

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES.

par

**Pierre BARBIER**

DERIVES DES ACIDES DE LEWIS  
ETUDES CHIMIQUE ET STRUCTURALE  
DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

Soutenue le 9 Octobre 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :

M. J. HEUBEL	Président	
M. P. HAGENMULLER	} Rapporteur	
M. M. DELHAYE		} Rapporteur
M. D. THOMAS		} Rapporteur
M. G. SEQUIER	Examineur	
M. F. BAERT	Examineur	

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie



Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algebre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M <sup>le</sup> DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M <sup>e</sup> EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M <sup>le</sup> KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Algèbre
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M <sup>e</sup> N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
M <sup>le</sup> SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

M.	THERY Pierre	Electronique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	TREANTON Jean-René	Sociologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILLETTE Michel	Mécanique
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WERNIER Georges	Informatique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre



Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences & Techniques de LILLE, sous la Direction de Monsieur le Professeur HEUBEL. Je tiens à le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner et des encouragements qu'il m'a prodigués.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur HAGENMULLER qui m'a fait l'honneur de juger ce mémoire.

Une partie importante du travail a été réalisée en collaboration avec le service de Spectroscopie Raman. Je suis très reconnaissant à Monsieur DELHAYE d'avoir constamment encouragé une fructueuse collaboration entre notre équipe de recherche et celle de Monsieur WALLART.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur THOMAS dont les conseils en matière de cristallographie m'ont été toujours précieux.

Monsieur BAERT, Docteur es-Sciences m'a initié aux déterminations des structures cristallines, et m'a fait profiter de sa compétence. Je l'en remercie vivement.

Monsieur le Professeur SEGUIER a été mon Directeur à l'I.U.T. de BETHUNE durant cinq années, qu'il me soit permis de lui témoigner aujourd'hui ma gratitude.

Que les chercheurs du laboratoire de Chimie Minérale I en particulier G. MAIRESSE et J.D. WIGNACOURT ainsi que A. RUBBENS et F. WALLART du service de Spectroscopie Raman trouvent mention ici du plaisir que j'éprouve à travailler avec eux. Ma reconnaissance va aussi, aux personnes qui, par leur aide technique ont facilité mon travail.

L'impression de ce mémoire a été réalisée par Mademoiselle TALPAERT et le tirage par Monsieur RAVAUX. Je les remercie du soin apporté à leur travail.

A mon Maître, Monsieur J. HEUBEL  
Professeur à l'Université des  
Sciences & Techniques de LILLE.

A la mémoire de ma Mère,

A ma femme,

A mes enfants.



# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE CARACTERES PHYSIQUES ET CHIMIQUES  
-----

## CHAPITRE I.I

### - A SYNTHESE DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

I.I.1 Réactifs utilisés .....	4
I.I.2 Réactions de préparation .....	6
I.I.2.1 Réaction dans l'anhydride sulfureux	
I.I.2.2 Réaction dans le chlorure de thionyle	
I.I.3 Préparation de monocristaux .....	8

### - B CARACTERES PHYSIQUES DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

I.I.4 Stabilité à l'état fondu .....	10
I.I.5 Purification du sel .....	10
I.I.6 Température de fusion .....	11
I.I.7 Densité .....	11
I.I.8 Solubilité dans le chlorure de thionyle ...	12

### - C ESSAI DE SYNTHESE DU CHLOROALUMINATE DE NITRYLE

I.I.9 Action directe de $\text{NO}_2\text{Cl}$ sur $\text{AlCl}_3$ .....	13
I.I.10 Action de $\text{NO}_2\text{Cl}$ sur $\text{AlCl}_3$ en présence de $\text{SO}_2$ ..	16

## CHAPITRE I.II.

### CARACTERES CHIMIQUES DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

I.II.1	Comportement thermique .....	18
I.II.2	Réaction d'échange de cation : action des chlorures alcalins .....	22
I.II.3	Réaction de substitution nucléophile : action de l'acide sulfurique .....	23
I.II.3.1	Action directe	
I.II.3.2	Réaction dans le chlorure de nitrosyle	
I.II.4	Réaction d'échange de cation et de substitution nucléophile .....	28
I.II.4.1	Réaction de $\text{MAlCl}_4 + 4 \text{NaF}$	
I.II.4.2	Réaction de $\text{MAlCl}_4 + 6 \text{NaF}$	
I.II.4.3	Action de l'ammoniac .....	30
I.II.4.3.1	Ammonolyse du chloroaluminate de nitrosyle	
I.II.4.3.2	Ammonolyse du chloroaluminate de sodium	

## CHAPITRE I.III.

### - A CARACTERISATION DU SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM & DE NITROSYLE

I.III.1	Comportement thermique .....	34
I.III.2	Réaction d'échange de cation .....	35
I.III.3	Etude radiocristallographique .....	36
I.III.4	Etude Infrarouge .....	37
I.III.5	Etude Raman .....	39

### - B ESSAI D'INTERPRETATION DES REACTIONS CHIMIQUES de $\text{NOAlCl}_4$ et $\text{AlCl}_4^-$

I.III.6	Réaction de double décomposition .....	42
I.III.6.1	Réaction $\text{NOAlCl}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	
I.III.6.2	Réaction $\text{NaAlCl}_4 + 4 \text{NaF}$	
I.III.6.3	Réaction $\text{NOAlCl}_4 + \text{NaCl}$	
I.III.7	Réaction de coordination .....	44

DEUXIEME PARTIE : STRUCTURE DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE  
-----

CHAPITRE II.I

STRUCTURE DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

II.I.1'	Rappels bibliographiques .....	46
II.I.2	Données cristallographiques et enregistrement des intensités .....	47
II.I.3	Détermination et affinement de la structure .....	48
II.I.4	Description de la structure .....	58
II.I.4.1	Disposition relative des ions	
II.I.4.2	Environnement du cation nitrosyle	
II.I.4.3	Géométrie des ions $\text{NO}^+$ et $\text{AlCl}_4^-$	
II.I.5	Discussion de la structure .....	62
II.I.5.1	Généralités	
II.I.5.2	Distance N - O	
II.I.5.3	Disposition relative du cation $\text{NO}^+$ et des atomes de chlore	

CHAPITRE II.II

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

II.II.1	Rappel des résultats de l'étude antérieure .....	66
II.II.2	Buts de l'étude Raman envisagée .....	67
II.II.3	Données structurales .....	68
II.II.4	Modes internes de vibration .....	69
II.II.4.1	Etude théorique	
II.II.4.2	Etude expérimentale	
II.II.5	Etude des modes externes .....	80
II.II.5.1	Etude théorique	
II.II.5.2	Etude expérimentale	
II.II.6	Conclusions .....	82



CHAPITRE II.III

CONCLUSIONS DE L'ETUDE STRUCTURALE

II.III.1 Ionicité du chloroaluminate de nitrosyle.....	84
II.III.2 Distance azote-oxygène dans l'ion nitrosyle ....	87

TROISIEME PARTIE : CHLOROGALLATE ET CHLOROINDATE DE NITROSYLE

-----

CHAPITRE III.I CHLOROGALLATE DE NITROSYLE

- A SYNTHÈSE ET CARACTÈRES PHYSIQUES

III.I.1 Préparations .....	91
III.I.2 Caractères physiques .....	93
III.I.3 Etude structurale .....	95
III.I.3.1 Radiocristallographie	
III.I.3.2 Spectrométrie Raman	

- B CARACTÈRES CHIMIQUES

III.I.4 Action des chlorures alcalins .....	100
III.I.5 Substitution nucléophile : action de l'acide sulfurique .....	101

- C CARACTÉRISATION DE  $\text{NOGa}(\text{SO}_4)_2$

III.I.6 Comportement thermique .....	103
III.I.7 Etude radiocristallographique .....	103
III.I.8 Réaction avec les chlorures alcalins .....	104

CHAPITRE III.2 CHLOROINDATE DE NITROSYLE

RESUME & CONCLUSIONS .....	108
----------------------------	-----

# INTRODUCTION

Le présent travail est le point de départ d'une étude physico-chimique des halogénométallates du groupe III B ; et plus particulièrement des chloroaluminates, chlorogallates et chloroindates :  $M_I(M_{III}X_3)X$ . Le choix de cette orientation a été guidé par les travaux antérieurs entrepris au laboratoire, portant sur les halogénosulfates  $M_I(SO_3)X$ . Il a donc consisté à remplacer l'acide de Lewis  $SO_3$  par un autre acide :  $MCL_3$  ( $M = Al, Ga, In$ ) et plus particulièrement  $AlCl_3$ .

Le choix du trichlorure d'aluminium peut également s'expliquer par l'intérêt croissant que l'on porte aux chloroaluminates, en particulier en tant que milieux fondus grâce spécialement à leur point de fusion relativement bas et leur stabilité thermique.

L'intérêt des chercheurs s'est porté essentiellement sur les mesures de solubilité et les réactions d'échange de la particule  $Cl^-$  (1).

Enfin, et plus récemment on a envisagé de les utiliser à l'état fondu comme milieux de synthèse de composés organiques et minéraux. (2) Malheureusement, tout comme les halogénosulfates, leur hygroscopicité a quelque peu retardé leur utilisation dans ce domaine. Cette sensibilité à l'humidité peut encore expliquer l'absence quasi totale de données

bibliographiques concernant les caractères physiques et totale en ce qui concerne les caractères chimiques de ces dérivés. Cette lacune constituait une raison supplémentaire de notre choix.

L'étude a porté plus particulièrement sur le sel de nitrosyle  $\text{NOAlCl}_4$ .

En effet, l'expérience acquise au laboratoire nous a montré que les sels de nitrosyle pouvaient être d'excellents agents de synthèse en raison de la volatilité des espèces  $\text{NOX}$  susceptibles de se former par double décomposition.

Les quelques travaux parus depuis la synthèse originale de ce sel, synthèse réalisée par WEBER (3) en 1863 avaient pour seul but de mettre en évidence la présence de l'ion  $\text{NO}^+$  à partir de mesures physiques. Depuis 1954, aucun mémoire ne mentionne plus ce dérivé.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans trois parties distinctes :

Ière partie : synthèse, caractères physiques et chimiques

Le chapitre I.1 décrit la synthèse du chloroaluminate de nitrosyle par des techniques faisant appel à d'autres solvants que le chlorure de nitrosyle, le seul utilisé précédemment. Ceci nous a permis de maîtriser la cristallisation et d'obtenir des monocristaux de tailles parfaitement adaptées aux diverses études structurales envisagées. La détermination de quelques caractères physiques : stabilité thermique à l'état fondu, purification du sel par zone fondue, solubilité dans le chlorure de thionyle et température de fusion complète ces données.

