-Claude
 M. RACZY Ladislav
 Mme RENVERSEZ Françoise
 M. ROUSSEAU Jean-Paul
 M. ROYNETTE Bernard
 M. SALMER Georges
 M. SEGUIER Guy
 M. SIMON Michel
 M. SMET Pierre
 M. SOMME Jean
 Mlle SPIK Geneviève
 M. THOMAS Daniel
 M. TOULOTTE Jean-Marc
 M. TREANTON Jean-René
 M. VANDORPE Bernard
 M. VILETTE Michel
 M. WATERLOT Michel
 Mme ZINN JUSTIN Nicole

Mathématiques Appliquées
 Chimie (Valenciennes)
 Automatique non linéaire
 Physique Industrielle et Radioélectricité
 Sciences Economiques
 Physiologie Animale
 Mathématiques
 Radioélectricité et Electronique
 Electronique
 Psychologie
 Physique
 Géographie
 Chimie Biologie
 Chimie Minérale Appliquée
 Informatique
 Psychologie
 Chimie Minérale
 Génie Mécanique
 Géologie
 Mathématiques

A Mon Maître

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques
de Lille

A Mes Parents ,

Témoignage de

Profonde Reconnaissance

A Mon Frère,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL.

Je suis heureux de lui exprimer ma respectueuse et profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour s'être intéressé constamment à ce travail. Malgré ses multiples activités, il m'a fait bénéficier de son expérience par ses précieux conseils prodigués au cours de cette recherche.

Monsieur VAST, Maître de Conférences à l'Université d'Oran, a bien voulu me guider dans mes travaux. Il a suscité mon intérêt pour la recherche et j'ai particulièrement apprécié sa haute compétence au cours d'enrichissantes discussions échangées. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude ainsi que mes sentiments de loyale amitié.

Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs ERIDOUX et THOMAS de l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie du Jury.

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

Je n'aurais garde d'oublier mes Camarades chercheurs et techniciens et plus spécialement Roger DE JAEGER et Pierre BERNARD pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée et pour l'esprit d'entr'aide dont ils ont toujours fait preuve.

Introduction

De manière générale, les amides dérivant d'acides minéraux forts ou faibles sont assez peu connus. En particulier l'acide amidocarbonique n'a jamais été isolé à ce jour car il se décompose rapidement dès qu'on cherche à le former. Par contre certains de ces sels sont connus depuis longtemps. C'est ainsi que dès 1834 DAVY (1834a) synthétise celui d'ammonium, composé qui fut par la suite très étudié, en raison de son importance industrielle comme intermédiaire dans la synthèse de l'urée. Mais il faut attendre 1875, pour voir apparaître les amidocarbonates de sodium, de potassium et ceux des métaux alcalino-terreux (1875a), (1877a), (1879a). Durant la période 1919-1935, la bibliographie concernant les méthodes de synthèses est assez fournie, mais constituée presque uniquement de brevets français, anglais et américains qui préconisent des préparations par voie sèche ou par voie humide (29a), (30a), (33a), (33b), (33c), (33d), (35a), (35b), (35c). Mais il semble que les méthodes les plus intéressantes utilisent l'ammoniac liquide comme solvant (04a), (26a), (61a).

Du point de vue propriétés physicochimiques des amidocarbonates métalliques, on s'est intéressé surtout à la thermolyse. C'est ainsi qu'après le travail de DRECHSEL (1879a), on note de nombreuses références concernant le sel de sodium (29b), (32a), (34a), (37a), (40a), (59a), (61b) ou celui de calcium (29c), (29d), (65a). Les autres caractères physicochimiques ont été très peu abordés. A notre connaissance la bibliographie ne comporte que trois références concernant des mesures cinétiques et thermodynamiques (61a), (65b), (68a), et une seule concernant une étude de spectroscopie moléculaire (64a).

C'est pour cette raison qu'il nous a semblé intéressant de commencer une étude systématique par les amidocarbonates alcalins et alcalinoterreux.

Le présent travail se subdivise en trois parties :

- Dans le premier chapitre nous exposons les techniques de préparation et les méthodes d'analyse, ainsi que quelques éléments de caractérisation physique. Nous nous appuyons bien entendu sur l'expérience de nos prédécesseurs, mais sans doute avec un souci plus grand de travailler en milieu anhydre, les traces d'eau perturbant, comme nous le verrons, certaines réactions des amidocarbonates.

D'autre part nous avons évité en préparant les sels métalliques, d'isoler intermédiairement le sel d'ammonium, ce qui nous a permis d'obtenir des quantités de produit importantes en une seule opération.

Dans ce même chapitre nous donnons les spectres de diffraction X et les principales caractéristiques des spectres I.R. des amidocarbonates d'ammonium, de potassium, de baryum, de calcium et de cadmium.

Le deuxième chapitre se propose essentiellement de clarifier la question de la thermolyse qui est loin d'avoir fait l'unanimité des chercheurs.

Pour l'instant deux exemples ont été particulièrement étudiés : ceux des sels de potassium et de baryum qui paraissent les plus simples. Si d'autres cas ont été abordés, leur complexité n'a pas permis de les résoudre dans le cadre de ce travail.

En utilisant l'amidure de potassium, base forte soluble dans l'ammoniac liquide, nous avons pu mettre en évidence dans le troisième chapitre, le caractère acide faible ou très faible des deux hydrogènes du groupement amide, en isolant le sel dipotassique déjà signalé et bien qu'impur, le sel tripotassique inconnu.

En outre, le sel dipotassique a été soumis à la thermolyse pour essayer d'en préciser le mécanisme.

Enfin la conclusion rassemble les principaux résultats originaux de ce travail.

Chapitre 1

Préparations des amidocarbonates monométalliques

Éléments de caractérisation physique

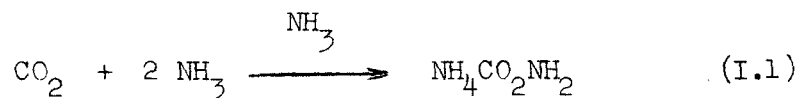
—

I. - METHODES DE PREPARATION . -
.....

A). - Principe . -

1°)- Sel d'ammonium -

L'amidocarbonate d'ammonium est le seul sel directement accessible.
Il s'obtient par réaction entre le gaz carbonique et l'ammoniac liquéfié
à basse température (à partir de -33°C sous pression atmosphérique),
suivant :



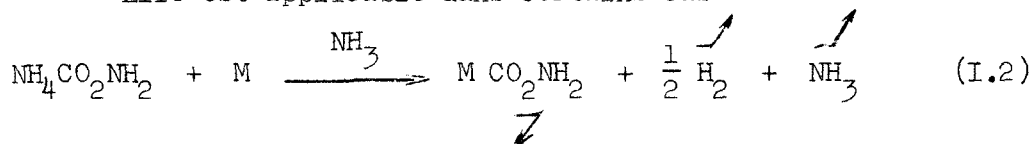
Tous les autres sels en dérivent, soit qu'il serve de produit de
départ, soit qu'il joue le rôle d'intermédiaire dans les réactions de
synthèses envisagées.

2°) - Autres sels métalliques -

Sauf cas particuliers, les méthodes de préparation par voie sèche
ou en solution aqueuse sont inexploitable du fait de la stabilité thermique
relativement faible ou de l'hydrolyse rapide et presque totale. Pour ces
raisons, il est plus commode d'utiliser comme solvant l'ammoniac liquide.
Généralement les synthèses se font à partir du sel d'ammonium, qui est
acide, suivant trois types de réactions.

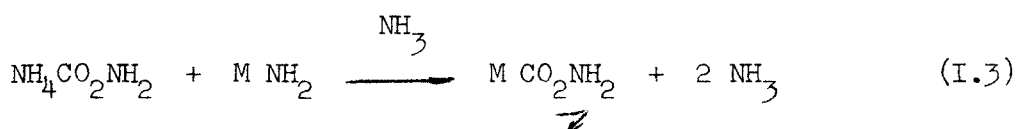
a) Réaction de réduction du proton solvaté :

Elle est applicable dans certains cas



b) Réaction acide-base :

En faisant réagir un amidure soluble, base forte sur le sel d'ammonium acide fort on a une réaction de neutralisation :

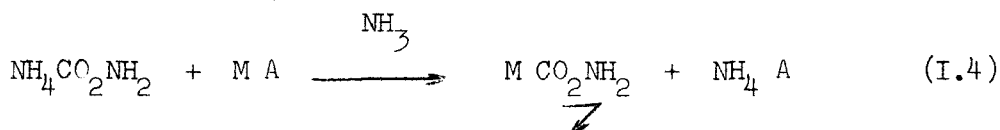


et comme $\text{M CO}_2\text{NH}_2$ est en général insoluble, il suffit de laver par NH_3 .

Ces réactions bien connues (04a) (26a) ne sont applicables que si le métal ou l'amidure sont suffisamment solubles. Par ailleurs il faut éviter dans le dernier cas l'excès d'amidure qui conduit à des amides substitués.

c) Réaction de double décomposition :

Profitant d'un rapport de solubilité favorable on peut remplacer le cation acide NH_4^+ par le cation métallique :



Dans ce cas le choix du sel MA doit répondre aux trois critères suivants :

- . Etre soluble dans l'ammoniac liquide et donner suivant (I.4) un sel d'ammonium très soluble.
- . Etre anhydre.
- . Ne pas donner lieu à une ammonolyse même partielle.

Dans tous les cas l'amidocarbonate d'ammonium constitue un stade intermédiaire de la synthèse. Pour ne pas être gêné par sa faible solubilité nous ne l'isolons pas et faisons réagir directement CO_2 sur la solution

ammoniacale de sel métallique, ce qui permet d'obtenir de grandes quantités en une seule opération. M.A.BERNARD a synthétisé de nombreux amidocarbonates nouveaux par cette méthode. Mais au lieu d'introduire CO_2 solide dans la solution, nous préférons un courant de CO_2 gaz, ce qui exclut tout risque de pollution par l'eau.

B. - METHODE EXPERIMENTALE . -
.....

Nous avons préparé selon la réaction (I.2) l'amidocarbonate de sodium, alors que (I.4) nous a permis d'obtenir les sels de sodium, potassium, baryum, calcium et cadmium, ce dernier, isolé pour la première fois.

/ 1°) - Préparation des sels anhydres initiaux - /

Pour les alcalins, les sels de départ ont été respectivement le nitrate de sodium et le bromure de potassium en raison de leur grande solubilité dans l'ammoniac. Ces produits, commerciaux, ont été simplement broyés et séchés longuement à l'étuve vers 150°C .

Pour les alcalinoterreux, nous avons utilisé les perchlorates de baryum et de calcium qui eux aussi sont très solubles et ne forment pas de composés d'addition avec l'ammoniac. Le sel de baryum commercial et celui de calcium préparé suivant les indications de BRAUER (A), ont été desséchés à 250°C sous pression réduite.

Enfin pour le sel de cadmium, nous avons utilisé le nitrate tétrahydraté qui perd totalement son eau entre 40 et 240°C , (B) et ne se transforme en oxyde qu'à partir de 400°C . Nous l'avons obtenu anhydre par chauffage sous pression réduite entre 155 et 185°C .

2°) - Préparation des amidocarbonates monométalliques -

La suite de notre travail nous ayant montré l'importance des phénomènes d'hydrolyse partielle surtout lors des décompositions thermiques, nous avons pris soin d'utiliser un appareillage protégé de l'humidité et de déshydrater l'ammoniac.

L'appareillage est représenté par la figure 1. Dans un réacteur A à pastille frittée et fond plat, (ce qui permet une agitation magnétique) on introduit au départ une quantité connue de sel métallique anhydre. On condense après passage sur des colonnes desséchantes l'ammoniac en provenance d'une bouteille, à l'aide du réfrigérant R (-60°C). Un léger courant d'azote sec introduit par B maintient la solution ammoniacale au-dessus du verre fritté et complète l'agitation magnétique par un brassage du liquide. Pendant toute cette opération un courant d'azote sec passe par D et évite une rentrée de vapeurs d'ammoniac qui, si l'on néglige cette précaution, lors du passage ultérieur de CO_2 , donne lieu à la formation de croûtes d'amidocarbonate d'ammonium qui obstruent D. Lorsque le volume d'ammoniac condensé est suffisant (la tubulure devant être immergée), on introduit par celle-ci un mélange gazeux de CO_2 et d'azote.

L'utilisation d'une bouteille de CO_2 comprimé ne permettant pas de contrôler facilement la quantité de gaz introduit dans le réacteur, nous avons préféré employer la méthode suivante. De la neige carbonique est pesée en quantité légèrement inférieure à la quantité stoechiométrique dans un ballon C qui est ensuite disposé comme l'indique la figure. Nous évitons ainsi la présence de sel d'ammonium dans l'amidocarbonate préparé. Le mélange $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ est desséché sur une colonne à anhydride phosphorique. En choisissant un rapport de dilution CO_2/N_2 de l'ordre de 1/5 nous avons

pu éviter toute obturation de la tubulure D.

Dès l'arrivée de l'anhydride carbonique dans le réacteur, un précipité apparaît. Une à deux heures après que tout le gaz a été introduit, on filtre par dépression sous le verre fritté, et la solution ammoniacale est recueillie dans le ballon E.

On lave plusieurs fois à l'ammoniac liquide. Le solide obtenu est séché ensuite sous pression réduite. Les amidocarbonates préparés se présentent alors comme une poudre blanche, très pulvérulente et très peu hygroscopique.

