Un nouveau composé du fer trivalent : l'oxyamidure FeO(NH2)

Paul Hagenmuller, Jean Rouxel, Josik Portier

▶ **To cite this version:**

Paul Hagenmuller, Jean Rouxel, Josik Portier. Un nouveau composé du fer trivalent : l'oxyamidure FeO(NH2). Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 1962, 254, pp.2000-2002. hal-00156324

HAL Id: hal-00156324
https://hal.science/hal-00156324

Submitted on 20 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé du fer trivalent : l'oxyamidure* $FeO(NH_2)$. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller**, **Jean Rouxel** et **Joseph Portier**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure FeOCl donne naissance à 20°C à un oxyamidure $FeO(NH_2)$. Le départ d'eau par thermolyse sous ammoniac et l'action à froid du gaz chlorhydrique met en évidence une liaison O...H que confirme l'étude du spectre infrarouge. Un composé de substitution méthylé $FeONH(CH_3)$ est obtenu par action de la monométhylamine sur FeOCl.

L'oxychlorure ferrique FeOCl a été préparé pour la première fois par Stirneman (1) par action du chlorure ferrique sur l'oxyde Fe_2O_3 en tube scellé à 350°C.

La structure cristalline, de type feuilleté, a été établie par Goldsztaub (2). La formation de lépidocrocite par hydrolyse met en évidence la mobilité de l'ion chlore :

$$FeOCl + H_2O \rightarrow FeO(OH)\gamma + HCl.$$

Ces propriétés rapprochent FeOCl des oxyhalogénures d'aluminium AlOCl AlOBr, AlOI, étudiés au laboratoire (3), (4), (5).

A 20°C et sous pression de 1 atm, l'ammoniac donne avec les oxyhalogénures d'aluminium une réaction de substitution, avec formation d'oxyamidure $AlO(NH_2)$. Dans les mêmes conditions :

$$FeOCl + 2NH_3 \rightarrow FeO(NH_2) + NH_4Cl.$$

Mais la réaction est beaucoup plus lente. Alors qu'elle était totale dans le cas de l'oxychlorure d'aluminium au bout de 30 h, elle exige un délai de trois mois pour FeOCl.

L'oxyamidure $FeO(NH_2)$ s'obtient également par l'action de l'ammoniac liquide sur FeOCl. A 20°C, en tube scellé, la réaction est complète après une semaine environ; $FeO(NH_2)$ est séparé de la phase liquide obtenue à — 33°C sur verre fritté.

$FeO(NH_2)$ se présente sous forme d'un solide de couleur brune, amorphe aux rayons X, insoluble dans l'ammoniac liquide, hygroscopique. Son hydrolyse dans l'eau à 20°C est instantanée.

Sous pression d'ammoniac d'une atmosphère, il se décompose dès 70°C avec libération d'eau et formation de nitrure partiellement hydrolysé :

$$FeO(NH_2) \rightarrow FeN + H_2O,$$
$$2FeN + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2NH_3.$$

A 20°C $FeO(NH_2)$ fixe le gaz chlorhydrique à raison de 4 moles HCl par groupement $FeO(NH_2)$ avec départ d'eau et apparition de chlorure

62003

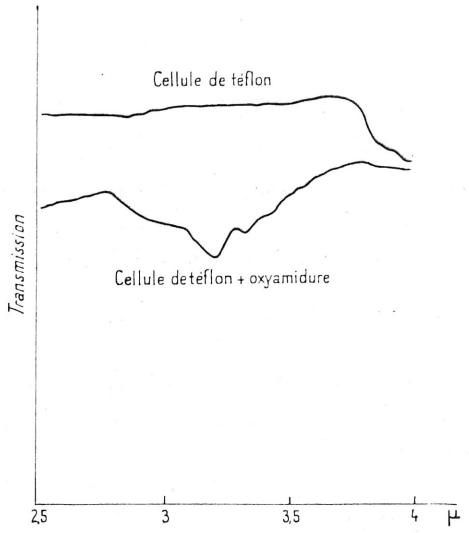
ferrique et de chlorure d'ammonium. Pour une pression HCl de 1 atm la réaction est terminée au bout de quelques heures :

$$FeONH_2 + 4HCl \rightarrow FeCl_3 + NH_4Cl + H_2O$$

Alors que dans le cas de AlO (NH_2), $AlCl_3$ obtenu dans ces conditions était totalement hydrolysé, $FeCl_3$ formé subit une simple hydratation.

La pyrolyse sous ammoniac et l'action du gaz chlorhydrique montrent la tendance très marquée du nouveau composé à libérer de l'eau. Elle laissait prévoir l'existence d'une liaison de type hydrogène entre l'oxygène et l'hydrogène du groupement aminé.

Celle-ci a effectivement été mise en évidence à partir du spectre d'absorption infrarouge. Ce spectre présente, en effet, vers 3 000 cm^{-1} un massif d'absorption complexe attribuable aux vibrations de valence du groupement NH_2, alors qu'en l'absence de liaison hydrogène, on ne devrait observer que deux bandes relativement fines entre 3 200 et 3 400 cm^{-1} (*figure*) ([6]).



Spectromètre Perkin-Elmer 21 — Prisme F_2Ca.
Pastille dans le téflon.

L'action de la monométhylamine sur FeOCl donne un dérivé de substitution méthylé de l'oxyamidure et le chlorure de monométhylammonium :

$$FeOCl + 2\,CH_3NH_2 \rightarrow FeONH(CH_3) + CH_3NH_3Cl.$$

La réaction que nous avons étudiée avec soin n'est complète qu'après 250 jours environ.

Le monométhyloxyamidure de fer obtenu est un solide noirâtre, hygroscopique, amorphe aux rayons X, se décomposant à 60°C sous vide ou sous ammoniac.

La formation d'un composé biméthylé $FeON(CH_3)_2$ semble possible, mais elle est plus lente encore que la précédente.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) E. Stirneman, *Neues jachbruch Mine Beilagebd*, 52, 1925, p. 536.

(2) S. Goldsztaub, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 58, 1935, p. 49-53.

(3) P. Hagenmuller et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1859.

(4) P. Hagenmuller, J. Rouxel et B. Le Neindre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 282.

(5) P. Hagenmuller, J. Rouxel, J. David et Mlle A. Colin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 667.

(6) Ce spectre a été étudié par le laboratoire de Spectroscopie infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.*)

Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*,
t. 254, p. 2000-2002, séance du 12 mars 1962.

GAUTHIER-VILLARS & C^ie^.
55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6^e^),
Éditeur-Imprimeur-Libraire.
161350

Imprimé en France.