Par analogie, nous avons tenté de faire la synthèse du chloroaluminate de nitryle suivant la réaction



cette association étant considérée comme agent nitrant (4,5).

Les résultats que nous avons tenté d'interpréter n'ont pas été conformes à notre attente.

Le chapitre I.2 est consacré à l'étude des caractères chimiques de  $\text{NOAlCl}_4$ . Nous y décrivons successivement le comportement thermique, l'action des chlorures alcalins, de l'acide sulfurique, des fluorures alcalins et enfin de l'ammoniac gaz. Certains essais ont été étendus au sel de sodium pour les raisons que nous exposerons (cas de l'action de  $\text{NaF}$  et  $\text{NH}_3$  par exemple).



Le chapitre I.3 concerne l'étude du sulfate mixte d'aluminium et de nitrosyle  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$  ; composé original obtenu par action de l'acide sulfurique sur le chloroaluminate de nitrosyle. La deuxième partie du chapitre constitue un essai d'interprétation des réactions chimiques à l'aide de la théorie de SANDERSON.

### IIème partie : étude structurale

Le chapitre II.1 décrit la structure cristalline de  $\text{NOAlCl}_4$ . L'utilisation des méthodes directes a permis de mener à bien cette étude compliquée, comme nous le verrons par le fait que l'ion nitrosyle occupe une position désordonnée dans la maille cristalline.

L'étude spectroscopique qui fait l'objet du chapitre II.2 a porté sur le sel fondu dans un premier temps, puis sur le solide. Dans ce cas, nous avons opéré sur des échantillons mono ou polycristallins, pour des températures comprises entre l'ambiante et 77 K.

Nous examinons au chapitre II.3 les problèmes de l'ionicité du chloroaluminate à l'état solide, et de la distance azote-oxygène dans l'ion nitrosyle, en nous appuyant sur des travaux plus ou moins récents concernant ce sujet.

### IIIème partie : chlorogallate et chloroindate de nitrosyle

Nous avons rassemblé dans cette dernière partie, par souci de clarté les résultats de l'étude physicochimique et chimique du sel de gallium:  $\text{NOGaCl}_4$ , étude menée parallèlement à celle de  $\text{NOAlCl}_4$ . Elle se termine par un aperçu sur le chloroindate de nitrosyle qui constitue l'amorce de nos recherches ultérieures.

En fin de mémoire, les résultats essentiels sont résumés en même temps qu'en sont présentées quelques extensions qui nous paraissent souhaitables.

Première Partie

SYNTHÈSE CARACTÈRES PHYSIQUES  
ET CHIMIQUES

## A - SYNTHÈSE DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

Les méthodes de préparation utilisées jusqu'à ce jour étaient basées sur l'action directe du chlorure de nitrosyle soit sur le trichlorure d'aluminium, soit sur l'aluminium métallique. Les seules variantes rencontrées concernent les conditions opératoires : température et pression. On peut citer par exemple les techniques expérimentales décrites par RHEINBOLDT & WASSERFUHR (6), GALL & MENGDEHL (7), PARTINGTON & WHYNES (8), SUDBOROUGH (9) etc ... Nous retiendrons celle utilisée par HOUTGRAAF (10) qui élimine pratiquement tout risque d'hydrolyse.

Nous avons adapté cette méthode particulièrement longue et délicate à mettre en oeuvre, de manière à la rendre plus souple. Par la suite, nous avons fait appel à un solvant autre que le chlorure de nitrosyle, comme milieu réactionnel.

## I.1.1. Réactifs utilisés

Le chlorure d'aluminium est toujours plus ou moins souillé de fer, comme l'indique sa coloration jaune, et partiellement hydrolysé, quelle que soit sa provenance. La purification, indispensable, est réalisée suivant la méthode décrite dans "Handbook of preparative inorganic chemistry" (11). Le trichlorure impur est mélangé avec environ 10 % de son poids en poudre d'aluminium, et l'ensemble, maintenu à 150° C est traversé par un courant de chlorure d'hydrogène sec. Nous avons conçu un réacteur entièrement en verre, constitué schématiquement de deux tubes verticaux A et B portant à la base



une pastille de verre fritté, reliés par un passage C (Figure I).

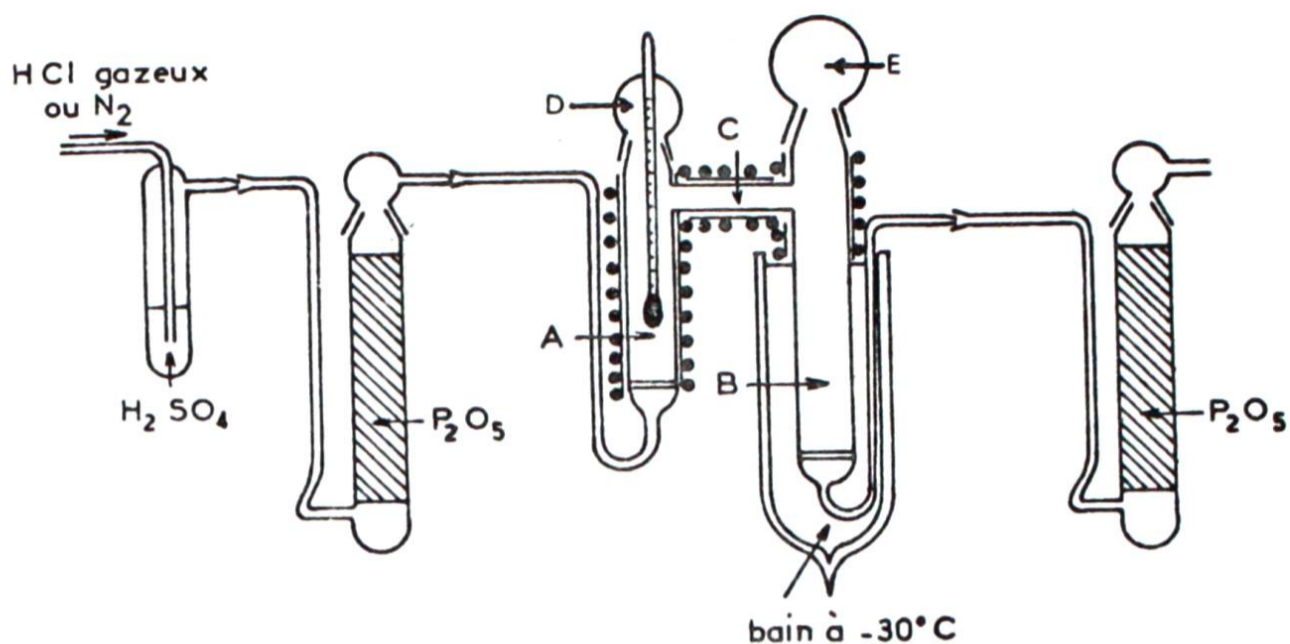


Figure I

Deux ouvertures permettent l'introduction (D) et la récupération du produit purifié (E). Les branches A et C sont chauffées de façon homogène, grâce à une résistance enroulée directement sur les parois du réacteur, et B est refroidi par un bain d'acétone, ce qui permet l'obtention de cristaux très fins. Le produit obtenu est pulvérulent, et parfaitement blanc ; son titre est au moins égal à 99 % (tableau I). Généralement, une deuxième sublimation précède immédiatement l'utilisation du sel.

Trichlorure d'aluminium	Prise initiale mg	Al x 10 <sup>3</sup>		Cl x 10 <sup>3</sup>		Cl/Al	Bilan pondéral
		Théor	Exp	Théor	Exp		
Avant purification	1000	7.49	7.55	22,47	21,85	2.89	979
Après purification	1000	7,49	7,35	22,47	22,32	3,03	991

Tableau I

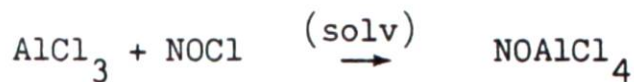
Le chlorure de nitrosyle est obtenu par synthèse directe :



Le monoxyde d'azote résulte de l'action d'une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium sur une solution sulfurique de sulfate ferrique. Le chlore provenant d'une bombe est séché, liquéfié et redistillé.

### I.1.2. Réactions de préparation

Si l'action directe du chlorure de nitrosyle sur le trichlorure d'aluminium a été retenue dans la plupart des préparations anciennes, elle ne nous a pas permis par contre d'isoler des cristaux adaptés à l'étude structurale. Ceci nous a conduits à utiliser d'autres solvants. Dans tous les cas, la réaction mise en jeu est la même :



#### I.1.2.1. Réaction dans l'anhydride sulfureux

L'anhydride sulfureux nous est apparu comme un milieu réactionnel intéressant en raison de la très grande solubilité des réactifs. Le trichlorure d'aluminium purifié est introduit en boîte sèche dans le ballon (b) (figure II) que l'on raccorde au réfrigérant (r) par (p) muni d'un robinet de téflon (t).