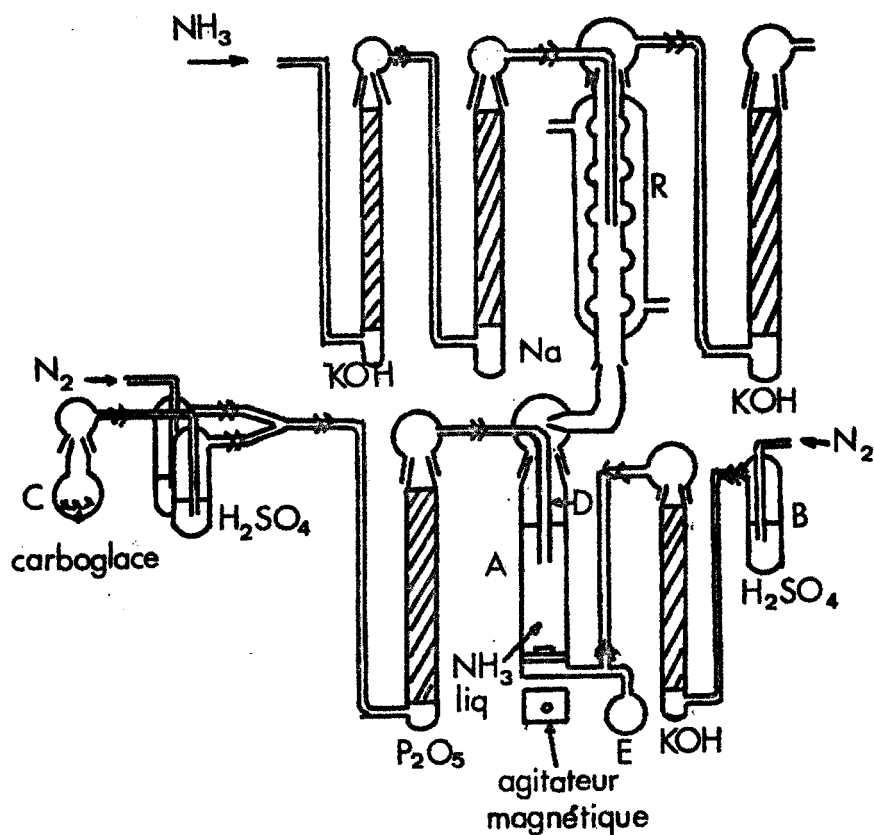


FIG. 1

II. - METHODES ANALYTIQUES . -

A) - Exposé des méthodes . -

Il n'existe pas de méthode analytique permettant de doser l'ion CO_2NH_2^- comme tel.

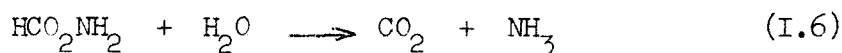
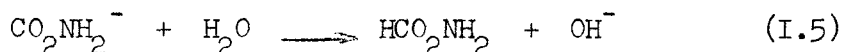
On dose habituellement les éléments M, C, N, séparément après décomposition de l'amidocarbonate (26a), (59a), (61a), (63a).

Après un certain nombre de tests nous avons choisi le mode opératoire suivant :

1°) Dosage du carbone -

Le carbone est dosé sous forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate.

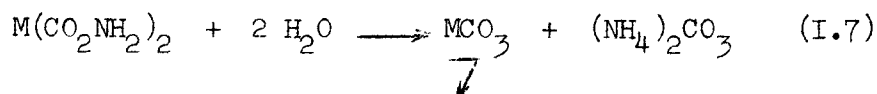
L'hydrolyse des sels alcalins étudiée par M.A.BERNARD (61a) se fait suivant :



Elle est assez rapide, mais à température ambiante, on tend vers un pourcentage limite de transformation de l'ordre de 90 % même après plusieurs jours.

Pour la rendre totale la solution est chauffée en milieu sodé non carbonaté sous atmosphère d'azote.

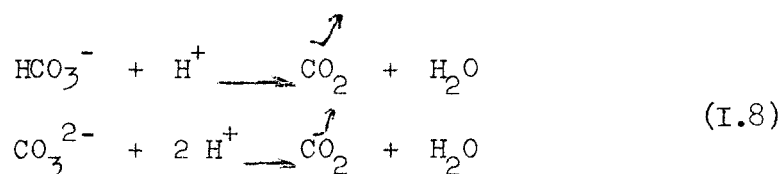
Dans le cas des sels alcalino-terreux et du sel de cadmium, l'hydrolyse donne un mélange de carbonate neutre et de carbonate d'ammonium:



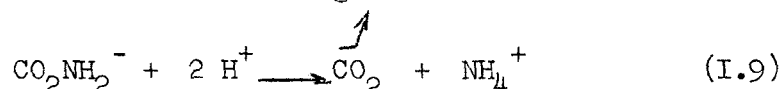
Elle est rapide et totale, même en milieu neutre dans le cas du baryum.

Ceci nous a permis d'isoler BaCO_3 et de vérifier (I.7).

Le dosage de HCO_3^- ou CO_3^{2-} est fait par potentiométrie. Si l'échantillon contient initialement HCO_3^- ou CO_3^{2-} , le traitement par l'acide acétique anhydre donne des quantités équivalentes d'eau suivant :



alors que l'amidocarbonate seul réagit suivant :



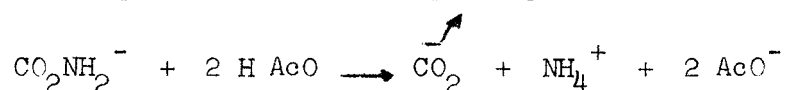
Le réactif de Fischer permettra soit de vérifier l'absence d'eau, soit de la doser et de connaître par différence, la quantité de carbonate formée par (I.6) ou (I.7).

2°) Dosage de l'azote -

Le dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl même après digestion en milieu sulfurique concentré à l'ébullition pendant plusieurs heures, ne nous a pas donné de résultats reproductibles. La même observation a été faite au laboratoire (63b) quant au dosage du groupement NH_2 des amidosulfates, alors que certains auteurs (60a), (61a) considèrent la méthode comme valable.

Nous avons alors utilisé la réaction (I.9).

En effet dans le solvant acide acétique, très acide, l'ion amidocarbonate est base forte, donc quantitativement remplacé par la base AcO^- suivant :

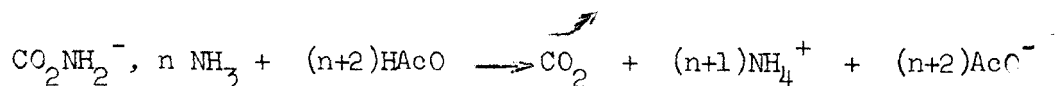


Il suffit donc de doser la base forte AcO^- par un acide fort HClO_4 .

La solution acide est préparée selon (59b) en utilisant de l'acide acétique obtenu suivant les indications de (60b).

Dans ce dosage HCO_3^- , CO_3^{2-} , NH_3 gênent, puisque jouant aussi le rôle de base. HCO_3^- et CO_3^{2-} peuvent être déterminés par dosage de l'eau formée suivant (I.8).

Pour distinguer NH_2 de NH_3 , on peut utiliser la discrimination par NaClO et NaBrO (61a.). La plupart du temps on peut évaluer l'un et l'autre en se basant sur la relation :



/3°) Dosage des cations métalliques - /

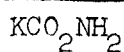
Le dosage des ions alcalins se fait par absorption atomique avec un spectromètre Perkin Elmer 303. On utilise une lampe à décharge et une flamme air-acétylène. La concentration des solutions varie entre 0,5 et 3 ppm pour Na^+ , entre 3 et 10 ppm pour K^+ .

Les ions alcalinoterreux sont déterminés par gravimétrie (BaSO_4) ou volumétrie (CaC_2O_4). Le cadmium est obtenu par volumétrie à l'E.D.T.A. (C).

B) - Résultats -

/1°) Amidocarbonates alcalins - /

Nous avons surtout étudié le sel de potassium. Une seule préparation permet d'en obtenir 5 à 10 g. Nous donnons à titre d'exemple les dosages de plusieurs échantillons. (tableau 1).



. - Tableau I . -

	Quantité	K moles x 10^3	C moles x 10^3		N moles x 10^3	
	Théorique (pour 1 g)	10,09	10,09		10,09	
			Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
Ech.1	trouvée	10,17	10,14	9,83	9,87	9,87
	%	100,8	100,5	97,4	96,9	97,8
Ech.2	trouvée	10,13	10,24	10,15	9,82	9,85
	%	100,4	101,5	100,6	97,3	97,6
Ech.3	trouvée	9,99	9,94	10,12	9,86	9,74
	%	99	98,5	100,3	97,7	96,5

/2°) Amidocarbonates alcalinoterreux -

Nous avons préparé les sels de calcium et de baryum. Ici également nous obtenons environ une dizaine de grammes de produit par manipulation.

Pour le sel de calcium, le dosage donne un rapport moléculaire Azote/Ca > 2 (théorique pour $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2$). En supposant l'existence d'un ammoniacate $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2, \text{NH}_3$, le résultat analytique est satisfaisant. (tableau 2).

. - Tableau 2 . -

$\text{Ba}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2$					
Quantité	Ba moles x 10^3	C moles x 10^3		N moles x 10^3	
Théorique (pour 1 g)	3,89	7,77		7,77	
		Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
trouvée	3,81	7,53	7,63	7,56	7,54
%	98	96,9	98,2	97,3	97

$\text{Ca}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \text{NH}_3$					
Quantité	Ca moles x 10^3	C moles x 10^3		N moles x 10^3	
Théorique (pour 1 g)	5,65	11,29		16,94	
		Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
trouvée	5,69	11,19	11,05	16,53	16,74
%	100,8	99,1	97,9	97,6	98,8

Dans un premier mémoire, BERNARD (61a) signale le composé $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2$, puis, par la suite dans d'autres travaux (65a), (68a) il lui attribue aussi la formule $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2\text{NH}_3$. Nous pensons comme lui qu'il s'agit bien d'un ammoniacate défini.



3°) Amidocarbonate de cadmium -

Le composé que nous avons synthétisé pour la première fois correspond à la formule $\text{Cd}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ (tableau 3) ; nous pouvons remarquer l'analogie prévisible avec le sel de zinc $\text{Zn}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$.

. - Tableau 3 - .

$\text{Cd}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$					
quantité	Cd moles x 10^3	C moles x 10^3		N moles x 10^3	
Théorique (pour 1 g)	3,75	7,51		15,01	
		Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
trouvée	3,74	7,43	7,27	14,59	14,77
%	99,8	99	96,8	97,2	98,4

III. - ELEMENTS DE CARACTERISATION PHYSIQUE . -

A). Spectre de diffraction X des amidocarbonates :

Ayant eu l'occasion de faire de nombreuses préparations d'amidocarbonates, il nous a semblé intéressant de donner les caractéristiques de leurs spectres Debye-Scherrer inconnus, semble-t-il. Ceux-ci sont réalisés à l'aide d'un goniomètre vertical Philips PW 1050. Les valeurs des distances interréticulaires et des intensités relatives sont reportées dans les tableaux 4 et 5.

. - Tableau 4 - .

$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$		KCO_2NH_2	
d	$I/I_0 \times 100$	d	$I/I_0 \times 100$
5,24	15	7,40	59
4,59	53	3,69	97
4,55	56	3,48	9
4,34	64	3,28	77
4,14	37	3,20	24
3,60	18	3,12	80
3,40	55	2,99	27
3,34	49	2,94	7
3,32	54	2,69	28
3,18	11	2,45	100
3,07	9	2,26	16
2,96	100	2,24	21
2,85	31	2,08	37
2,78	82	1,98	21
2,66	14	1,96	21
2,61	15	1,90	8
2,18	18	1,74	8
2,06	7	1,60	6
1,77	9	1,42	9
1,53	5	1,38	7
1,53	5		



- . Tableau 5 . -

$\text{Ba}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2$		$\text{Ca}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \text{NH}_3$	
d	$I/I_0 \times 100$	d	$I/I_0 \times 100$
7,81	5	7,92	71
7,13	6	7,73	100
5,89	80	6,01	32
5,74	43	5,89	100
4,52	53	3,91	73
4,36	31	3,86	63
3,76	19	3,45	69
3,42	47	3,26	52
3,11	41	3,08	27
3,05	100	3,05	32
3,00	54	2,94	13
2,94	60	2,92	16
2,67	12	2,88	12
2,43	16	2,71	55
2,39	18	2,69	37
2,26	40	2,63	10
2,17	27	2,57	16
2,14	32	2,20	11
2,13	39	2,15	27
2,10	22	2,11	15
2,05	8	2,10	17
2,04	8	2,09	18
1,95	8	2,05	17
1,91	16	2,03	18
1,87	15	2,01	13
1,84	6	1,97	10
1,65	13	1,94	15
1,62	8	1,67	9
1,60	8		
1,57	6		
1,51	9		
1,49	9		
1,44	10		



B) - Spectre infrarouge des amidocarbonates :

Il existe très peu de données sur la structure de ces composés. La seule référence bibliographique que nous avons relevée (64a) concerne un travail de spectroscopie I.R. effectué en 1964 sur l'amidocarbonate d'ammonium ainsi que sur le même composé deutéré.

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre P.E. 457. Les échantillons sont préparés par suspension dans le nujol ou fluorube entre deux fenêtres en KBr. Nous avons commencé une étude systématique de la structure de ces composés. Le tableau 6 donne les valeurs des fréquences des diverses bandes d'absorption des amidocarbonates d'ammonium, de potassium, de baryum, de calcium et de cadmium. Vu le peu d'éléments que nous possédons, cette étude n'est pour l'instant qu'ébauchée. Néanmoins nous avons pu faire quelques remarques à partir des données actuelles.

1°) Groupement >NH_2

Le groupement NH_2 dans le cas des amides organiques primaires donne en général deux bandes d'absorption ; la première se situant dans la zone $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, la seconde dans l'intervalle $3350-3180 \text{ cm}^{-1}$. Ceci semble bien vérifié pour les sels d'ammonium, de potassium et de baryum. Par contre ceux de calcium et de cadmium en présentent respectivement 4 et 2 ; certaines de ces bandes n'étant pas situées dans les deux domaines précisés ci-dessus.

Ceci peut s'expliquer par le fait que nous sommes en présence d'ammoniacates. En effet dans les complexes métal ammoniac, la fréquence de la liaison N-M est en général comprise entre $300 \text{ et } 500 \text{ cm}^{-1}$. Or pour le sel de calcium nous notons une bande à 450 cm^{-1} . Nous pensons donc qu'il s'agit bien d'un ammoniacate, ce qui permet de lever l'incertitude qui existait sur celui-ci (cf. page 13). Pour le sel de cadmium, cation beaucoup

plus lourd que le calcium, la fréquence de la liaison N-M se situe à une valeur inférieure à 400 cm^{-1} . On ne peut malheureusement pas la détecter expérimentalement avec des fenêtres en KBr (celui-ci absorbant à partir de 400 cm^{-1}).