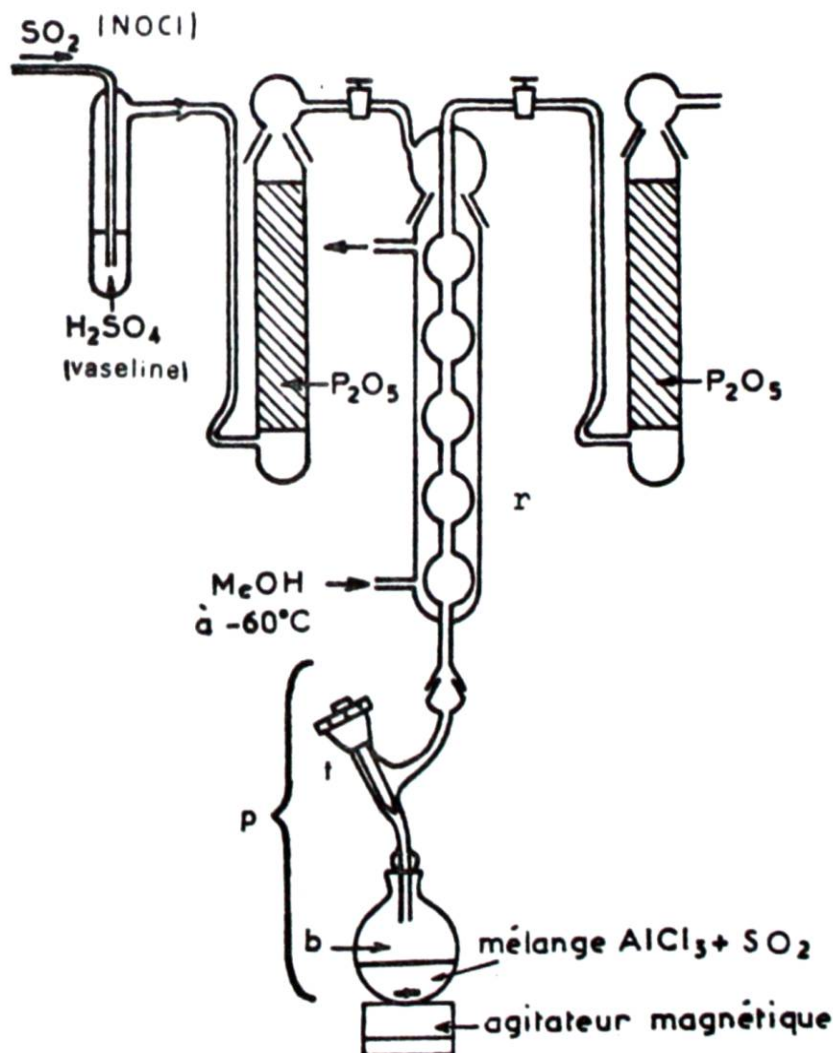


Figure 11



Cet ensemble permet de manipuler le trichlorure à l'abri de l'humidité. Après avoir soigneusement purgé l'appareillage et porté le réfrigérant à  $-60^{\circ}\text{C}$ , on condense la quantité d'anhydride sulfureux nécessaire à la dissolution totale du trichlorure. Celle-ci est facilitée par agitation magnétique. On condense ensuite le chlorure de nitrosyle qui se dissout dans le film d'anhydride sulfureux liquide du réfrigérant, et s'écoule en (b). Un excès de réactif, par rapport à la stoechiométrie colore la solution en rouge. On coupe alors l'arrivée de  $\text{NOCl}$  et, après quelques heures de contact, le réfrigérant est déconnecté du cryostat permettant ainsi l'évaporation du solvant et de l'excès de  $\text{NOCl}$ . Au cours de cette évaporation un solide jaune pâle précipite. Celui-ci est séché sous pression réduite vers  $40^{\circ}\text{C}$ , et broyé en boîte sèche.

Le chloroaluminate de nitrosyle ainsi obtenu est de pureté comparable à celle que permet d'atteindre la synthèse directe (tableau II). Mais l'évaporation trop rapide du solvant - contrairement au cas des chloroaluminates alcalins - ne permet pas d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour une étude structurale.

Notre choix s'est alors porté sur un autre solvant à point d'ébullition plus élevé : le chlorure de thionyle.

#### I.1.2.2. Réaction dans le chlorure de thionyle

Le choix du chlorure de thionyle peut s'expliquer par les propriétés assez exceptionnelles de ce composé.

- C'est un excellent solvant de tous les chloroaluminates et chlorogallates alcalins et alcalino-terreux, à l'exception toutefois des sels de potassium (12) et d'ammonium (13).

- Il présente l'avantage d'assurer un milieu réactionnel parfaitement anhydre, à l'inverse de bon nombre de solvants. Cette propriété est extrêmement intéressante dans notre cas, en raison de l'hygroscopicité des sels étudiés.

- Son point d'ébullition étant supérieur à la température ambiante ( $78,8^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) à l'inverse de  $\text{NOCl}$  ( $-5^{\circ}\text{C}$ ) ou de  $\text{SO}_2$  ( $-10^{\circ}\text{C}$ ), la cristallisation peut être conduite plus aisément par refroidissement lent d'une solution saturée, plutôt que par évaporation.



Analyse et cliché X permettent de considérer que cette méthode donne du chloroaluminate de nitrosyle pur. Il est légèrement coloré, mais beaucoup moins que les échantillons obtenus à partir de NOCl ou SO<sub>2</sub>.

Solvant de synthèse	Prise initiale mg	Alx10 <sup>3</sup>		Clx10 <sup>3</sup>		Nx10 <sup>3</sup>		Cl/Al	Cl/N	bilan pondéral	Ecart %
		theor	Exp	theor	Exp	theor	Exp				
NOCl	1000	5.025	5.07	20.10	20.21	5.025	5.01	3.99	4.02	999.6	0.06
	1000	5.025	4.99	20.10	20.28	5.025	4.94	4.06	4.1	1003.2	0.03
SO <sub>2</sub>	1000	5.025	5.006	20.10	19.88	5.025	4.97	3.97	4.0	991.7	0.8
	1000	5.025	5.03	20.10	19.98	5.025	5.00	3.97	3.99	995.6	0.5
SOCl <sub>2</sub>	1000	5.025	4.96	20.10	20.30	5.025	4.975	4.09	4.08	1004.1	0.4

Tableau II

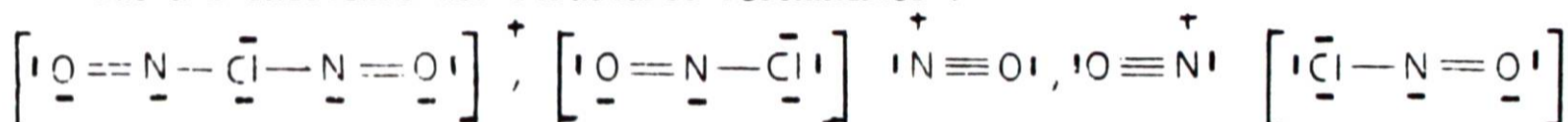
### I.1.3. Préparation de monocristaux

Nous avons en fait utilisé deux techniques de cristallisation suivant l'usage auquel étaient destinés les monocristaux. Pour l'étude radio-cristallographique qui nécessite des monocristaux de très petites dimensions (quelques dixièmes de mm seulement) de manière à minimiser les effets d'absorption, l'abaissement contrôlé de température d'une solution saturée dans le chlorure de thionyle donne les meilleurs résultats. Pour la spectrométrie Raman, où par contre il faut des cristaux de taille plus grande, nous avons ajouté à une solution saturée de chloroaluminate de nitrosyle dans le chlorure de thionyle en équilibre avec un excès de sel, de l'anhydride sulfureux jusqu'à dissolution totale. En maintenant cette solution à + 10°C on observe l'apparition lente de cristaux translucides, dont certains atteignent plusieurs centimètres de longueur, avec une section de quelques mm<sup>2</sup>.

Ces méthodes de préparation ont été étendues avec succès aux chloroaluminates et chlorogallates alcalins et alcalino-terreux (12). L'extension aux sels d'indium s'est par contre soldée par un échec, en raison de l'insolubilité du trichlorure InCl<sub>3</sub>, et vraisemblablement des chloroindates dans ce solvant.

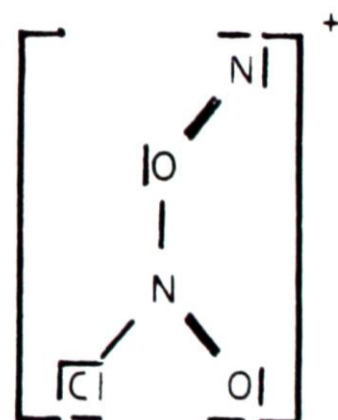
## B - CARACTERES PHYSIQUES DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

Divers travaux, tous plus ou moins anciens, ont été consacrés à l'étude de quelques caractères physiques du chloroaluminate de nitrosyle. BURG et CAMPBELL (14) ont montré que l'ion nitrosyle peut être fortement solvaté et que cette propriété doit entraîner une solubilité non négligeable d'un certain nombre de dérivés nitrosylés - dont en particulier le chloroaluminate - dans le chlorure de nitrosyle. Les auteurs vérifient que ce sel se comporte effectivement comme un électrolyte fort, dans ce solvant, et qu'il peut ainsi être formulé  $\text{NO}^+\text{AlCl}_4^-$ . Cette solvatisation selon les auteurs serait due à l'existence des structures résonnantes :



alors que GUTMANN (15) considère en ce qui le concerne que la forme la plus stable est celle correspondant à l'existence d'un pont azote-oxygène au lieu d'un pont azote-chlore.

L'examen des isothermes pression composition (16) révèle d'autre part l'existence d'un solvate de formule  $\text{NOAlCl}_4$ ,  $\text{NOCl}$ , ce qui est confirmé par l'étude du diagramme binaire  $\text{NOCl}-\text{AlCl}_3$  (10). HOUTGRAAF & GERDING semblent être les seuls à avoir abordé une étude structurale de ce composé par spectrométrie Raman. Ils comparent les spectres de  $\text{NOAlCl}$  et  $\text{NaAlCl}_4$  et concluent que le composé nitrosylé est intermédiaire entre un composé hétéropolaire pur et un composé homopolaire pur, avec prédominance du premier caractère.



Référence (15)

Nous avons repris l'étude des caractères physiques de  $\text{NOAlCl}_4$  dans un double but : d'une part, nous avons essayé d'expliquer les divergences relevées dans la littérature en ce qui concerne le point de fusion et la stabilité thermique du sel à l'état fondu et d'autre part, nous avons



cherché à compléter les quelques études réalisées antérieurement.

#### I.1.4. Stabilité à l'état fondu

On relève dans la littérature de nombreuses divergences en ce qui concerne la stabilité thermique du sel à l'état fondu. Certains auteurs (6,8) signalent en effet une décomposition dès la fusion, alors que d'autres, tel HOUTGRAAF (10) ne l'observent pas même après plusieurs jours à 180° C. En ce qui nous concerne, nous avons fondu à plusieurs reprises des échantillons que ce soit pour la détermination du point de fusion ou pour l'étude Raman, et nous n'avons jamais observé ce phénomène.

#### I.1.5. Purification du sel

Ayant obtenu des cristaux pratiquement incolores à partir d'une solution dans le chlorure de thionyle, il nous est apparu que la légère coloration des produits de synthèse dans NOCl et SO<sub>2</sub> pouvait être due à la présence de traces de chlorure de nitrosyle excédentaire, difficilement décelables à l'analyse, plutôt qu'à une coloration naturelle du produit. Nous avons donc essayé de purifier le chloroaluminate de nitrosyle compte tenu des remarques précédentes (§ I.1.4) par fusion de zone. Celle-ci a été conduite avec un appareillage HERMANN-MORITZ à quatre fours, qui est muni d'un dispositif de descente lente et de remontée rapide du four, avec comptage du nombre de passages. Un changement de vitesse à plusieurs rapports permet de sélectionner une vitesse de descente comprise entre 1 et 24 cm/h. Les fours ont un diamètre minimum de 3 mm et maximum de 27.

La puissance de chauffe a été ajustée de manière à obtenir avec une vitesse de 1 cm/h, une zone fondue de 1 cm de hauteur.

Après une dizaine de passages, on peut déjà observer la séparation du contenu du tube en trois zones de colorations bien distinctes.

- la première située en tête du tube est parfaitement translucide, et pratiquement incolore.

- la deuxième zone a une teinte correspondant sensiblement à celle du produit de départ, tout en étant plus translucide.

- la dernière enfin, est très colorée. Cet ensemble d'observations



permet de dire que l'on est en présence d'un système pour lequel le coefficient de distribution  $K$  est inférieur à 1.

Cette technique a été étendue avec succès au chloroaluminate d'ammorium qui présentait un phénomène de fluorescence intense (13) empêchant ainsi l'observation des raies Raman de faible intensité.

#### I.1.6. Température de fusion

Les valeurs des températures de fusion relevées dans la littérature sont nombreuses et variables. On peut en effet noter un écart entre valeurs extrêmes voisin de  $70^{\circ}$  C. La dernière mesure réalisée à notre connaissance est celle de HOUTGRAAF (10) qui trouve  $178^{\circ}$  C. Cet écart très important ne peut être imputé à notre avis uniquement à la présence d'impuretés. LEWIS & ADDISON (17) essayent de l'interpréter en émettant l'hypothèse de l'existence de deux formes allotropiques, dont l'une métastable, correspondrait au point de fusion le plus bas. Nous n'avons jamais, en ce qui nous concerne observé deux spectres X différents, ni relevé de discontinuité dans l'étude du spectre Raman en fonction de la température ; ce qui semble infirmer cette hypothèse.

Nous avons pour notre part, déterminé le point de fusion directement sur la fraction de tête d'un tube de fusion de zone - sans ouvrir le tube - après au moins dix passages. La température lue est  $176^{\circ}$  C, donc sensiblement égale à celle obtenue par HOUTGRAAF ; les deux valeurs ayant été déterminées avec un thermomètre.

Signalons cependant qu'en opérant avec un produit non purifié et sorti du tube, l'analyse thermique différentielle nous a donné un pic net vers  $158^{\circ}$  C. Cet écart entre les deux mesures, attribuable au moins en partie à l'extrême hygroscopicité de  $\text{NOAlCl}_4$ , peut expliquer les divergences relevées dans la littérature.

#### I.1.7 Densité

La densité a été déterminée par pycnométrie. Le liquide dispersif est le tétrachlorure de carbone séché sur chlorure de calcium. La valeur trouvée :  $d_{\text{exp}} = 1,85 \text{ g/cm}^3$  est en bon accord avec la valeur théorique déduite des résultats de l'analyse radiocristallographique ( $d_{\text{calc}} = 1,89 \text{ g/cm}^3$ ).

### I.1.8. Solubilité dans le chlorure de thionyle

La solubilité, dont la connaissance est intéressante pour un contrôle de la cristallisation (§ I.1.3.) a été déterminée par conductimétrie à 20° C. Pour cela, nous avons ajouté à une masse de sel voisine de 1 gr. des volumes croissants de solvant. La conductance garde une valeur constante ( $1,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ ) tant que la solution est en équilibre avec le solide. Une cassure nette indique la concentration de saturation (Figure III) soit 14,3 g/l.

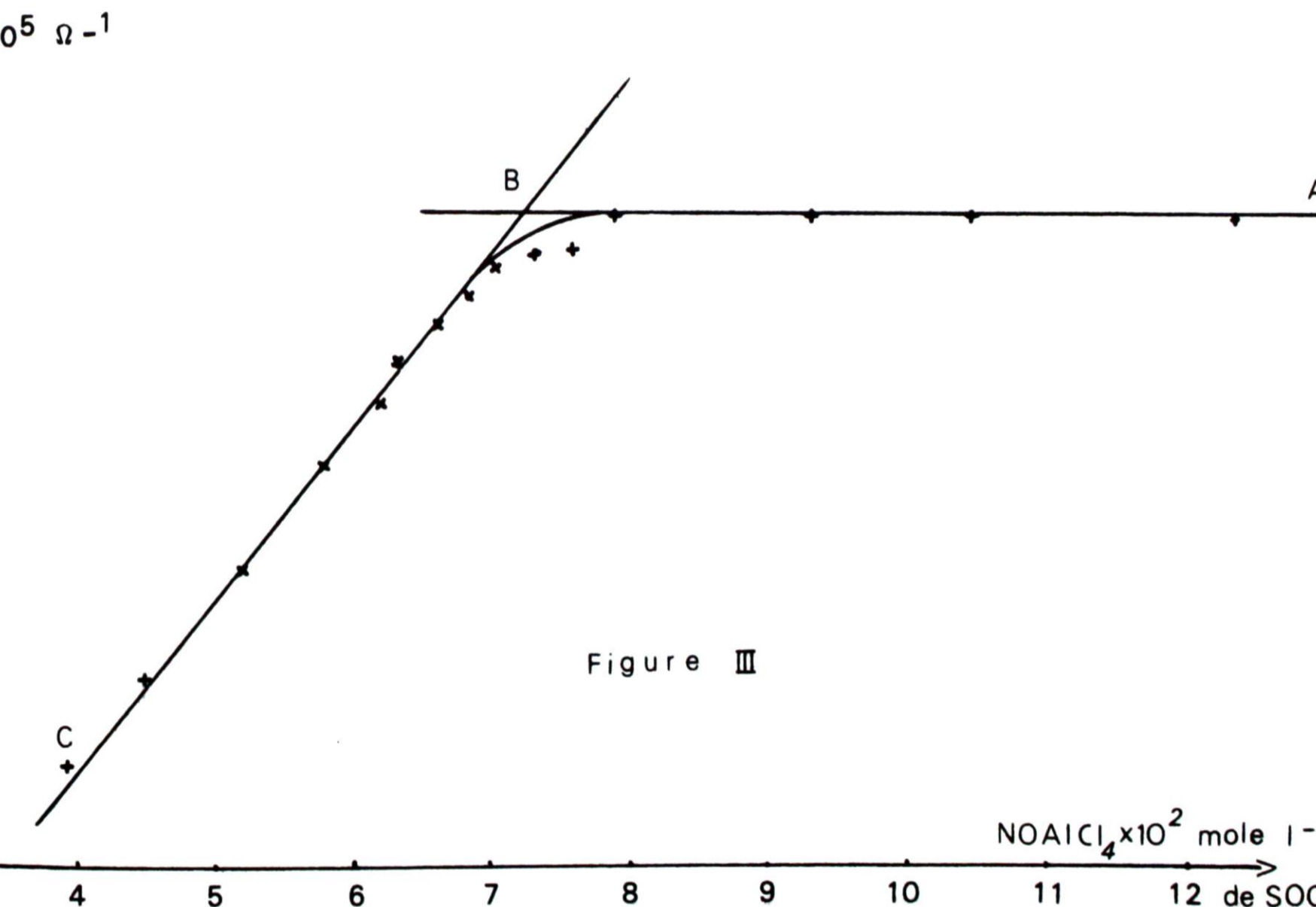


Figure III



## C- ESSAI DE SYNTHÈSE DU CHLOROALUMINATE DE NITRYLE

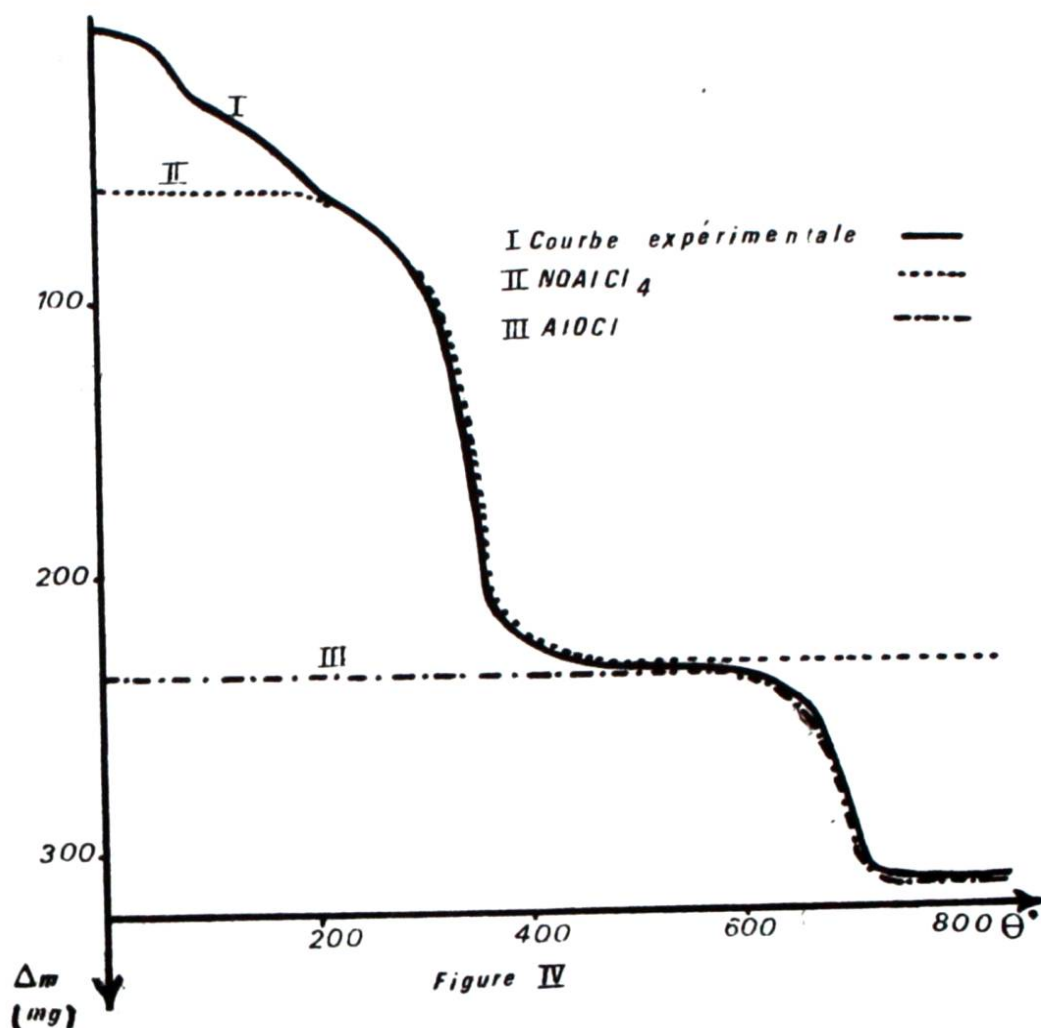
Les analogies étroites de comportement entre  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{SbCl}_5$  d'une part, la facilité de la réaction de synthèse  $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{SbCl}_5 \rightarrow \text{NO}_2\text{SbCl}_6$  (18) d'autre part nous ont incités à étudier la même réaction avec  $\text{AlCl}_3$  d'autant plus que les mélanges  $\text{AlCl}_3 + \text{NO}_2\text{Cl}$  sont bien connus pour leurs propriétés nitrantes (4,5).