2°) Groupement >NCO_2^- :

Celui-ci dérive de l'ion carbonate de groupe de symétrie D_{3h} ; il correspond au groupe C_{2v} s'il est totalement ionique et au groupe C_s si le groupement CO_2 est déformé.

A partir des données de D.L.FRASCO (64a) sur le sel d'ammonium et des valeurs correspondant à différents carbonates, nous pouvons attribuer les bandes aux environs de 1550, 1410, 1120, 820, 720 et 670 cm^{-1} au groupe d'atome >NCO_2^- ; la fréquence proche de 1400 cm^{-1} est attribuable à la liaison C-N par analogie aux amides ; on remarque que celle-ci varie de 1120 à 2250 cm^{-1} lorsqu'on passe de C-N à $\text{C}\equiv\text{N}$. En conséquence si la fréquence croît, la distance de la liaison C-N doit diminuer ; d'après les valeurs obtenues, on voit donc que la longueur de cette liaison diminue lorsqu'on passe du sel de potassium au cadmium, puis à l'ammonium, au baryum et enfin au calcium.

- . Tableau 6 . -

Spectre Infrarouge des amidocarbonates (en cm^{-1})
.....

Attribution selon D.L.Frasco	NH_4^+	K^+	Ba^{++}	Ca^{++}	Cd^{++}
Antisym. NH_2 stretch.	3446	3440	3412	3476 3416 3362	- - 3355
Sym. NH_2 stretch.	3295	3317	3324	3290	3300
$2 \nu_2$	3189	3210	3228	3180	3167
$2 \nu_4$	2236	-	-	-	-
NH_2 bend. (ν_2)	1624	{ 1669 1636	1645	1607	{ 1628 1598
Antisym. CO_2 stretch.	1525	-	{ 1595 1567	1550	1554
C-N stretch.	1404	1391 1337	1418 1340	1434	1398
Antisym. NH_2 wag.	1261	1275	-	-	-
Sym. CO_2 stretch. (ν_4)	1115	1100	{ 1178 1121	1147	1202 1132
Sym. NH_2 rock	1040	1006	1033	1070	{ 1041 1035
Sym. CO_2 rock	830	{ 828 812 795	{ 856 820	{ 824 810	822
Antisym. CO_2 wag.	721	{ 755 733 700	720	-	-
CO_2 bend	665	663	676	687	701
Torsion about the C-N axis	575	-	{ 570 560	553 450	590 -

306
CHH

Chapitre 2

*Décomposition thermique des amidocarbonates
de potassium et de baryum*

A) - Généralités -

L'étude de la décomposition thermique des amidocarbonates a déjà fait l'objet de nombreux travaux, en particulier de brevets.

Les divergences que l'on y relève quant aux produits finaux ou intermédiaires ou encore aux mécanismes montrent la complexité des problèmes.

Ainsi pour le sel de calcium, certains auteurs pensent que le produit final est la cyanamide (1879a), (29c), (29d) sans préciser le mécanisme. Pour d'autres on obtient, sans passer par un intermédiaire stable, du carbonate (65a).

La thermolyse du sel de sodium conduit selon les uns au carbonate (32a), (37a), (40a), selon d'autres à un mélange de carbonate et de cyanate (34a), selon d'autres enfin, au cyanate (1879a) ou au cyanure (29b).

Pour M.A. BERNARD (61b), la nature du résidu dépend du programme de chauffe : carbonate pour une vitesse $\leq 100^\circ/\text{h}$, cyanate + carbonate en proportions variables pour les vitesses $\geq 100^\circ/\text{h}$. Seuls ABE et TAKAHASHI (59a), étudiant la décomposition de l'amidocarbonate de sodium dans l'ammoniac liquide entre 60 et 200°, mettent en évidence l'imidodicarbonate comme produit intermédiaire.

Vu la complexité de ces résultats, il nous a paru intéressant d'y apporter notre contribution.

Les premiers essais ont été faits avec une thermobalance ADAMEL à miroir couplée à un enregistreur SEFRAM. La vitesse de chauffe courante était de 150°/h. D'autres programmes plus lents (50°/h et 25°/h) ont été utilisés. Les essais ont été limités à 500°C.

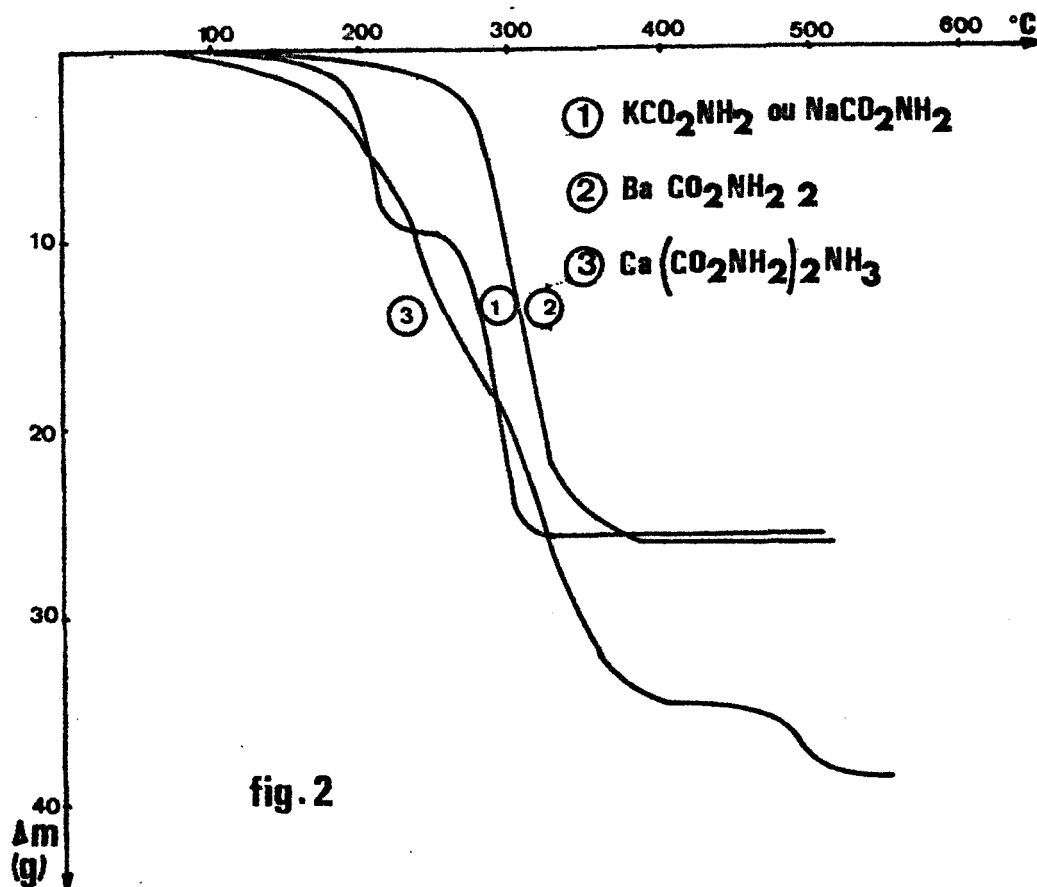


fig. 2

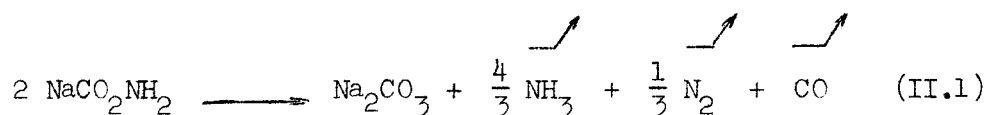
La figure 2 montre les courbes obtenues pour une élévation de $150^{\circ}/h$. Pour le sodium et le potassium la perte de masse se fait en deux étapes et les courbes sont superposables. Nous avons choisi d'étudier plus en détail le sel de potassium plus facile à obtenir. Celles concernant les sels de calcium (Fig.2) et de cadmium sont complexes. Comme il s'agit d'ammoniacates, on peut penser que cette complexité est due en partie à la réactivité de l'ammoniac lié qui perturbe la décomposition thermique. En particulier dans le cas du calcium, il réagit sur le carbonate formé selon la réaction bien connue :



Nous avons alors préféré choisir comme sel alcalino-terreux représentatif celui de baryum, d'autant plus que sa courbe thermogravimétrique est plus simple. En effet, on enregistre une perte unique dont l'amplitude totale pour un ion/g d'amidocarbonate est la même que dans le cas des alcalins (Fig.2).

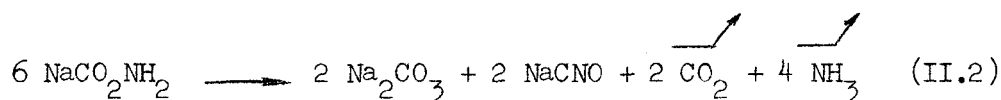
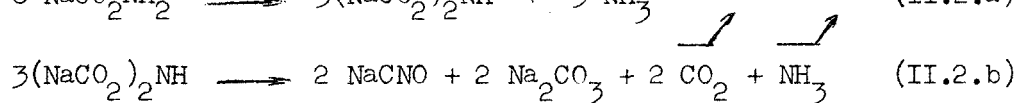
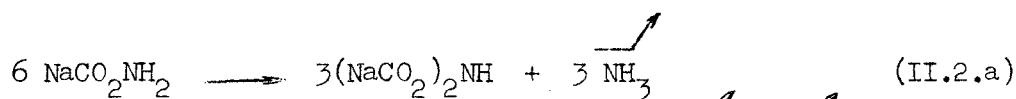
B) - Thermolyse de l'amidocarbonate de potassium -

Pour les sels alcalins, M.A. BERNARD (61b) pense que pour une vitesse de chauffe de 100°/h on forme du carbonate suivant :



Ceci correspondant à une perte de 30 g par mole.

Par contre ABE et TAKAHASHI (59a) en étudiant la décomposition du sel de sodium dans NH_3 liquide sous pression, obtiennent comme composé intermédiaire l'imidodicarbonate et indiquent comme réactions :



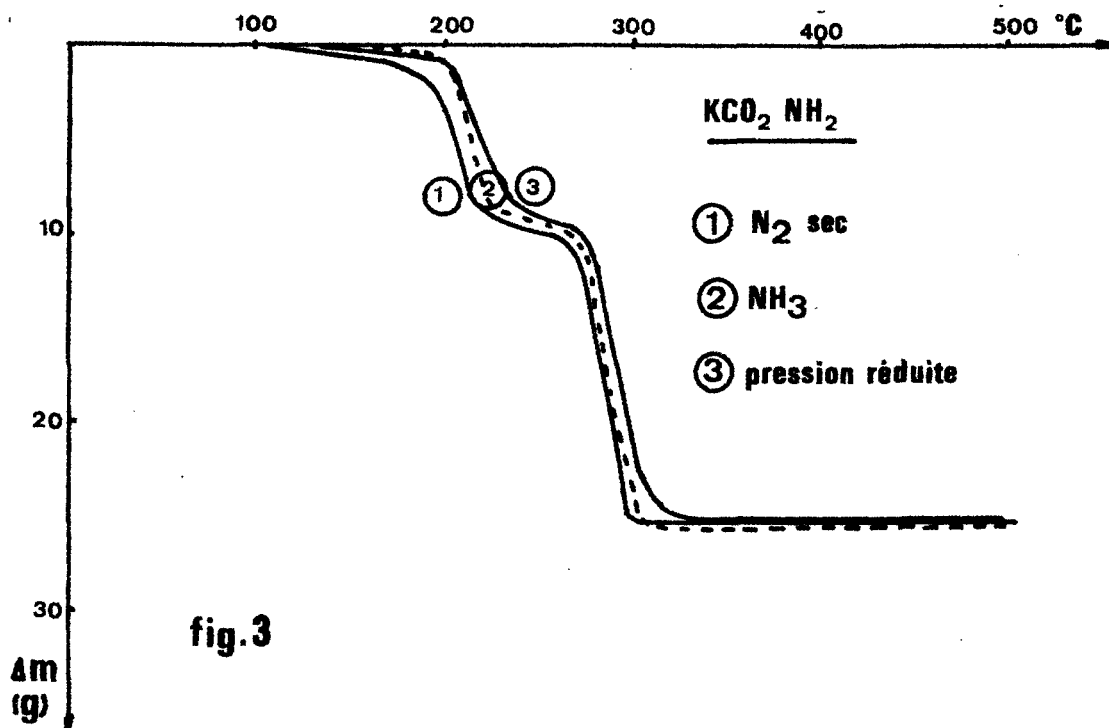
Ceci correspondant à une perte totale de 26 g par mole.

En étudiant la courbe thermogravimétrique, on s'aperçoit que la première perte correspond bien à un départ d'ammoniac selon (II.2.a), de même la deuxième perte de masse vérifie l'équation (II.2.b).

Il semble donc que le mécanisme réactionnel proposé par ABE et TAKAHASHI soit vérifié dans le cas où la décomposition thermique a lieu sous atmosphère d'azote sec.

De plus, par analogie avec la thermolyse de l'urée et des amido-sulfates alcalins (60a) le passage par l'imidodicarbonate paraît logique.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence d'une atmosphère d'ammoniac sur la décomposition thermique puisque ces auteurs travaillaient dans l'ammoniac liquide sous pression. Nous avons remarqué que la courbe obtenue à $150^\circ/\text{h}$ est identique à celle obtenue sous atmosphère d'azote sec et que les températures de début et fin de décomposition ont peu varié (fig.3). Ceci indique que la décomposition (II.2.a) n'est pas réversible. Sous pression réduite ($\sim 10^{-1}$ mmHg) on obtient un tracé identique avec néanmoins un léger retard d'environ 30°C pour chaque perte (fig.3).



1°) - Caractérisation de l'étape (II.2.a) : Formation de l'imidodicarbonate

Pour montrer la formation de ce composé, nous avons chauffé entre 160 et 180°C en isotherme sous un balayage d'hélium sec de l'amidocarbonate déposé sur une plaque frittée dans un réacteur étanche. Des robinets à vide permettent d'isoler celui-ci dont le poids total est tel qu'il puisse être pesé sur une balance de précision. La perte de masse que l'on suit régulièrement par pesée se termine après 8 à 10 heures, suivant la quantité de sel utilisé. Elle correspond pondéralement à $\frac{1}{2}$ NH₃ par mole d'amidocarbonate.

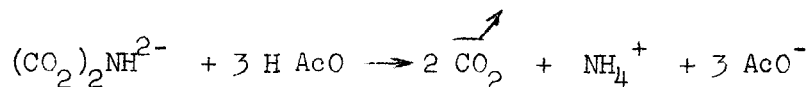
Dans la phase gazeuse préalablement piégée, à -196°C, on n'identifie que de l'ammoniac par spectroscopie I.R.

L'analyse du résidu solide est faite de la façon suivante :

- . Le potassium est dosé par absorption atomique.
- . Le carbone par potentiométrie après hydrolyse à chaud en milieu basique, avec les mêmes précautions que pour les amidocarbonates, suivant la réaction :



De même le dosage de la basicité dans l'acide acétique anhydre permet la détermination de l'azote suivant :



Cet ensemble de dosages montre qu'il s'agit d'imidodicarbonate (tableau 7). Par ailleurs, l'étude par spectrométrie I.R. montre la présence d'une bande d'absorption à 3320 cm⁻¹ (au lieu de deux pour le groupement -NH₂, cf. chap I p.19). Ceci est en accord avec la fréquence caractéristique du groupement >N-H des imides organiques.

Tableau 7

$(\text{KCO}_2)_2\text{NH}$					
quantité	K moles $\times 10^3$	C moles $\times 10^3$		N moles $\times 10^3$	
théorique (pour 1 g)	11,04	11,04		5,52	
		Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
trouvée	10,75	10,75	10,95	5,36	5,35
%	97,4	97,4	99,2	97,2	96,9

Enfin le cliché de poudre Debye-Scherrer obtenu (tableau 8) est différent de celui de l'amidocarbonate (tableau 4, cf. chap.I. p.15).

Tableau 8

$(\text{KCO}_2)_2\text{NH}$			
d	$I/I_0 \times 100$	d	$I/I_0 \times 100$
9,69	6	2,40	10
4,24	43	2,34	15
3,79	40	2,31	29
3,77	13	2,25	12
3,55	47	2,10	24
3,39	30	2,01	18
3,09	100	1,95	11
3,03	19	1,88	13
2,93	29	1,79	23
2,73	67	1,71	7
2,60	7	1,64	11
2,52	89	1,59	10
2,46	27	1,58	6
		1,49	9

/2°) - Caractérisation de l'étape (II.2.b) : Décomposition de l'imidodicarbonate

La décomposition thermique à 150°/h de l'imidodicarbonate correspond rigoureusement à la deuxième partie de la courbe de décomposition de l'amidocarbonate.

En travaillant en isotherme à 250°C sur plaque frittée dans le réacteur décrit précédemment, nous avons piégé les composés volatils à -196°C. En réchauffant à température ambiante, nous avons obtenu un solide et un gaz. D'après le spectre I.R., le gaz est CO_2 , avec des traces d'ammoniac.

Le solide, stable à température ambiante, est de l'amidocarbonate d'ammonium, on peut l'identifier par spectres I.R. et R.X. (64a). On explique sa formation en rappelant qu'un mélange à basse température de CO_2 et de NH_3 donne $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ selon (I.1).

Comme la réaction (II.2.b) implique un départ de $2 \text{CO}_2 + 1 \text{NH}_3$, il reste après formation d'amidocarbonate d'ammonium un excès de CO_2 égal au $3/4$ de la quantité obtenue d'après (II.2.b).

Selon l'équation (II.2.b) le solide résiduel doit être un mélange en quantité égale de carbonate et de cyanate de potassium. L'analyse de celui-ci présente certaines difficultés. En effet malgré de nombreux essais nous n'avons pu trouver aucun solvant sélectif des deux ions en présence. De plus, le dosage classique du carbonate par pHmétrie s'est révélé négatif (nous n'obtenons aucune variation brusque du pH). Nous avons alors procédé de la manière suivante :

. Pour déterminer le carbonate, nous effectuons une gravimétrie de CaCO_3 (produit de solubilité $10^{-8,3}$, solubilité 1,4 mg/100 cm³). En ce qui concerne le cyanate nous l'obtenons cette fois-ci par gravimétrie du sel d'argent AgCNO (produit de solubilité $10^{-6,6}$, solubilité d'après (30b) 7,2 mg/100 cm³). Même si l'on tient compte de cette faible solubilité,

(tableau ci-dessous), les résultats obtenus ne sont corrects qu'à 95 % environ. Nous pensons que cela est dû à une dégradation partielle du cyanate d'argent qui a tendance à noircir à la lumière ; on remarque que le précipité blanc obtenu en milieu aqueux vire au marron clair après avoir été séché vers 120°C, et au brun foncé si la température s'élève vers 140°C.

Un lavage du précipité à l'éther éthylique (ce qui permet de le sécher à 60°C) n'améliore pas les résultats.

Nous avons rencontré les mêmes difficultés avec un échantillon de cyanate de potassium synthétique.

A titre d'exemples, voici quelques résultats obtenus :

	Quantité	K_2CO_3	KCNO
	Théorique (pour 1 g)	4,56	4,56
Ech.1	trouvée %	4,59 100,7	4,41 96,7
Ech.2	trouvée %	4,68 102,7	4,30 94,2
Ech.3	trouvée %	4,565 100,1	
KCNO synthétique	Théorique		12,33
	trouvée %		11,69 94,8

Par spectroscopie I.R. nous avons alors vérifié la présence unique de cyanate et de carbonate dans les résidus de fin de thermolyse de l'amido-carbonate et de l'imidodicarbonate de potassium (tableau 9).

L'échantillon de référence de KCNO a été préparé selon les proportions données par (D). Nous opérons vers 300°C dans un réacteur étanche sous pression réduite pour éviter que les gaz de la réaction (CO_2 , NH_3 et surtout H_2O) ne perturbent la formation de cyanate.

Tableau 9

- Spectres I.R. (en cm^{-1}) . -
.....

A	B	Carbonate	Cyanate
3440	3440		3440
3345	3347		3350
2490	2487		2490
2395	2395		2395
2158	2158		2170
1295	1295		1300
1203	1202		1205
1059	1058	1054	
878	878	874	
702	702	700	
672	662	668	
636	634		636
627	624		626

A : produit résiduel de fin de thermolyse à $150^\circ/\text{h}$ de $\text{K CO}_2\text{NH}_2$

B : produit obtenu par chauffage à 250°C sur plaque frittée de $(\text{KCO}_2)_2\text{NH}$.

Nous avons donc pensé que l'équation (II.2) représente correctement la décomposition thermique sous atmosphère d'azote sec de l'amido-carbonate de potassium.

Partant de ce résultat, il nous a semblé intéressant pour expliquer certaines divergences bibliographiques, d'étudier l'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition thermique.

3°) Décomposition thermique sous atmosphère de vapeur d'eau /

M.A.BERNARD (61b) pense que les résultats de la décomposition thermique dans le cas des sels alcalins sont fonction du programme de chauffe : notamment l'allure des courbes, la composition du résidu final et les températures de fin de thermolyse.

Nos courbes thermogravimétriques faites, à 150°/h et 50°/h, sont reproductibles en pertes de masse et en températures, ce qui semble donc en contradiction avec (61b).

Pourtant en utilisant un programme de chauffe encore plus lent (25°/h), on note comme températures de début et fin de thermolyse, 85°C et 275°C respectivement au lieu de 150°C et 310°C, et le palier intermédiaire a tendance à disparaître, remplacé par deux inflexions. La perte totale reste voisine de 26 g/mole et le résidu final est toujours un mélange de carbonate et de cyanate. Si au lieu d'opérer à température croissante, on réalise à la thermobalance une décomposition isotherme à 130° pendant quatre jours, on observe une perte continue environ trois fois plus forte que celle prévue à partir de l'équation (II.2.a). Le résidu obtenu est du carbonate avec un peu d'amidocarbonate résiduel (15%) mais sans cyanate.

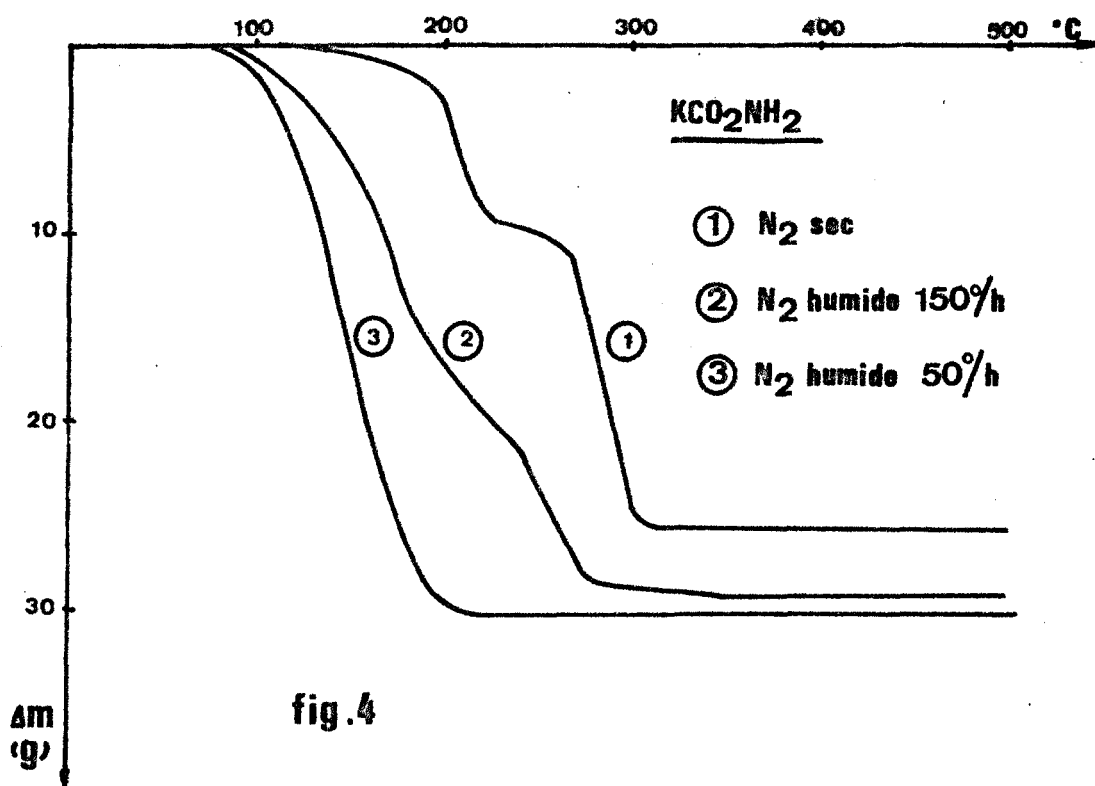
Or le même essai isotherme réalisé sous pression réduite en vase clos pendant sept jours donne uniquement de l'ammoniac et de l'imidodicarbonate.

Cette différence de comportement est donc due à l'influence des traces d'humidité qu'on ne peut éviter dans une thermobalance classique surtout lorsque l'essai est de longue durée.

Pour corroborer ce résultat, nous avons effectué nos thermolyses sous diverses tensions d'équilibre.

Sous une tension de vapeur d'eau de 3 mm Hg, on ne note aucune variation des courbes quel que soit l'allure de chauffe entre 50°/h et 150°/h. Par contre sous 16 mm Hg, à 150°/h, on remarque une forte variation

aussi bien dans l'allure générale de la courbe que pour la perte de masse (29 g/mole). L'étape intermédiaire de l'imidodicarbonate semble avoir disparu (fig.4). Toujours sous 16 mm Hg, mais à 50°/h, la perte totale obtenue en une seule étape s'est encore accrue et atteint 30 g/mole (fig.4).

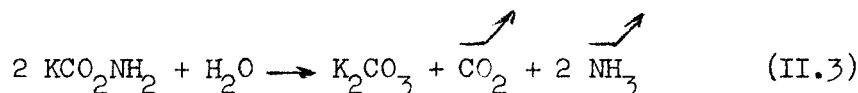


En réalisant une isotherme à 130°C sur une plaque frittée dans un réacteur étanche, sous tension de vapeur d'eau de 16 mm Hg, on vérifie que cette perte de masse est aussi de 30 g/mole, et on obtient uniquement du carbonate de potassium comme solide résiduel.

Les phases volatiles piégées à -196°C donnent seulement un solide qui s'identifie à $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ avec des traces de CO_2 et de NH_3 .

On en déduit qu'il s'est dégagé 1 CO_2 pour 2 NH_3 qui se sont combinés suivant (I.1).