### I.1.9. Action directe de $\text{NO}_2\text{Cl}$ sur $\text{AlCl}_3$

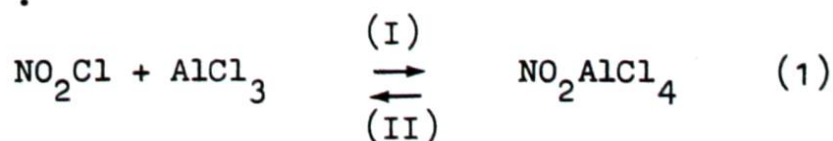
Le chlorure de nitryle, préparé suivant la méthode décrite par VILLE (19) est condensé sur du chlorure d'aluminium en poudre, et l'ensemble est soumis à une agitation. Un réfrigérant surmontant le réacteur condense les vapeurs de  $\text{NO}_2\text{Cl}$ . Le mélange réactionnel est maintenu à la température d'ébullition de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  ( $-15,9^\circ\text{C}$ ) puis l'excès de réactif est éliminé. On recueille un solide jaune, très volumineux constitué principalement de chloroaluminate de nitrosyle et d'oxychlorure d'aluminium.  $\text{AlOCl}$  obtenu à des températures aussi basses est amorphe.

Le cliché de diffraction X révèle donc seulement la présence de  $\text{NOAlCl}_4$ . Après élimination de ce dernier par traitement thermique vers  $250^\circ\text{C}$  le résidu a été recuit à  $300^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours. Son spectre de diffraction X est celui de  $\text{AlOCl}$  sans aucune ambiguïté. D'ailleurs, la courbe thermogravimétrique de l'échantillon après élimination de  $\text{NOAlCl}_4$  est exactement superposable à celle de  $\text{AlOCl}$ , comme le montre la figure IV. Nous y avons reporté la courbe du résidu (I) et celles relatives à  $\text{NOAlCl}_4$  (II) et  $\text{AlOCl}$  (III). La similitude des courbes (I) et (II + III) pour les températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$  confirme la présence des deux espèces. On remarque toutefois une perte de masse dès la température ambiante, qui pourrait être due à la présence d'une petite quantité de  $\text{NO}_2\text{AlCl}_4$  instable.





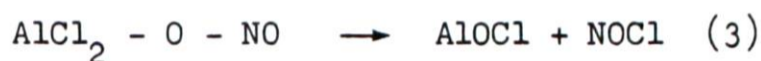
Nos résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par SEEL (19) pour  $\text{NO}_2\text{SbCl}_6$ . En effet, lorsque SEEL porte le chloroantimoniate de nitryle dans un tube scellé à  $100^\circ\text{C}$  il observe la sublimation sur les parties froides d'un solide qui est  $\text{NOSbCl}_6$ , alors qu'il reste un résidu blanc caractérisé comme étant  $\text{SbOCl}$ . L'auteur signale que la thermolyse s'accompagne de l'élimination de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  et  $\text{NOCl}$  sans donner de schéma réactionnel ni préciser de mécanisme. La différence entre  $\text{NO}_2\text{AlCl}_4$  et  $\text{NO}_2\text{SbCl}_6$  est donc une différence de stabilité thermique. Comme le but principal de notre travail était l'étude des chlorométallates de nitrosyle, nous avons abandonné cette réaction non sans l'avoir essayée dans un solvant :  $\text{SO}_2$  liquide. On trouvera le détail de ces manipulations ci-dessous. Une remarque nous semble cependant intéressante : les propriétés nitrantes de tels mélanges nous laissent penser que l'on forme du  $\text{NO}_2\text{AlCl}_4$  suivant la réaction équilibrée :



Cependant, l'expérience acquise au laboratoire (20) montre que lorsque  $\text{NO}_2\text{Cl}$  réagit avec une espèce dans laquelle le chlore porte une charge négative, on observe l'élimination de chlore. On peut donc, pour expliquer la formation de  $\text{AlOCl}$ , imaginer un deuxième type de réaction concurrentiel de (I) suivant :



Cette réaction ayant pour effet de déplacer l'équilibre (1) dans le sens (II) peut être suivie à son tour de



et  $\text{NOCl}$  libéré réagit avec  $\text{AlCl}_3$  pour donner le chloroaluminate de nitrosyle. Ce schéma simple conduirait à une réaction globale



Dans ce cas le résidu à  $200^\circ$  correspondrait à un mélange équimoléculaire de  $\text{AlOCl}$  et  $\text{NOAlCl}_4$ . Le rapport des pertes au delà de cette température infirme cette hypothèse, car il correspond en fait à un rapport  $\text{AlOCl}/\text{NOAlCl}_4$  plus proche de 2 que de 1.

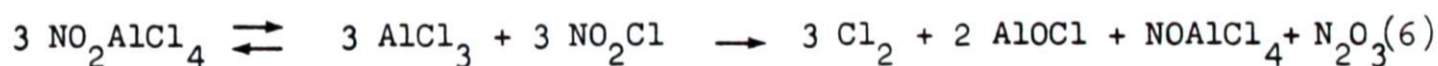
Nous avons pensé alors que la réaction (2) pouvait se reproduire :



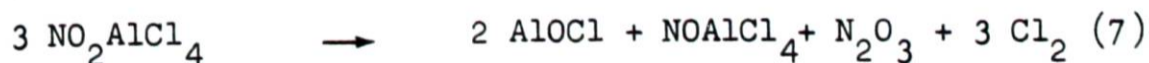
et



ce qui conduirait à la réaction globale :



Ce mode d'écriture permet de retrouver la même phase gazeuse que SEEL ( $\text{N}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ). Par ailleurs, en faisant le calcul à rebours on voit que la perte entre  $20^\circ$  et  $200^\circ \text{C}$  ne représente qu'une faible partie de la perte totale attendue pour la réaction :



- environ 16 % dans le cas de figure ; ce qui justifie la formation d'une quantité importante de  $\text{NOAlCl}_4$  dès l'ambiante.



I.A.10. Action de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  sur  $\text{AlCl}_3$  en présence de  $\text{SO}_2$

Nous espérons aboutir à  $\text{NO}_2\text{AlCl}_4$  en utilisant un solvant des deux réactifs par analogie avec la réaction  $\text{AlCl}_3 + \text{NOCl}$  dans ce même solvant. D'ailleurs SEEL (18) avait réalisé une synthèse analogue avec  $\text{SbCl}_5$  dans l'anhydride sulfureux, et formé  $\text{NO}_2\text{SbCl}_6$ , qui précise-t-il est stable assez longtemps en solution si toutefois on maintient la température assez basse.

La réaction est conduite exactement de la même façon que pour  $\text{NOAlCl}_4$ . On part d'une solution de  $\text{AlCl}_3$  dans  $\text{SO}_2$ . Dans un premier temps, l'introduction de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  n'entraîne qu'une très légère coloration de la solution. Il apparaît ensuite un précipité blanc que l'on sépare du milieu réactionnel par filtration. Ce précipité est lavé plusieurs fois avec  $\text{SO}_2$ , puis séché sous pression réduite. Les pastilles frittées se colmatant très rapidement, nous avons dû utiliser pour ces opérations de filtration une toile de téflon.

L'analyse chimique du précipité (tableau III) montre l'absence totale d'azote, mais par contre la présence de  $\text{S}^{\text{VI}}$ , provenant donc d'une oxydation du solvant. Les rapports entre les éléments  $\text{Cl}/\text{Al}/\text{S}^{\text{VI}}$  sont très peu différents de 6/2/5, et le bilan pondéral est excellent si l'on compte le  $\text{S}^{\text{VI}}$  sous forme de  $\text{SO}_3$ . Ces résultats analytiques conduisent à la formulation  $\text{Al}_2\text{Cl}_6, 5 \text{SO}_3$  globalement.

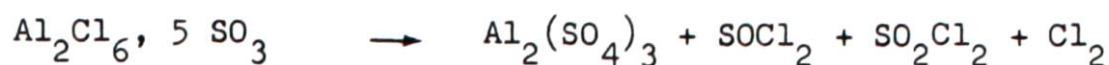
Prise initiale mg	$\text{Al} \times 10^3$	$\text{Cl} \times 10^3$	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{N} \times 10^3$	$\text{Cl}/\text{S}$	$\text{S}/\text{Al}$	$\text{Cl}/\text{Al}$	Bilan pondéral	écart %
1000	2.98	8.93	7.39	traces	1.20	2.47	2.99	984,5	1,5
1000	2.98 <sub>8</sub>	9.07	7.50	traces	1.21	2.53	3.03	1003.	0,3

Tableau III

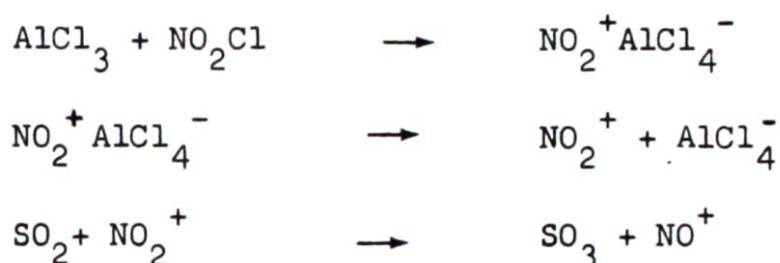
Il est difficile de savoir s'il s'agit d'un composé défini, ou d'un mélange équimoléculaire des chlorosulfates  $\text{AlCl}_3, 3 \text{SO}_3$  et  $\text{AlCl}_3, 2 \text{SO}_3$  tous deux signalés dans la littérature (21) (22). L'étude qui sortait du cadre de ce travail est rendue complexe du fait que ces composés sont amorphes, et que leur comportement thermique est très comparable. Dans le cas présent,