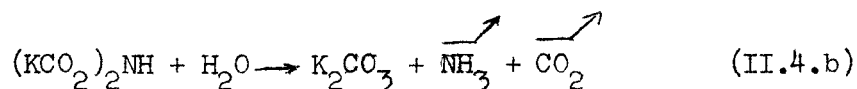
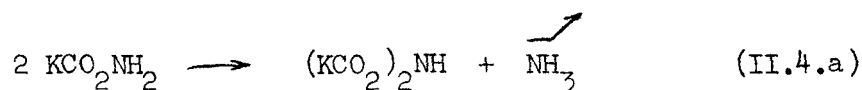
L'hydrolyse, favorisée par élévation de température est représentée par :



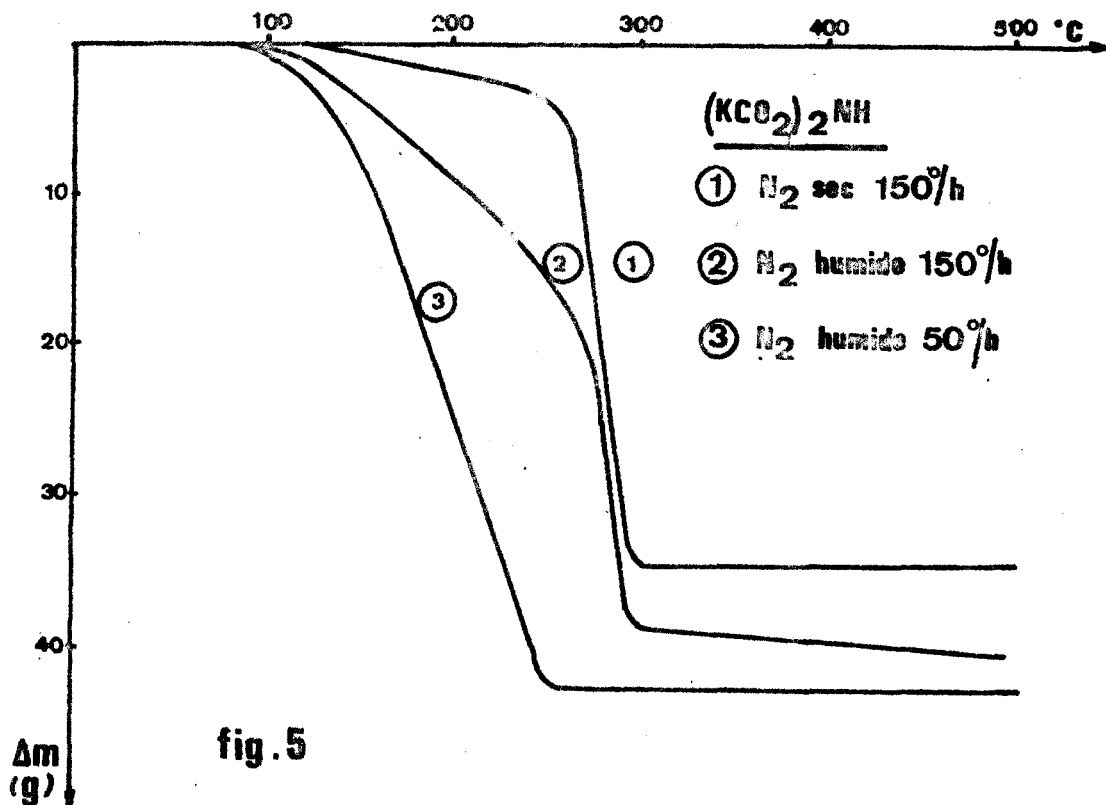
équation déjà bien connue pour le sel de sodium, ainsi que l'on peut en juger par les nombreuses références citées par JANDER (E). Nous pouvons remarquer également qu'à cette réaction correspond une perte de 30 g par mole d'amidocarbonate, compte tenu de la fixation d'eau.

Restait un problème à résoudre : l'influence de l'eau se fait-elle préférentiellement sur l'amidocarbonate ou sur l'imidodicarbonate ?

En effet, on peut supposer que l'équation (II.3) se fait en deux temps, d'abord la formation de l'imidodicarbonate, puis son hydrolyse :



Les courbes thermogravimétriques de l'imidodicarbonate faites sous 16 mm de pression partielle d'eau montrent une perte beaucoup plus forte que celle que donnerait (II.2.b) : soit 35 g/mole, (40,5g/mole à $150^{\circ}/\text{h}$ et 43 g/mole à $50^{\circ}/\text{h}$) (fig.5). Cette dernière valeur concordant avec (II.4.b).



L'hydrolyse à chaud peut donc porter sur l'amidocarbonate, l'imidodicarbonate ou les deux simultanément.

4°) Décomposition sous atmosphère de CO_2

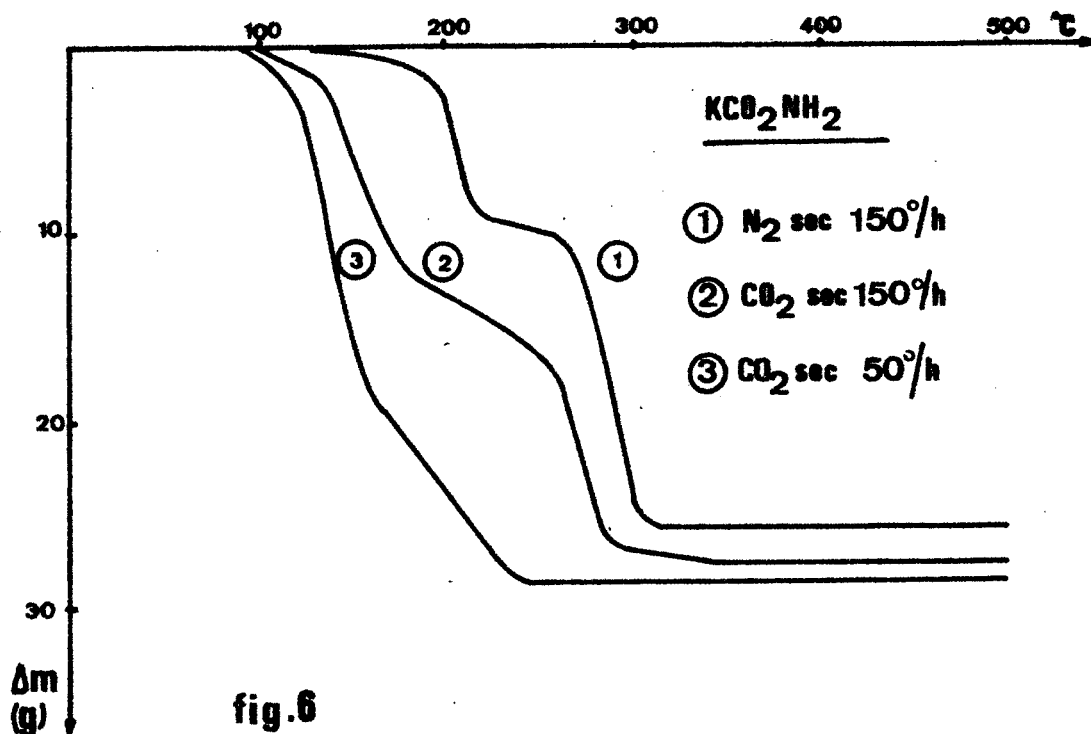
Nous avons également étudié l'influence d'une atmosphère d'anhydride carbonique sec sur la décomposition thermique de l'amidocarbonate de potassium.

Cette étude nous a permis de faire les remarques suivantes:
Pour une vitesse de chauffe de 150°/h le passage par l'imidodicarbonate semble se faire de manière moins nette que sous atmosphère d'azote sec ;

on remarque seulement la présence de deux changements de pente vers 175 et 245°C, la perte totale est supérieure à celle que donnerait l'équation (II.2) (fig.6).

D'autre part, le début de décomposition se situe vers 95°C au lieu de 150°C.

Avec un programme de chauffe plus lent, le palier de l'imidodicarbonate disparaît complètement et le résidu ne contient plus que du carbonate.



Par contre une étude faite sur plaque frittée en isotherme vers 240°C, nous montre que l'on obtient toujours un mélange de carbonate et de cyanate ; les gaz piégés donnent un solide : $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$.

Ces résultats rappellent en partie ceux obtenus lors de la thermolyse sous atmosphère de vapeur d'eau. Si dans ce dernier cas, nous avons pu donner une interprétation sûre des phénomènes, il ne nous a pas encore été possible de préciser le mécanisme de réaction de CO_2 . Nous nous proposons de reprendre la question ultérieurement.

C) - Thermolyse de l'amidocarbonate de baryum -

Sous atmosphère d'azote sec, la courbe thermogravimétrique du sel de baryum faite avec une vitesse de chauffe de $150^\circ/\text{h}$ présente une perte unique qui correspond toujours à l'équation (II.2) (Fig.2 et 7).

Bien que la thermolyse s'effectue apparemment en une seule étape, on peut se demander par analogie, si l'on n'a pas formation transitoire d'imidodicarbonate de baryum.

Nous avons donc préparé ce composé par double décomposition entre BaCl_2 et l'imidodicarbonate de potassium dans l'eau glacée, suivant les indications d'ABE et TAKAHASHI (59a). Soumis à la thermolyse, il se décompose à une température à peine supérieure à celle de l'amidocarbonate de baryum (Fig.7) et laisse un résidu qui a exactement le spectre I.R. caractéristique du mélange carbonate-cyanate (tableau 10).

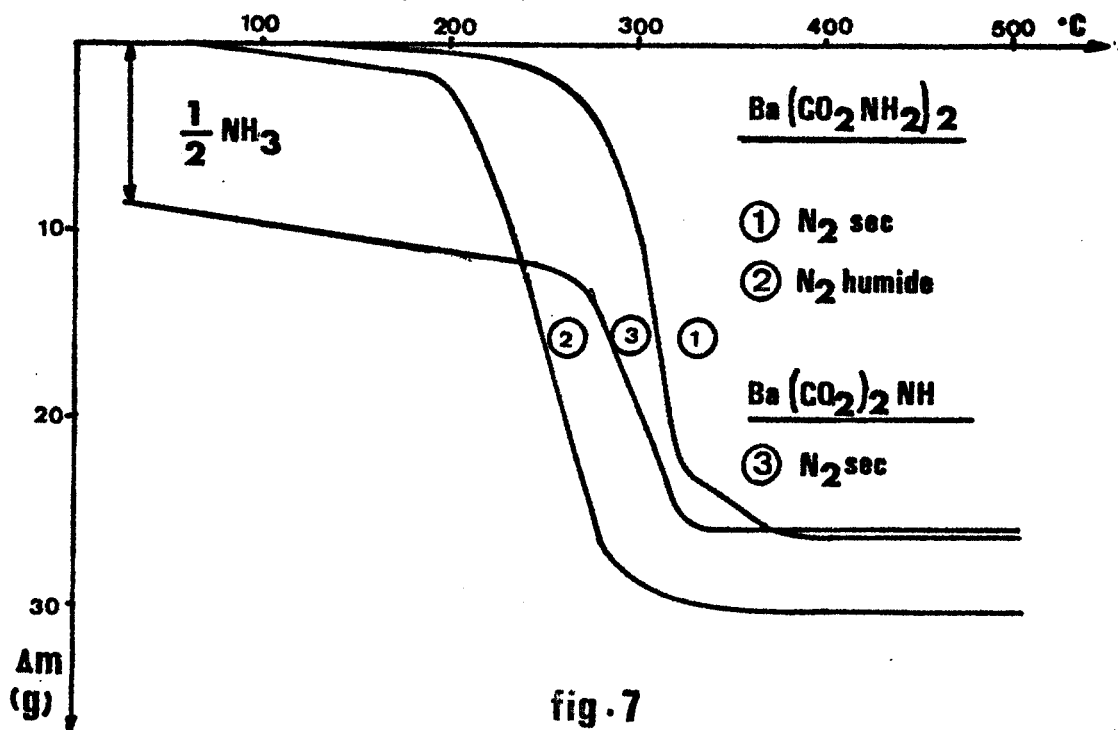


fig. 7

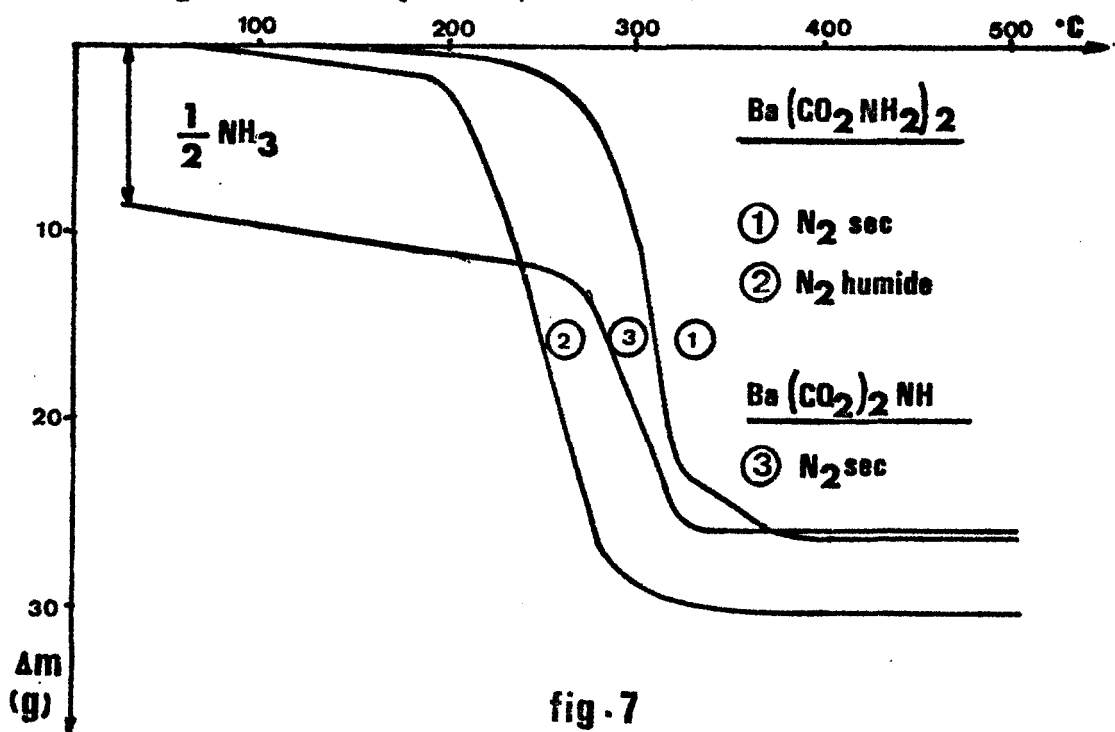
Ces résultats rappellent en partie ceux obtenus lors de la thermolyse sous atmosphère de vapeur d'eau. Si dans ce dernier cas, nous avons pu donner une interprétation sûre des phénomènes, il ne nous a pas encore été possible de préciser le mécanisme de réaction de CO_2 . Nous nous proposons de reprendre la question ultérieurement.

C) - Thermolyse de l'amidocarbonate de baryum -

Sous atmosphère d'azote sec, la courbe thermogravimétrique du sel de baryum faite avec une vitesse de chauffe de $150^\circ/\text{h}$ présente une perte unique qui correspond toujours à l'équation (II.2) (Fig.2 et 7).

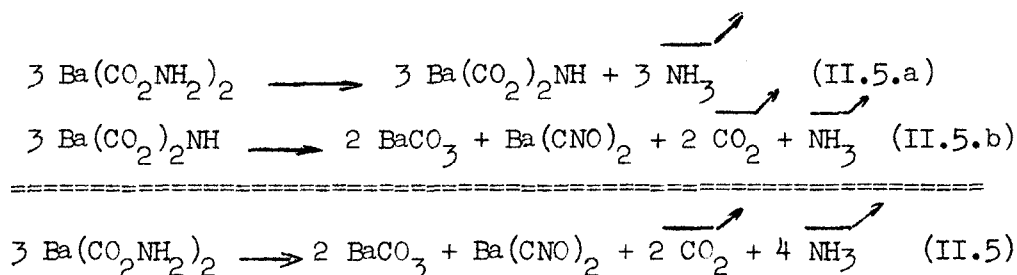
Bien que la thermolyse s'effectue apparemment en une seule étape, on peut se demander par analogie, si l'on n'a pas formation transitoire d'imidodicarbonate de baryum.

Nous avons donc préparé ce composé par double décomposition entre BaCl_2 et l'imidodicarbonate de potassium dans l'eau glacée, suivant les indications d'ABE et TAKAHASHI (59a). Soumis à la thermolyse, il se décompose à une température à peine supérieure à celle de l'amidocarbonate de baryum (Fig.7) et laisse un résidu qui a exactement le spectre I.R. caractéristique du mélange carbonate-cyanate (tableau 10).



Nous avons alors porté vers 260°C pendant une dizaine d'heures l'amidocarbonate de baryum déposé dans un réacteur étanche sous balayage d'He sec de manière à provoquer une décomposition incomplète.

Par spectroscopie I.R. (notamment dans la zone 3200-3300 cm⁻¹), on détecte dans le solide résiduel les raies caractéristiques de l'imidodicarbonat. Donc (II.5) se fait comme (II.2) en deux étapes :

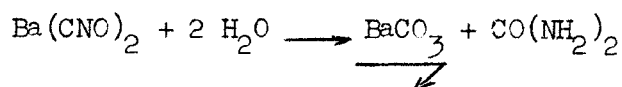


Les phases volatiles piégées dans l'azote liquide donnent un solide : $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ($\text{CO}_2 + 2 \text{ NH}_3$) et un gaz qui n'est autre que l'ammoniac avec des traces de CO_2 . La présence d'un excès de NH_3 montre que la réaction (II.5.b) n'est pas complètement terminée, contrairement à (II.5.a).

Par contre par thermolyse à 300°C, la phase volatile donne un solide, qui est toujours de l'amidocarbonate d'ammonium, et des traces d'ammoniac ; tous les gaz ont réagi ce qui implique un rapport $\text{CO}_2/\text{NH}_3 = 1/2$ en accord avec l'équation (II.5).

Dans ce dernier cas, le solide résiduel devrait être un mélange de carbonate et de cyanate de baryum dans le rapport 2/1.

Malheureusement l'analyse ne permet pas de déterminer la valeur de ce rapport. En effet d'après O et I.MASSON (10a.) le cyanate de baryum donne lieu à une hydrolyse partielle selon :



Nous avons vérifié cette hydrolyse avec du cyanate de baryum préparé selon les indications de (F). On peut donc au mieux déterminer

une quantité minimum de cyanate et maximum de carbonate en dosant Ba soluble et insoluble. Cependant on peut voir dans le tableau d'analyses ci-dessous que l'excès de BaCO_3 par rapport à la théorie, correspond au défaut de Ba(CNO)_2 si l'on situe les erreurs de dosage au voisinage de 1%.

Prise d'essai (mg)	BaCO_3 (10^{-3} moles)	Ba(CNO)_2 (10^{-3} moles)	Ba total (10^{-3} moles)
A ₁ 338,4	théorique 1,099	0,549	1,648
	trouvée 1,247	0,382	1,629
	écart +0,148	-0,167	% 98,8
A ₂ 332,6	théorique 1,080	0,540	1,620
	trouvée 1,232	0,367	1,599
	écart +0,152	-0,173	% 98,7
B 192,6	théorique 0,625	0,312	0,937
	trouvée		0,938
			% 100,1

N.B. A₁ et A₂ : produit résiduel de fin de thermolyse de $\text{Ba(CO}_2\text{NH}_2)_2$

B : produit obtenu par chauffage à 300°C de $\text{Ba(CO}_2\text{NH}_2)_2$ sur plaque frittée.

Enfin, nous avons vérifié par spectroscopie I.R. la présence unique de cyanate et de carbonate dans divers résidus de fin de thermolyse (tableau 10)

Nous avons aussi remarqué que la vapeur d'eau produit les mêmes effets que dans le cas du sel de potassium : abaissement des températures remarquables, formation exclusive de carbonate, perte de 30 g par ion g. de CO_2NH_2^- (Fig.7). L'interprétation est la même que précédemment.

Tableau 10

-. Spectres I.R.(en cm^{-1}). -
.....

A	B	C	Carbonate	Cyanate
3470	3470	3465		3468
3440	3440	3438		3438
3375	3376	3370		3372
3350	3350	3350		3350
2540	2540	2538		2540
2502	2500	2500		2500
2447	2447	2444	2448	
2230	2230	2227		2224
2200	2202	2202		2200
2160	2160	2157		2158
2120	2120	2117		2120
1745	1746	1745	1745	
1320	1321	1320		1320
1298	1298	1298		1298
1227	1227	1226		1227
1210	1210	1210		1210
1060	1060	1059	1060	
858	857	858	857	
838	839	838	840	
694	693	693	693	
641	641	641		640
623	622	623		623

A : produit résiduel de fin de thermolyse à $150^\circ/\text{h}$ de $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2$.

B : produit obtenu par chauffage sur plaque frittée à 300°C de $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2$.

C : produit résiduel de fin de thermolyse à $150^\circ/\text{h}$ de $\text{Ba}(\text{CO}_2)_2\text{NH}$.



Chapitre 3

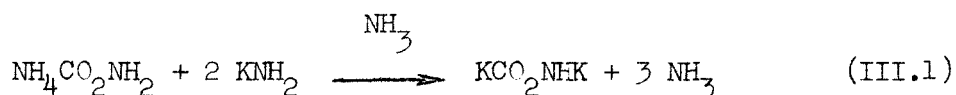
*Caractère acide des amidocarbonates:
sels dipotassique et tripotassique*

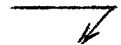
—

A) - Préparation et analyse des sels dipotassique et tripotassique -

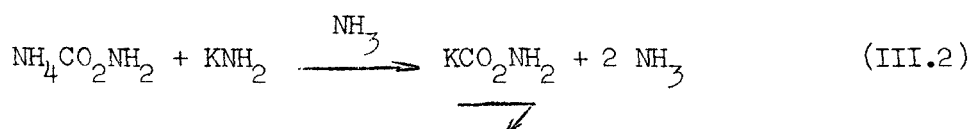
1°) Généralités

Alors qu'il existe de nombreuses méthodes de préparation de l'amidocarbonate de potassium KCO_2NH_2 , une seule référence bibliographique concerne le sel dipotassique KCO_2NHK , c'est-à-dire la substitution d'un hydrogène du groupement amide. Elle est due à J.S.BLAIR (26a). Ce dernier signale en effet la réaction :



se faisant probablement en deux étapes. 

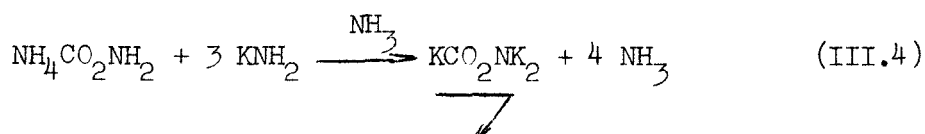
- Neutralisation de l'acidité forte :



- Neutralisation d'une acidité faible :



Aussi peut-on penser à priori que le sel tripotassique KCO_2NK_2 est susceptible d'exister ; en effet d'autres amides d'acides minéraux ont deux hydrogènes acides, en particulier la nitramide (cf. HgNNO_2) et l'amidure de perchlore (59c). Mais ce terme ultime ne peut évidemment être atteint qu'avec une base très forte. Le principe de la manipulation revient donc à faire réagir l'amidure de potassium dissous dans l'ammoniac sur l'amidocarbonate d'ammonium pour avoir :



2°) Préparation de KCO_2NHK

Dans un premier temps, nous avons cherché à simplifier la méthode préconisée par BLAIR en raison des inconvénients qu'elle présente. En effet, à cause de la très faible solubilité de l'amidocarbonate d'ammonium dans l'ammoniac ($\sim 1,5$ g/l), BLAIR est obligé de faire réagir la solution d'amidure sur une suspension d'amidocarbonate. De ce fait, la réaction entre solide et solution dure plusieurs jours. Malgré cela le produit formé est encore souillé par un peu de sel d'ammonium.

Pour pallier à cet inconvénient, BLAIR propose d'utiliser une solution obtenue par extractions répétées du solide par le solvant ; dans ce cas il reste un peu d'amidure résiduel dans le sel dipotassique. Outre la faible pureté du sel dipotassique, ces deux variantes ne permettent d'en obtenir que de très petites quantités (de l'ordre de 300 à 800 mg).

Pour toutes ces raisons, il nous a semblé plus commode de préparer l'amidocarbonate dipotassique par action directe de l'anhydride carbonique gazeux sur une solution d'amidure dissous dans l'ammoniac.

Pour cela nous avons utilisé l'appareil représenté par la figure 8. Il comporte en particulier deux réacteurs à pastille frittée A et F dont le fond plat permet une agitation magnétique durant la manipulation. On introduit du potassium en quantité connue dans le réacteur supérieur F en présence d'un peu de fer en poudre. Puis on envoie par I un courant d'ammoniac desséché, le réfrigérant R' étant maintenu vers -50°C . Durant cette première opération, il est nécessaire que le robinet H soit fermé alors que G et J restent ouverts. On condense environ 100 cm^3 d'ammoniac sur le potassium, la solution est maintenue au-dessus de la pastille frittée de F par une surpression d'azote sec exercée par B et D.

La solution se décolore progressivement pour prendre une teinte jaune plus ou moins pâle selon la concentration de l'amidure formé.

On amène alors la solution par filtration de F en A. Pour cela on ferme les robinets G et J et on ouvre H tout en maintenant la surpression d'azote venant de B. Puis on condense de nouveau l'ammoniac par l'intermédiaire du réfrigérant R pour que le volume obtenu dans le réacteur A soit suffisant (la tubulure D doit être largement immergée).

A ce moment on introduit par D, CO_2 dilué en quantité calculée en prenant les mêmes précautions que lors de la préparation des amidocarbonates monométalliques (cf. page 7).

Nous avons noté au cours des différentes manipulations pendant le passage de l'anhydride carbonique un changement de couleur du précipité obtenu. De brun verdâtre au début, il devient gris blanchâtre à la fin de la réaction.

Quand tout le gaz a été introduit, on filtre par dépression sous la pastille frittée et la solution ammoniacale est recueillie dans le ballon E. Enfin on lave plusieurs fois le précipité à l'ammoniac liquide puis le solide obtenu est séché sous pression réduite.

Les différents échantillons préparés de sel dipotassique se présentent comme une poudre gris blanchâtre assez hygroscopique.

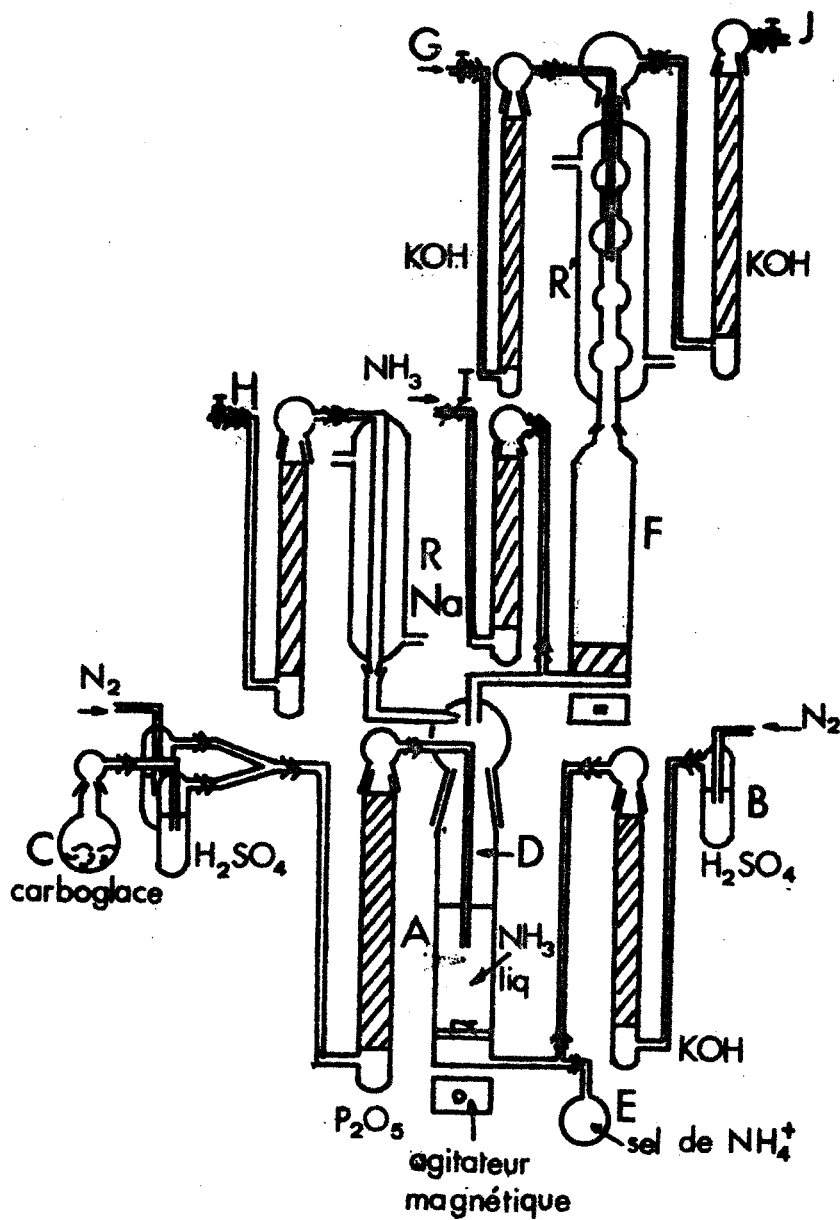


FIG.8

3°) Préparation de KCO_2NK_2

Nous avons essayé de synthétiser ce composé inconnu à ce jour suivant le même principe et avec le même appareillage que précédemment, mais en utilisant 1 mole de CO_2 pour environ 5 moles de KNH_2 . Cet excès

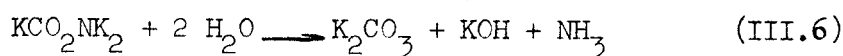
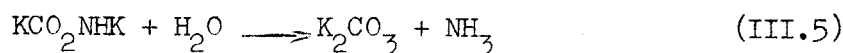
d'amidure par rapport aux quantités stoechiométriques de l'équation (III.4) doit, puisque la dernière acidité est très faible, maintenir le pNH_4^+ très élevé quel que soit le degré d'avancement de la réaction.