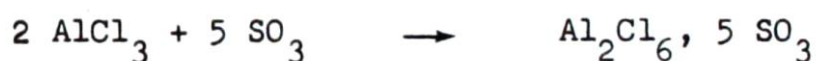
la thermolyse conduit au sulfate d'aluminium, vraisemblablement suivant :



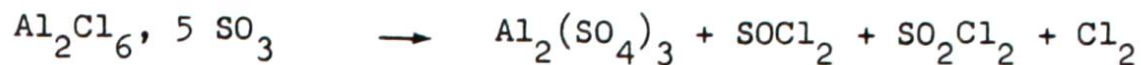
Il est connu que l'on peut oxyder l'anhydride sulfureux en soufre au degré d'oxydation VI + par le chlorure de nitryle dans un intervalle de temps de plusieurs jours (18). En présence de trichlorure d'aluminium cependant, cette oxydation est instantanée à - 10° C. Cette réaction remarquable ne peut s'expliquer que par la formation au moins partielle de  $\text{NO}_2^+$  et  $\text{AlCl}_4^-$  due au caractère acide de Lewis de  $\text{AlCl}_3$ , et au pouvoir dissociant de  $\text{SO}_2$ . Les étapes sont donc :



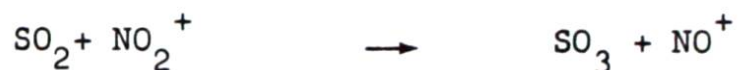
et  $\text{SO}_3$  réagit avec l'excès de  $\text{AlCl}_3$



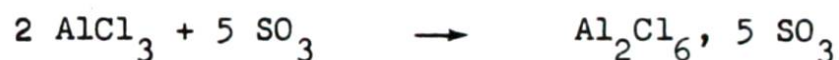
la thermolyse conduit au sulfate d'aluminium, vraisemblablement suivant :



Il est connu que l'on peut oxyder l'anhydride sulfureux en soufre au degré d'oxydation VI + par le chlorure de nitryle dans un intervalle de temps de plusieurs jours (18). En présence de trichlorure d'aluminium cependant, cette oxydation est instantanée à - 10° C. Cette réaction remarquable ne peut s'expliquer que par la formation au moins partielle de  $\text{NO}_2^+$  et  $\text{AlCl}_4^-$  due au caractère acide de Lewis de  $\text{AlCl}_3$ , et au pouvoir dissociant de  $\text{SO}_2$ . Les étapes sont donc :



et  $\text{SO}_3$  réagit avec l'excès de  $\text{AlCl}_3$



## CARACTERES CHIMIQUES DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

Aucun travail concernant les caractères chimiques des chloroaluminates et en particulier du sel de nitrosyle n'avait été publié à notre connaissance lorsque nous avons abordé cette étude. A l'heure actuelle on ne peut citer qu'un seul mémoire, paru en décembre 1975 (23) et consacré aux réactions de  $\text{Na Al Cl}_4$  fondu - en réalité de l'eutectique  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaAlCl}_4$  (à 63 % de trichlorure) - avec quelques oxoanions.

Les réactions - qui sont essentiellement d'oxydo-réduction - n'ont guère de point commun, sinon l'ion chloroaluminate avec celles examinées ci-dessous ; et rejoignent celles étudiées par LEROY et TREMILLON (24) Nous nous sommes principalement intéressés :

- d'une part aux réactions d'échange de cation :



- de l'autre aux réactions de substitution nucléophile



Le choix des réactifs a été guidé par ce type de prévisions exclusivement, en nous limitant volontairement, dans le cadre de ce mémoire aux quelques exemples qui nous paraissaient plus simples.

## I.II.1. Comportement thermique

La plupart des réactions chimiques envisagées mettent en jeu des réactifs solides : halogénures, sulfates etc... et sont donc du type solide-solide. Les températures de réaction pour cette raison doivent être relativement élevées, en relation vraisemblablement avec la fusion de l'un des réactifs ou d'un eutectique. Il nous a donc paru indispensable de connaître au préalable le comportement thermique de  $\text{NOAlCl}_4$ .



La thermolyse a d'abord été réalisée en régime dynamique entre l'ambiante et 800° C, avec une vitesse de chauffe de 150°/h.

La courbe obtenue est représentée sur la Figure V. Elle présente trois pertes de masse successives dont les amplitudes sont dans des rapports voisins de 40/3/1. La première perte a lieu entre 200 et 280° C, la deuxième entre 300 et 330° C et la troisième au delà de cette température. En fin d'essai, nous récupérons un résidu très mal cristallisé, dont la masse correspond sensiblement à 5 % de la masse initiale de sel.

Nous avons essayé d'interpréter cette courbe, et ceci nous a conduits à reprendre la thermolyse en enceinte étanche.

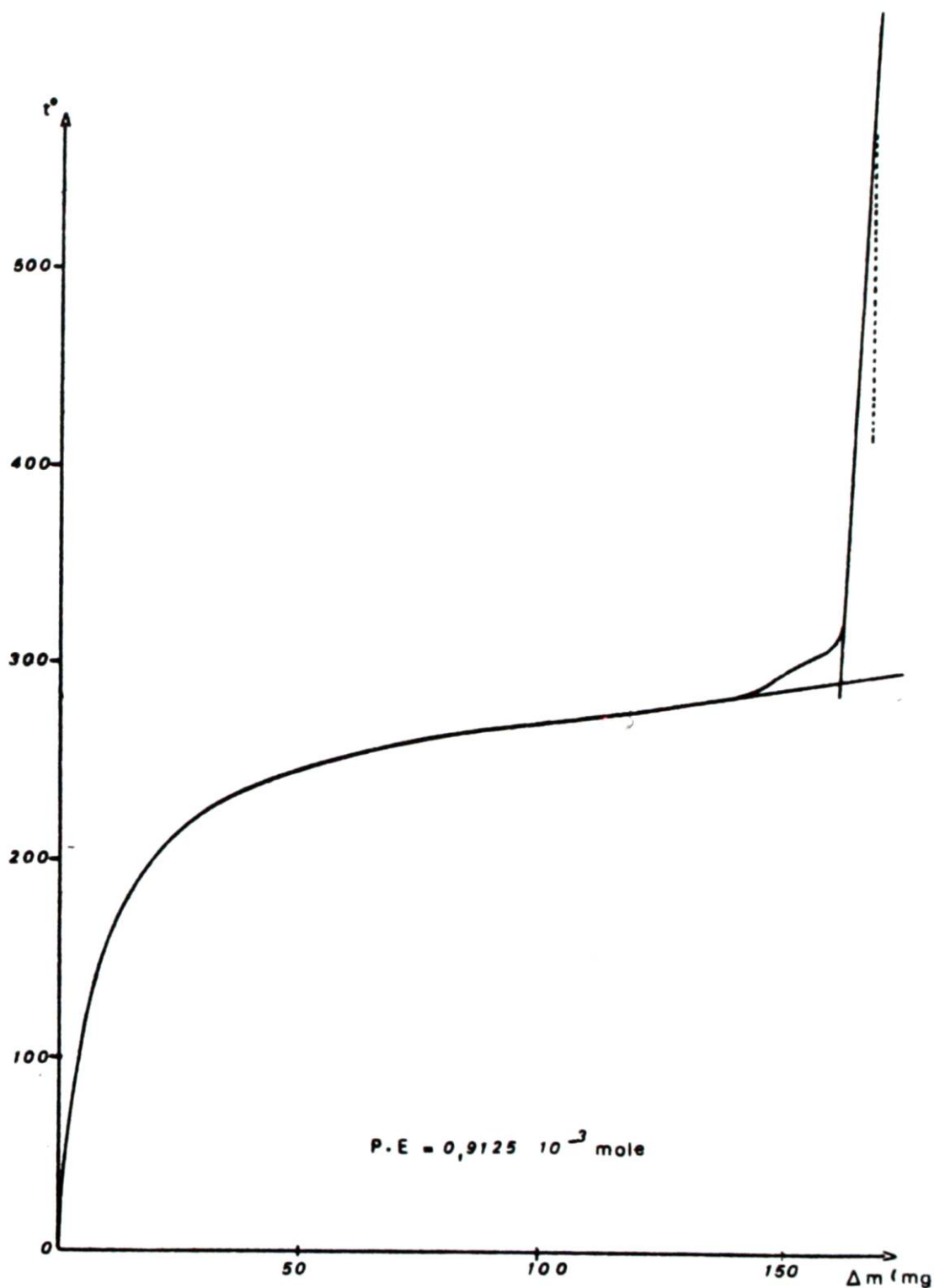


Figure V

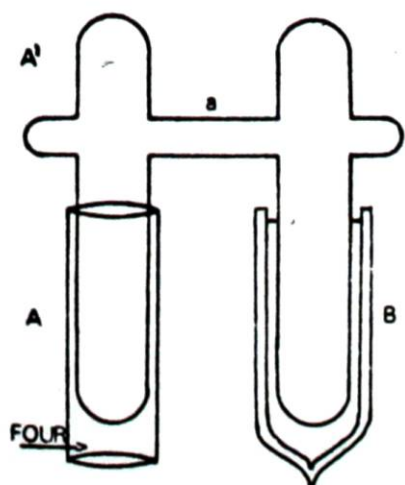


Figure VI

Le chloroaluminate de nitrosyle est introduit dans le réacteur, préalablement séché sous pression réduite, figure VI puis rempli d'azote sec. La quantité de sel est déduite de deux pesées successives : après scellement, la partie A est placée dans un four programmé avec une vitesse de chauffe

de 150°/h, alors que B est maintenue à - 110° C pendant toute l'expérience.

Aucune transformation n'est visible jusqu'à 300° C environ. A cette température, le sel est fondu, et l'on peut observer sur les parois du réacteur situées dans le four des gouttelettes colorées en jaune.

Au delà de 400° C un solide jaune pâle vient se déposer sur la partie de A située en dehors du four (A') ainsi que dans le tube latéral (a). Un léger chauffage de l'enveloppe de verre suffit d'ailleurs pour refondre ce solide qui de toute évidence est  $\text{NOAlCl}_4$ . Il se forme simultanément un anneau jaune pâle, sur les parois de B au contact du bain réfrigérant. Là encore, le simple fait de sortir le tube du bain entraîne la fusion du solide en un liquide rouge, caractéristique de  $\text{NOCl}$ . On peut déduire de ces observations qu'une partie du sel distille, ce qui explique la présence de gouttelettes colorées sur les parois du tube A, tandis qu'une autre fraction se décompose suivant la réaction inverse de la synthèse, comme le montre la présence de chlorure de nitrosyle libre. S'il est difficile de déterminer dans quel rapport ont lieu ces deux mécanismes : distillation et décomposition, il est certain que le premier est de loin le plus important. Cependant, toute estimation même semi-quantitative peut être entachée d'erreur, en raison de la recombinaison toujours possible des produits de la décomposition suivant le mécanisme inverse :



Il est donc évident que la première perte de masse observée sur le thermogramme à des températures inférieures à 300° C est due essentiellement à la distillation du composé, accompagnée d'une légère décomposition.

La deuxième perte de masse se situant entre 300° C et 330° C devient alors difficilement explicable, et ne peut résulter, à notre avis que d'une hydrolyse partielle du produit, hydrolyse inévitable dans les conditions opératoires. Nous avons, pour vérifier cette hypothèse, repris la thermolyse sous des pressions partielles de vapeur d'eau croissantes. Nous utilisons pour cela un courant d'azote vecteur plongeant dans un saturateur à acide sulfurique plus ou moins dilué suivant la tension désirée. La figure VII représente deux thermogrammes réalisés avec des valeurs différentes de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . On observe bien une augmentation sensible de la deuxième perte lorsque  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  augmente. (Cette perte pondérale passe par exemple de

19 mg à 46 mg par millimole de sel lorsque la pression partielle varie de 0,3 à 3,9 Torrs).

D'autres essais réalisés avec des pressions partielles différentes confirment ces résultats.

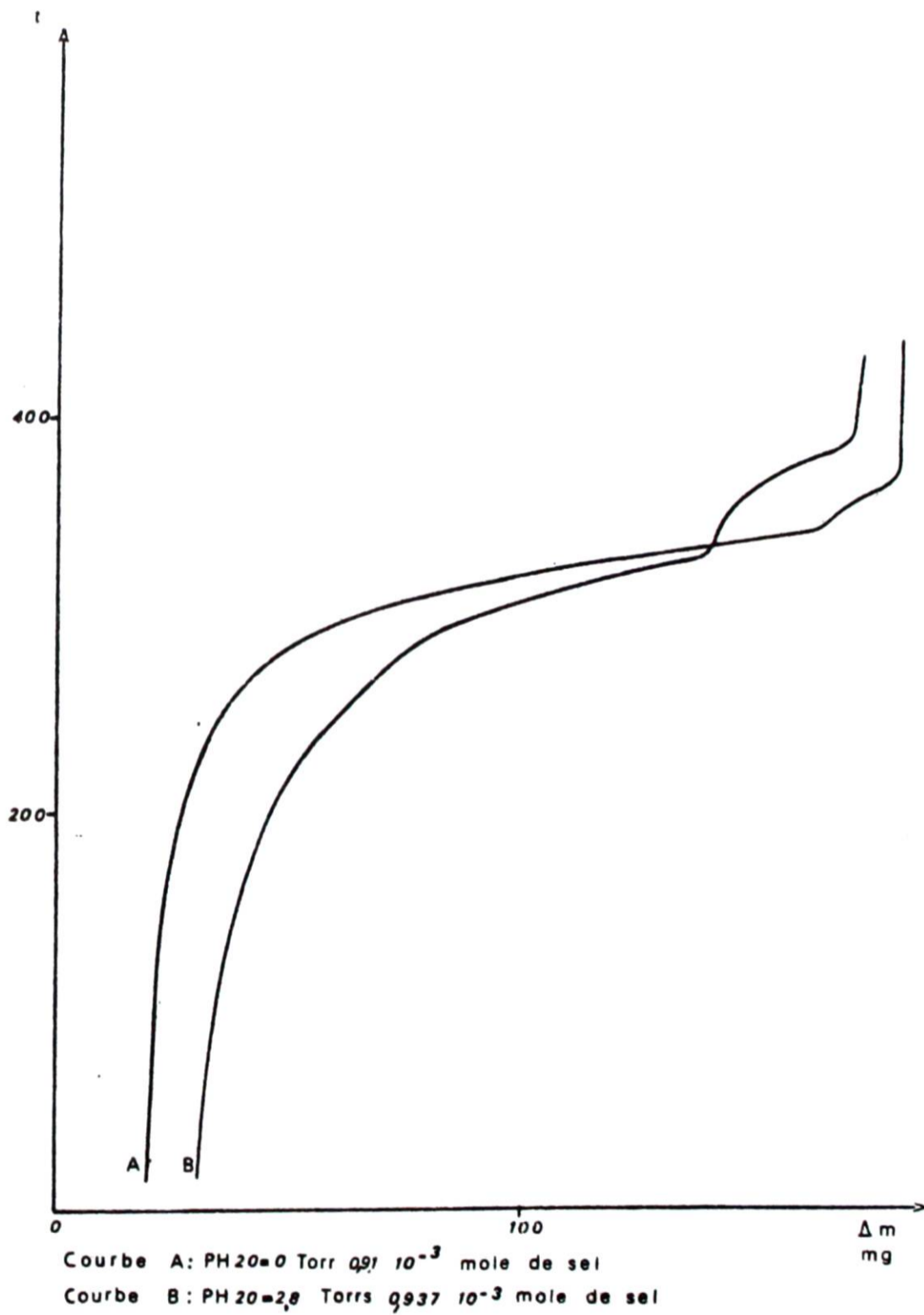


Figure VII



Il est dès lors évident que les deux dernières pertes sont dues à la thermolyse d'une espèce résultant d'une hydrolyse partielle inévitable dans un montage thermogravimétrique classique. On peut donc dire que le chloroaluminate de nitrosyle, en l'absence d'humidité, distille au delà de 400° C, cette distillation s'accompagnant d'une décomposition en trichlorure d'aluminium et en chlorure de nitrosyle.

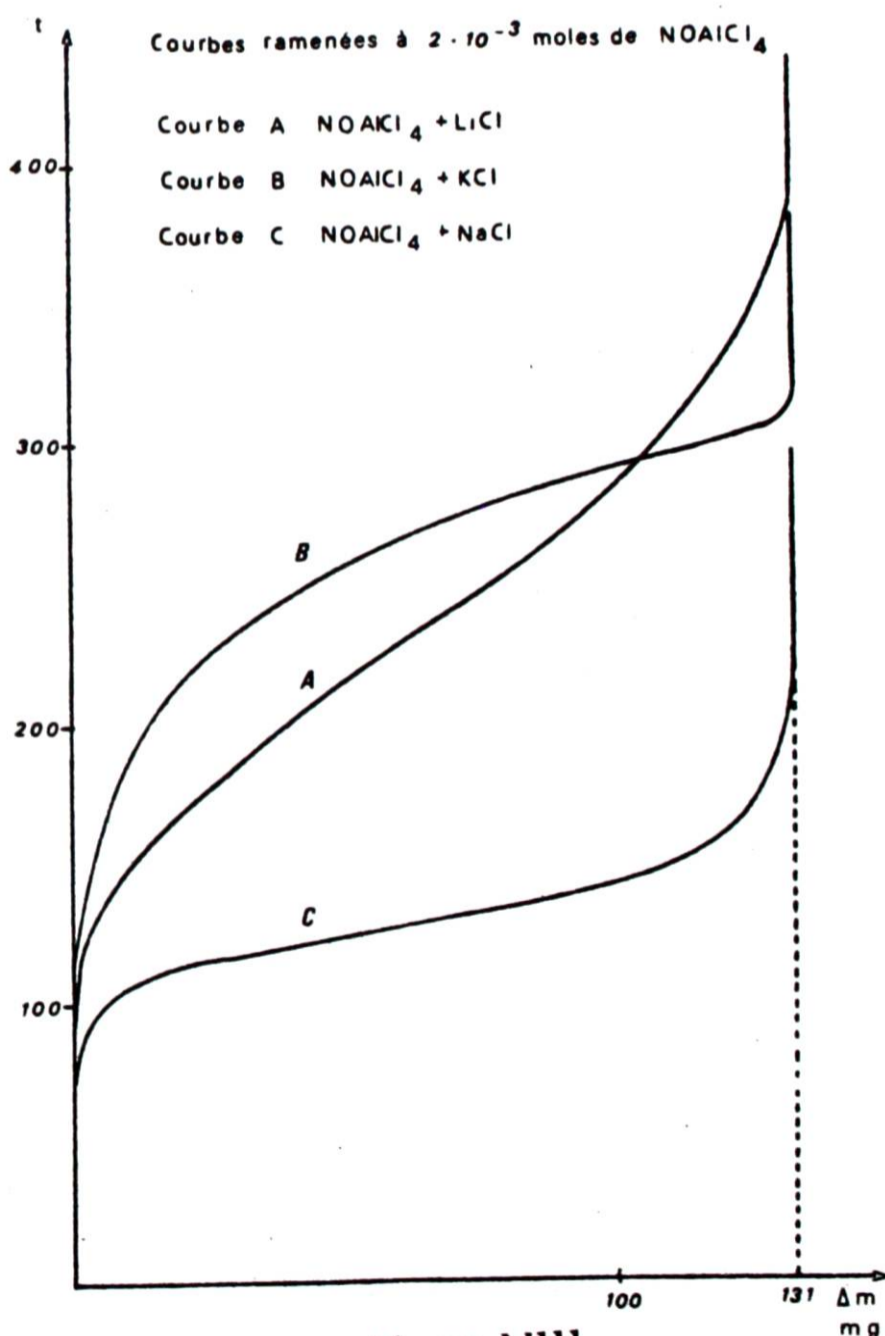
### I.II.2. Réaction d'échange de cation : action des chlorures alcalins

Des études réalisées antérieurement au laboratoire, dont (25) en particulier, ont montré que l'on pouvait passer facilement d'un sel de nitrosyle NO A au sel alcalin correspondant  $M_1A$  par action d'un halogénure alcalin. Cette réaction :



qui est un simple échange de cation, devait être possible dans le cas présent en raison du caractère ionique du chloroaluminate de nitrosyle (voir IIème partie), et facilitée par la volatilité du chlorure de nitrosyle.