Après filtration de l'excès d'amidure, le solide est lavé rapidement deux fois avec très peu d'ammoniac.

/4°) Méthodes analytiques /

Comme dans le cas des amidocarbonates monométalliques, il n'existe pas de méthodes analytiques permettant d'accéder aux ions $\text{CO}_2\text{NH}^{2-}$ et CO_2N^{3-} .

Dans l'eau, les amidocarbonates dipotassique et tripotassique se décomposent suivant :



Ces réactions se déduisent de (I.5) et (I.6).

L'analyse a été faite de la façon suivante :

- . Potassium : par absorption atomique.
- . Carbone : par potentiométrie en prenant les mêmes précautions que dans le cas des amidocarbonates monométalliques (cf. p.9).
- . Azote : nous n'avons pu le déterminer avec précision par potentiométrie dans l'acide acétique anhydre. En effet la dissolution des solides dans le solvant donne lieu à une réaction exothermique très violente avec perte d'azote de sorte que les résultats obtenus sont en général par défaut ($\sim 90 \%$).

/5°) Résultats /

a) Amidocarbonate bipotassique :

Pour différents échantillons nous donnons la valeur expérimentale du rapport potassium sur carbone ce qui permet de déduire la composition du solide obtenu :

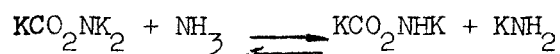
$\frac{K}{C}$	Composition molaire (en %)		Composition pondérale (en %)	
	KCO_2NHK	KCO_2NH_2	KCO_2NHK	KCO_2NH_2
1,95	95	5	96,3	3,7
1,96	96	4	97,1	2,9
1,95	95	5	96,3	3,7
1,957	95,3	4,7	96,6	3,4

On peut s'étonner de ne pas aboutir à un produit à 100 %, mais la quantité exacte d'amidure de potassium entrant en jeu est très difficile à évaluer ; en effet, le degré de pureté du potassium utilisé (qualité pure du commerce) n'est pas connu avec une grande précision ; de plus et surtout, la filtration de la solution d'amidure ne se fait pas sans quelques pertes dues à l'évaporation des premières gouttes sur les parois comprises entre les deux réacteurs A et F qui échappent à la réfrigération.

De ce fait, la quantité de CO_2 nécessaire à la réaction (III.1) ne peut être déterminée rigoureusement ; la présence dans le solide obtenu d'un peu d'amidocarbonate monopotassique (de 3 à 4 %) peut alors se justifier par une réaction entre l'amidocarbonate dipotassique formé et le sel d'ammonium présent en excès (cf. pages 46 et 47).

b) Amidocarbonate tripotassique :

L'analyse donne ici un rapport K/C égal à 2,64. Ceci correspond à un mélange dont la composition pondérale est de 70 % de KCO_2NK_2 et 30 % de KCO_2NHK . Ce résultat qui peut à priori paraître surprenant s'explique facilement. Dans un premier temps il y a formation d'amidocarbonate tripotassique selon la réaction (III.4), le milieu réactionnel restant très basique puisque nous sommes en présence d'un excès d'amidure puis après filtration de cette solution, le solvant pur utilisé pour un lavage rapide de KCO_2NK_2 réagit partiellement avec celui-ci pour former un peu d'amidocarbonate dipotassique selon la réaction :



Le sel tripotassique est base forte dans NH_3 liquide. Une étude ultérieure (cf. pages 50 et 51) confirmera ce résultat.

Bien sûr la valeur analytique du rapport K/C ne permet pas de distinguer le sel tripotassique d'un mélange équimoléculaire de sel dipotassique et d'amidure. Mais ayant obtenu une quantité de carbone supérieure à la valeur théorique que donnerait KCO_2NH_2 pur, nous montre bien la présence du mélange $\text{KCO}_2\text{NK}_2 + \text{KCO}_2\text{NHK}$ (selon l'hypothèse précédente cette quantité devrait être inférieure). De plus le rapport N/C est voisin de 0,9 et tous les essais pour mettre en évidence KNH_2 dans le solide sont restés infructueux.

Enfin l'étude des diagrammes de poudre R.X. et des courbes de décomposition thermique montre que l'on a un composé différent à la fois de KCO_2NHK et de KCO_2NH_2 .

B) - Réactions de neutralisation du polyacide $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ -
=====

L'ensemble des réactions conduisant de l'amidocarbonate d'ammonium au sel tripotassique (cf. III.2, III.1 et III.4) peut être considéré comme la neutralisation successive de trois acidités dont l'une semble nettement plus forte que les deux autres qui doivent cependant être assez différentes entre elles ; la dernière étant très faible.

On peut imaginer que sur l'échelle des pK, on a trois couples acide-base :

$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2/\text{CO}_2\text{NH}_2^-$ auquel correspond pK_{A_1} ;

$\text{CO}_2\text{NH}_2^-/\text{CO}_2\text{NH}^{2-}$ avec pK_{A_2}

et $\text{CO}_2\text{NH}^{2-}/\text{CO}_2\text{N}^{3-}$ avec pK_{A_3} .

CO_2NH_2^- et $\text{CO}_2\text{NH}^{2-}$ étant amphotères.

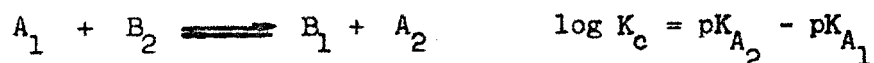
Une étude électrochimique doit permettre de déterminer les pK correspondants.

Nous avons tenté quelques mesures de conductivité d'une part, potentiométriques d'autre part. En raison d'ennuis techniques de mesures (électrodes) et de considérables difficultés de manipulation (basse température, KNH_2) les quelques résultats disponibles ont été inexploitable.

Aussi avons nous examiné cette question sous un angle plus qualitatif.

Une méthode qualitative pour comparer les pK_A des différentes acidités consiste à faire réagir l'acide du couple dont le pK_A est supposé le plus faible sur la base du couple correspondant au pK le plus élevé.

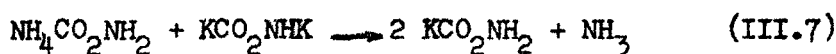
Si la réaction est quantitative on peut estimer que la différence $\text{pK}_{A_2} - \text{pK}_{A_1}$ correspond à plusieurs unités puisque pour :



Nous avons ainsi fait réagir les couples deux à deux.

1°) Couples $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2/\text{CO}_2\text{NH}_2^-$ et $\text{CO}_2\text{NH}_2^-/\text{CO}_2\text{NH}^{2-}$: réaction entre l'amidocarbonate d'ammonium et le sel dipotassique -

Nous avons utilisé l'appareil représenté par la figure 9. Dans un erlenmeyer A se trouve l'amidocarbonate dipotassique et le sel d'ammonium pesés selon les proportions stoechiométriques de l'équation :



c'est-à-dire pour 1,37 g de KCO_2NHK (10^{-2} mole) 0,78 g de $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ (10^{-2} moles). On condense ensuite par l'intermédiaire de R environ 100 cm^3 d'ammoniac. On laisse la réaction se faire sous forte agitation pendant environ une dizaine d'heures, KCO_2NHK étant très peu soluble, puis on laisse évaporer doucement le solvant afin d'obtenir un produit mieux cristallisé.

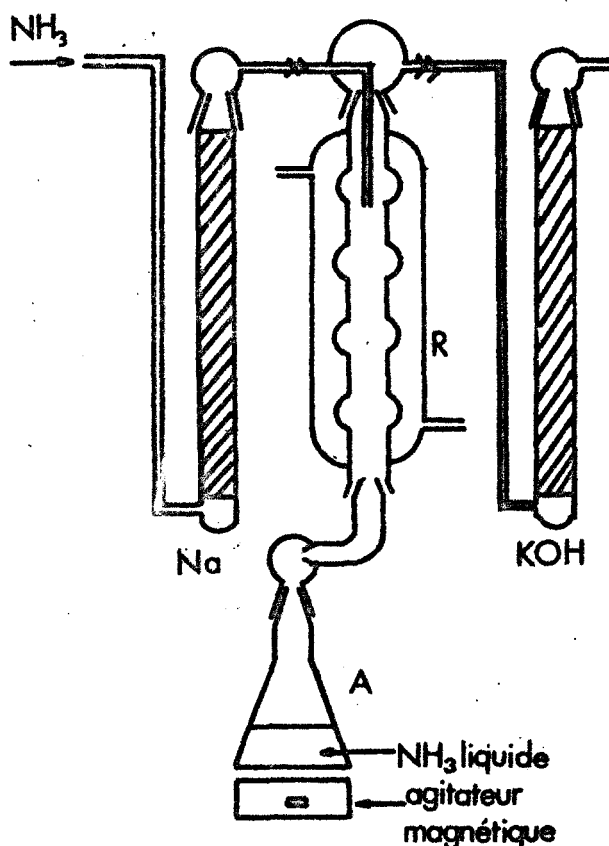


FIG.9

Les rapports analytiques $K/C = 1,025$; $C/N = 1,04$ indiquent bien la formation d'amidocarbonate de potassium. Ce résultat est confirmé par le spectre de diffraction X (tableau 11). Enfin la constance rigoureuse de masse du thermogramme jusque vers 150° montre l'absence totale de sel d'ammonium. La réaction III.7 est donc quantitative.

Tableau 11

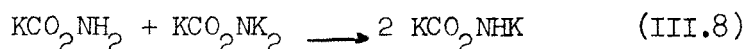
KCO_2NH_2	X
d	d
7,40	7,43
3,69	3,69
	3,68
3,48	-
3,28	3,26
3,20	3,21
3,12	3,12
2,99	3,00
2,94	2,95
2,69	2,70
2,45	2,45
2,26	2,26
2,24	2,25
2,08	2,08
1,98	1,98
1,96	1,97
1,90	1,90
	1,89
1,74	1,74
1,60	1,60
1,42	1,42
1,38	1,38

X : produit obtenu par la réaction $KCO_2NHK + NH_4CO_2NH_2$

2°) Couple $CO_2NH_2^-/CO_2NH^{2-}$ et CO_2NH^{2-}/CO_2N^{3-} : réaction entre l'amido-carbonate monopotassique et le sel tripotassique -

L'appareil utilisé est toujours celui décrit par la figure 9. La très faible solubilité des deux antagonistes oblige à prolonger le temps de réaction jusqu'à 3 à 4 jours, contrairement au cas précédent où seule la base était peu soluble.

Nous avons mélangé selon les proportions stoechiométriques de l'équation :

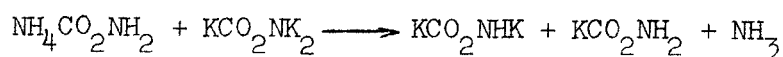


1 g d'amidocarbonate tripotassique à 0,565 g d'amidocarbonate monopotassique. Mais KCO_2NK_2 est souillé de l'acide correspondant KCO_2NHK et par conséquent KCO_2NH_2 se trouve en excès. Compte tenu de la pureté de l'échantillon de sel tripotassique, le résidu devrait donner avec une réaction totale, un rapport K/C = 1,855. Le dosage donne comme valeur 1,865 conforme à cette prévision. La réaction semble là encore être quantitative. Le cliché de poudre X est celui du mélange ; KCO_2NK_2 en est absent.

3°) Couples $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2/\text{CO}_2\text{NH}_2^-$ et $\text{CO}_2\text{NH}_2^-/\text{CO}_2\text{N}^{3-}$: réaction entre l'amidocarbonate d'ammonium et le sel tripotassique -

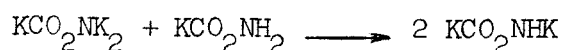
L'appareil utilisé et le mode opératoire suivi sont les mêmes qu'au 1er paragraphe. D'après ce qui précède, le résultat obtenu dépendra des proportions des deux composés.

En effet considérant la réaction :

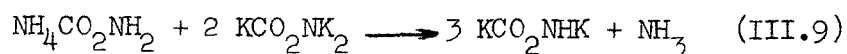


deux cas sont à envisager :

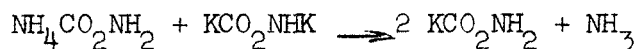
. Si KCO_2NK_2 est en excès, il réagit suivant (III.8) :



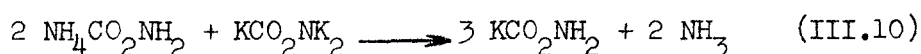
de sorte que :



. Avec un excès de l'acide $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ on obtient d'après (III.7) :



de sorte que :



. Dans le premier cas, nous avons utilisé selon les proportions de (III.9) : 2 g d'amidocarbonate tripotassique et 0,445 g de sel d'ammonium. Si l'on tient compte là encore du degré de pureté du sel tripotassique, le rapport théorique K/C vaut 1,81. L'analyse qui donne comme valeur 1,80 et le cliché de poudre X montrent qu'il s'agit d'un mélange de KCO_2NHK et KCO_2NH_2 .

. Dans le deuxième cas, les proportions des composés vérifient (III.10), c'est-à-dire : 1 g d'amidocarbonate tripotassique pour 0,89 g de sel d'ammonium.

Pour la même raison que ci-dessus, on trouve dans le résidu un excès de $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$. Comme il est facile de l'éliminer par chauffage à 60° , nous avons pu vérifier que l'excès correspondait à la quantité calculée, et que après sublimation, le solide restant correspondait à KCO_2NH_2 (K/C = 1,04 ; C/N = 1,05)

La courbe thermogravimétrique ainsi que le spectre de diffraction X (tableau 12) permettent de formuler la même conclusion.

Donc là aussi, et c'est une conséquence du deuxième paragraphe, on obtient des réactions quantitatives.

Les valeurs des pK sont donc assez éloignées les unes des autres.



Tableau 12

KCO_2NH_2	X
d	d
7,40	7,43
3,69	3,69
3,48	-
3,28	3,31
3,20	3,21
3,12	3,13
2,99	3,00
2,94	2,94
2,69	2,70
2,45	2,45
2,26	2,26
2,24	2,25
2,08	2,08
1,98	1,99
1,96	1,97
1,90	1,89
1,74	1,74
1,60	1,60
1,42	1,43
1,38	-

X : produit obtenu par la réaction $\text{KCO}_2\text{NK}_2 + 2 \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$

4°) Estimation qualitative du pK de $\text{CO}_2\text{NH}^{2-}/\text{CO}_2\text{N}^{3-}$

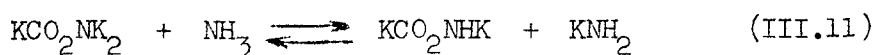
La présence de l'impureté (sel dipotassique) du sel tripotassique laisse entendre que le pK du couple correspondant est très élevé et sans doute proche de la valeur de pK_i. Si pK_i désigne le produit ionique de l'ammoniac.

Cette hypothèse est vérifiée par l'essai suivant :

. On condense environ 25 cm³ d'ammoniac sur le solide puis on le laisse sous forte agitation pendant environ 1 heure. Après avoir filtré la solution ainsi obtenue, on recommence la même opération 5 à 6 fois.

L'analyse du résidu donne un rapport K/C égal à 2,03, ce qui est en accord avec l'obtention du sel dipotassique ; la courbe thermogravimétrique et le cliché de poudre X confirment ce résultat.

De plus, après évaporation du solvant de la solution obtenue, on remarque la présence d'un solide blanc qui jaunit très rapidement à l'air et qui détone violemment au contact d'une trace d'eau ; ce sont là des caractéristiques de l'amidure de potassium. On a donc :



La réaction, équilibrée, montre qu'il faut réaliser des milieux de pNH_4^+ très élevés pour neutraliser la dernière acidité. Il est donc impossible d'obtenir le sel tripotassique pur, par contre l'essai ci-dessus suggère une voie d'accès au sel dipotassique pur.

C) - Etude de la décomposition thermique de KCO_2NHK - =====

Contrairement au cas de l'amidocarbonate de potassium, on ne relève dans la bibliographie aucune référence concernant une telle étude . Il nous a donc semblé alors intéressant de l'entreprendre ; mais elle est complexe et les résultats acquis à ce jour ne sont encore que fragmentaires.

En effet les nombreux thermogrammes obtenus pour un programme de chauffe de $150^\circ/\text{h}$ donnent des résultats non reproductibles aussi bien en ce qui concerne la perte de masse que l'allure générale des courbes.

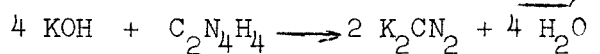
Les essais ont été faits sous pression réduite ou sous pression atmosphérique à 240°C . La phase vapeur préalablement condensée à -196°C est analysée. On y décèle de l'ammoniac et de l'eau.

Dans le résidu on met en évidence dans tous les cas du carbonate, du cyanate et semble-t-il de la potasse. Le bilan matière, le bilan acidité, l'hygroscopicité du résidu et la température de fusion sont en accord avec une telle hypothèse.

Nous avons pu vérifier aussi l'absence de cyanure, d'amidure et de cyanamide bipotassique^{*}.

Tels sont les seuls éléments sûrs dont nous disposons actuellement. Ils ne permettent pas encore de préciser le mécanisme de décomposition de l'amidocarbonate dipotassique. Et surtout ils ne reflètent pas les très nombreux essais qui ont été faits à ce jour et qui nous laissent espérer cependant dans un avenir assez proche la clarification de cette question.

* L'échantillon de référence a été préparé d'après les indications de SHUSHUNOV et PAVLOV (55a) selon la réaction :



Résumé et Conclusions

Le présent travail est une contribution à l'étude des amidocarbonates en nous limitant pour l'instant aux sels alcalins et alcalino-terreux.

Partant de méthodes connues de préparation, nous nous sommes attachés tout d'abord à les améliorer de façon à pouvoir en préparer des quantités importantes en une seule manipulation et à obtenir des produits exempts d'eau; cette dernière étant susceptible de modifier considérablement le comportement des amidocarbonates.

Ayant ainsi préparé les sels d'ammonium, de potassium, de baryum, de calcium et pour la première fois celui de cadmium, nous en donnons les spectres de diffraction X inconnus, ainsi que les principales caractéristiques des spectres I.R.

La dégradation thermique de ces composés, en particulier ceux de potassium et de baryum a retenu plus particulièrement notre attention.

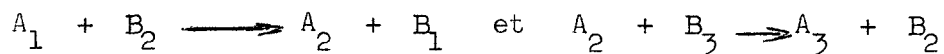
La conclusion générale est que la décomposition se fait en deux stades : passage par l'imidodicarbonate avec libération d'ammoniac, ce qui les rapproche d'un autre amide : l'amidosulfate, puis décomposition de l'imidodicarbonate en un mélange équianionique de carbonate et de cyanate avec libération de CO_2 et NH_3 dans le rapport 1/2.

L'analyse thermogravimétrique distingue nettement deux domaines de stabilité pour l'amidocarbonate et l'imidodicarbonate de potassium, alors que les deux domaines se recouvrent pour le sel de baryum, ce qui fait apparaître une perte unique en régime dynamique.

L'intervention de la vapeur d'eau perturbe les réactions en ce sens que l'hydrolyse de l'amidocarbonate et de l'imidodicarbonate conduit au carbonate seul avec dégagement de CO_2 et NH_3 toujours dans les mêmes proportions. Cette hydrolyse parasite explique la conclusion erronée qui apparaît dans la bibliographie et selon laquelle le résultat de thermolyse dépendrait du régime de chauffe.

L'amidocarbonate d'ammonium étant légèrement soluble dans l'ammoniac, on peut par action de la base forte NH_2^- , non seulement neutraliser la première acidité, celle due à l'ion NH_4^+ , mais aussi substituer les deux hydrogènes du groupement NH_2 par un métal, en l'occurrence le potassium. C'est dire que l'ammoniac est un solvant suffisamment basique pour faire apparaître le groupement amide comme un diacide.

En appelant A_1/B_1 le couple $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2/\text{CO}_2\text{NH}_2^-$, A_2/B_2 le couple $\text{CO}_2\text{NH}_2^-/\text{CO}_2\text{NH}^{2-}$, et A_3/B_3 le couple $\text{CO}_2\text{NH}^{2-}/\text{CO}_2\text{N}^{3-}$ on peut montrer que les réactions :

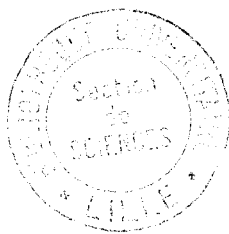


sont quantitatives, ce qui montre qualitativement que les pK_A des trois couples sont distants d'au moins quelques unités de pNH_4^+ .

D'autre part l'ammonolyse facile du sel tripotassique montre que la troisième acidité est extrêmement faible et doit correspondre à un pK voisin du pK_1 de l'ammoniac soit 32,7 .

Cette étude est une première étape. Son développement futur devrait nous conduire malgré de grosses difficultés techniques à des valeurs quantitatives, en particulier des pK_A des différents couples.

Par ailleurs la décomposition thermique de l'amidocarbonate dipotassique dont le mécanisme complexe nous échappe encore pour le moment, nous semble constituer aussi une voie de développement de ce travail.



Bibliographie

La bibliographie est répertoriée de la manière suivante :

- . Ouvrages généraux : une lettre majuscule.
- . Périodiques : un nombre formé des deux derniers chiffres de l'année, suivi d'une lettre.

-ooOoo-

- A - Brauer : Handbook of Preparative inorganic chemistry - Vol.1 - 1963.
- B - Duval : Inorganic thermogravimetric Analysis - 1963 .
- C - G.Charlot : Les méthodes de la chimie analytique - 1966 .
- D - Inorganic syntheses - Vol.2 - 1946 .
- E - G.Jander, H. Spandau , C.C.Addison : Anorganische und Allgemeine Chemie
in flüssigem Ammoniak - 1966.
- F - P.Pascal : Nouveau traité de chimie minérale - t.4, 1958 .

-ooOoo-

- 1834 a) Davy. Edimb. Phil. J. 16, 1834, p.245.
- 1875 a) Drechsel. J.Prakt.Chem. 11, 1875, p.284.
- 1877 a) Drechsel. J.Prakt.Chem. 16(2), 1877, p.180.
- 1879 a) Drechsel. Bull.Soc.Chim.Paris.31, 1879, p.397.
- 1904 a) Bengade. Bull.Soc.Chim.France, 31, 1904, p.565.
- 1910 a) O et I.Masson. Z.Phys.Chem. 70, 1910, p.303.
- 1926 a) J.S.Blair. J.Amer.Chem.Soc. 48, 1926, p.98.
- 1929 a) Société d'Etudes Chimiques Brevet français 1929 n°687129.
pour l'Industrie et
l'Agriculture
- b) I.G.FarbenIndustrie A.G. Brevet anglais 1929, n°329737.
- c) N.Caro et A.R.Granck. Brevet anglais 1929, n°341386.
Brevet anglais 1929, n°341299.
- d) I.G.FarbenIndustrie A.G. Brevet anglais 1929, n°336749.
Brevet français 1929, n°686 649.
- 1930 a) I.G.FarbenIndustrie A.G. Brevet français 1930, n°696374.
- b) L.Birckenbach et K.Huttner. Z.Anorg.Chem.190, 1930, p.26.
- 1932 a) S.Uemura, S.Abe et R.Hara. J.Soc.Chem.Ind.Japan, 35, 1932, p.365.
- 1933 a) The Mathieson Alkali Works. Brevet américain 1933, N°1964723.
Brevet français 1933, n°751609.
- b) The Mathieson Alkali Works. Brevet anglais 1933, n°401554.
et R.B.MacMullin Brevet français 1933, n°751700.
- c) Géo.L.Cunnigham et R.B.MacMullin. Brevet américain 1933, n°1969516.
- d) W.K. Mac Ready. Brevet anglais 1933, n°422908.
- 1934 a) S.Abe et R.Hara. J.Soc.Chem.Ind.Japan. 37, 1934, p.699.

- | | | | |
|------|----|--|---|
| 1935 | a) | N.Caro, A.R.Franck et H.A.Franck. | Brevet américain 1935, N°2002656. |
| | b) | The Mathieson Alkali Works. | Brevet américain 1935, n°2003378. |
| | c) | W.K.Mac Ready. | Brevet anglais 1935, n°437453. |
| 1937 | a) | B.B.Vasil'ev, YA.E.Seferovich.
et V.M.Fridman | J.Chem.Ind.USSR.14, 1937, p.719. |
| 1940 | a) | T.Kuki et R.Hara. | J.Soc.Chem.Ind.Japan. 43, 1940,
p.118. |
| 1955 | a) | V.A.Shushunov et A.M.Pavlov. | Zhur.Pri klad.Khim. 28, 1955, p.98.
J.Appl.Chem.USSR. 28, 1955 p.87. |
| 1959 | a) | S.Abe et S.Takahashi. | Nippon Kayaku Zasshi, 80,1959, p.98. |
| | b) | F.Pellerin. | Bull.Soc.Chim.France,(2)1959, p.283. |
| | c) | H.C.Mandell, G.Barth, Wehrenalp. | J.Inorg.Nucl.Chem.12,1959, p.90. |
| 1960 | a) | M.Capestan. | Thèse Paris 1959 -
Annales de Chimie 1960, p.207-234. |
| | b) | M.Deloffre . | D.E.S. Lille 1960. |
| 1961 | a) | M.A.Bernard. | Thèse Paris 1958 -
Annales de Chimie 6, 1961,p.81-104. |
| | b) | M.A.Bernard, F.Goulay. | Bull.Soc.Chim.France,(5)1961,p.998. |
| 1963 | a) | C.Canis. | Thèse, Lille 1963. |
| | b) | M.A.Bernard, G.Chauvenet. | Bull.Soc.Chim.France, (5)1963,p.988. |
| 1964 | a) | D.L.Frasco. | J.Chem.Phys.41(7),1964 ,p.2134. |

- | | | | |
|------|----|--------------------------------------|---|
| 1965 | a) | M.A.Bernard, M.M.Borel, G.Chauvenet. | Bull.Soc.Chim.France.(7),1965,
p.2122. |
| | b) | B.Claude. | Rev.Chim.Miné.2(2),1965, p.327. |
| 1968 | a) | M.A.Bernard, M.M.Borel. | Bull.Soc.Chim.France,(6),1968,
p.2362. |