Les essais ont été réalisés par thermogravimétrie. Dans les conditions opératoires (150°/h) le chloroaluminate de nitrosyle commence à réagir entre 60 et 100° C. La vitesse de réaction est relativement lente et très comparable pour les sels de lithium et de potassium. Par contre, elle est nettement plus grande pour le sel de sodium (Figure VIII). Suivant les cas, la réaction se termine



entre 150 et 280° C et la perte de masse correspond sensiblement à une millimole de NOCl par millimole de produit. On caractérise d'ailleurs très facilement la phase gaz par spectrométrie infrarouge.

Le résidu obtenu au palier est exempt d'azote, et les dosages (tableau IV) donnent des rapports Cl/Al très voisins de 4. Par ailleurs, le cliché de diffraction X et le comportement thermique du résidu aux températures supérieures à ce palier sont ceux des chloroaluminates correspondants.

Sels	Prise initiale (mg)	Alx10 <sup>3</sup>	Clx10 <sup>3</sup>	Mx10 <sup>3</sup>	Nx10 <sup>3</sup>	bilan pondéral
Li	176	1	4.05	1	traces	177.7
Na	192	1.01	3.96	1.01	traces	193,5
K	208	0.997	3.92	0.99	traces	204,2

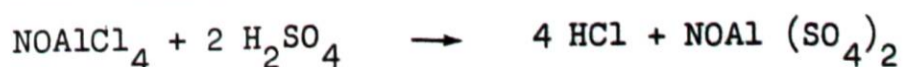
Tableau IV

Un excès de chlorure alcalin ne modifie pas la vitesse de la réaction, en accord avec le fait qu'elle a lieu en milieu fondu. Nous avons vérifié avec un montage identique à celui de la figure VI et pour un mélange NOAlCl<sub>4</sub> + LiCl stoechiométrique, que la fusion débute vers 155° C et que l'on ne condense la phase volatile que si la température dépasse 180° C. Par ailleurs, on ne constate aucune sublimation de AlCl<sub>3</sub>.

En conclusion, l'action des chlorures alcalins sur le chloroaluminate de nitrosyle conduit aux chloroaluminates correspondants : MAlCl<sub>4</sub>. L'étude réalisée en réacteur étanche permet de confirmer d'une part la vitesse relativement lente de la réaction avec le sel de lithium, et d'autre part, les observations faites lors de la détermination du point de fusion.

### I.II.3. Réaction de substitution nucléophile : action de l'acide sulfurique

Le but recherché en faisant agir l'acide sulfurique sur le chloroaluminate de nitrosyle était de remplacer les atomes de chlore de l'anion AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> par des groupements sulfate suivant :





entre 150 et 280° C et la perte de masse correspond sensiblement à une millimole de NOCl par millimole de produit. On caractérise d'ailleurs très facilement la phase gaz par spectrométrie infrarouge.

Le résidu obtenu au palier est exempt d'azote, et les dosages (tableau IV) donnent des rapports Cl/Al très voisins de 4. Par ailleurs, le cliché de diffraction X et le comportement thermique du résidu aux températures supérieures à ce palier sont ceux des chloroaluminates correspondants.

Sels	Prise initiale (mg)	Alx10 <sup>3</sup>	Clx10 <sup>3</sup>	Mx10 <sup>3</sup>	Nx10 <sup>3</sup>	bilan pondéral
Li	176	1	4.05	1	traces	177.7
Na	192	1.01	3.96	1.01	traces	193,5
K	208	0.997	3.92	0.99	traces	204,2

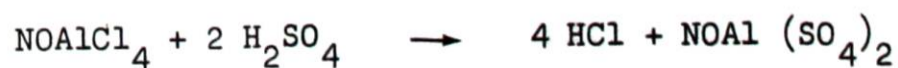
Tableau IV

Un excès de chlorure alcalin ne modifie pas la vitesse de la réaction, en accord avec le fait qu'elle a lieu en milieu fondu. Nous avons vérifié avec un montage identique à celui de la figure VI et pour un mélange  $\text{NOAlCl}_4 + \text{LiCl}$  stoechiométrique, que la fusion débute vers 155° C et que l'on ne condense la phase volatile que si la température dépasse 180° C. Par ailleurs, on ne constate aucune sublimation de  $\text{AlCl}_3$ .

En conclusion, l'action des chlorures alcalins sur le chloroaluminate de nitrosyle conduit aux chloroaluminates correspondants :  $\text{MAlCl}_4$ . L'étude réalisée en réacteur étanche permet de confirmer d'une part la vitesse relativement lente de la réaction avec le sel de lithium, et d'autre part, les observations faites lors de la détermination du point de fusion.

### I.II.3. Réaction de substitution nucléophile : action de l'acide sulfurique

Le but recherché en faisant agir l'acide sulfurique sur le chloroaluminate de nitrosyle était de remplacer les atomes de chlore de l'anion  $\text{AlCl}_4^-$  par des groupements sulfate suivant :





la formation d'une phase volatile facilitant la réaction.

I.II.3.1. Action directe

Lorsque l'on veut réaliser la réaction avec les quantités stœchiométriques, c'est à dire un rapport  $\text{NOAlCl}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2$ , le volume d'acide correspondant à la masse de chloroaluminate est extrêmement faible, et le contact entre les réactifs mauvais. Ceci conduit à une réaction incomplète, et à un résidu hétérogène. Nous avons donc été contraints d'opérer en présence de la quantité d'acide la plus petite possible, compatible avec une homogénéisation correcte. Ceci correspond approximativement à un rapport  $\text{NOAlCl}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/3$ .

Le mélange réactionnel est porté à 50° C pendant plusieurs jours, et régulièrement homogénéisé. L'ensemble est parcouru par un courant d'azote sec, et la phase gaz formée au cours de la réaction est piégée à - 110°C. Celle-ci n'est constituée que de chlorure d'hydrogène comme le confirme la spectroscopie Infrarouge. Divers essais ont été réalisés en faisant varier le rapport  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NOAlCl}_4$ . Le résidu est pratiquement exempt de chlore, et le rapport Al/N très peu différent de 1 (tableau V). Ce résultat analytique confirme bien le fait que la phase volatile recueillie n'est constituée que de chlorure d'hydrogène, à l'exclusion de chlorure de nitrosyle. Par ailleurs, on retrouve le rapport  $\text{S}^{\text{VI}}/\text{Al}$  de départ (tableau VI).

RESULTATS D'ANALYSE					COMPOSITION du SOLIDE APRES REACTION			BILAN	
Prise d'essai mg	Alx10 <sup>3</sup>	Nx10 <sup>3</sup>	S <sup>VI</sup> x10 <sup>3</sup>	Clx10 <sup>3</sup>	NOAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NOAlCl <sub>4</sub>	Bilan Pondéral	Ecart. %
1000	2,84	2,69	8,27	0,55	2,69	2.88	0,14	982	1,8
1000	1,14	1,16	9,53 <sub>9</sub>	0,28	1,14	7.25	0,06	1006	0,6

Tableau V

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> utilisé pour la réaction (mg)	NOAlCl <sub>4</sub> utilisé (mg)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x10 <sup>3</sup> (moles)	NOAlCl <sub>4</sub> x10 <sup>3</sup> (moles)	$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{NOAlCl}_4}$	S <sup>VI</sup> déduit de Al l'analyse
5118	3580	52,22	17.99	2,903	2,913

Tableau VI

L'interprétation la plus conforme aux résultats d'analyse consiste à admettre la formation de  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ , l'excès d'acide introduit initialement se retrouvant en fin de réaction et ne jouant qu'un rôle de diluant. Le produit de la réaction soumis à la thermolyse conduit entre 170 et 310°C à l'élimination de l'acide excédentaire. A ce stade, le résidu est du sulfate double d'aluminium et de nitrosyle comme l'indiquent l'analyse (tableau VII) et le comportement thermique aux températures supérieures. Le cliché de diffraction X relativement simple, ne correspond d'ailleurs à aucune phase connue. L'étude Raman confirme ces résultats : seuls  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$  sont présents.

Prise initiale (mg)	$\text{Al} \times 10^3$		$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$		$\text{N} \times 10^3$		Bilan pondéral	Ecart %
	Theor	Exp	Theor	Exp	Theor	Exp		
1000	4.016	4.07	8.03	8.12	4.016	3.95	1007.9	< 1 %

Tableau VII

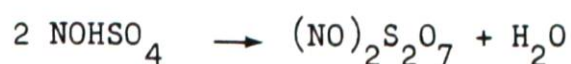
Pour éviter l'utilisation d'un excès d'acide, nous avons fait appel à un solvant. Le chlorure de nitrosyle nous a paru parfaitement adapté puisqu'on peut éviter la séparation préalable du chloroaluminate de nitrosyle, et que l'acide sulfurique est sans action sur  $\text{NOCl}$  (24).

#### I.II.3.2. Réaction dans le chlorure de nitrosyle

Nous opérons directement sur des solutions de trichlorure d'aluminium dans le chlorure de nitrosyle. La solution est maintenue à - 10° C, et l'acide y est introduit par petites fractions. On observe au contact des réactifs la formation d'un précipité apparemment gélatineux. Après quelques heures de contact, ce dernier est séparé de la solution par filtration. On élimine ainsi  $\text{NOAlCl}_4$  n'ayant pas réagi, comme le montrent l'analyse, le diffractogramme X et le thermogramme du résidu obtenu après élimination du solvant. Le solide retenu sur la plaque de verre fritté est lavé plusieurs fois avec  $\text{NOCl}$ , et séché sous pression réduite. Il apparaît pâteux. L'analyse (tableau VIII) montre qu'il ne contient plus de chlore si ce n'est à



l'état de traces, et donne des rapports  $S^{VI}/Al$  toujours supérieurs à 3, et  $N/Al$  toujours supérieurs à 1. Ces rapports varient d'ailleurs d'un essai à l'autre. A la thermolyse de ce résidu, on observe une perte de masse entre 100 et 310° C qui laisse un résidu de  $NOAl(SO_4)_2$  pur. L'inflexion vers 100°C est caractéristique du passage :



Nous en avons déduit que le solide résiduel était un mélange de  $NOAl(SO_4)_2$ ,  $NOHSO_4$  et  $H_2SO_4$  en excès. Le spectre Raman confirme cette déduction. Il correspond à la superposition des spectres des trois espèces à l'état pur. Ceci nous permet d'interpréter les résultats analytiques reportés dans le tableau VIII, en répartissant les éléments sur les trois espèces. Ces résultats correspondent à une proportion initiale  $H_2SO_4/AlCl_3$  voisine de 2, mais à des temps de réaction différents. (Les lignes 1 et 2 correspondent à des temps sensiblement égaux et la 3 à un temps dix fois supérieur).

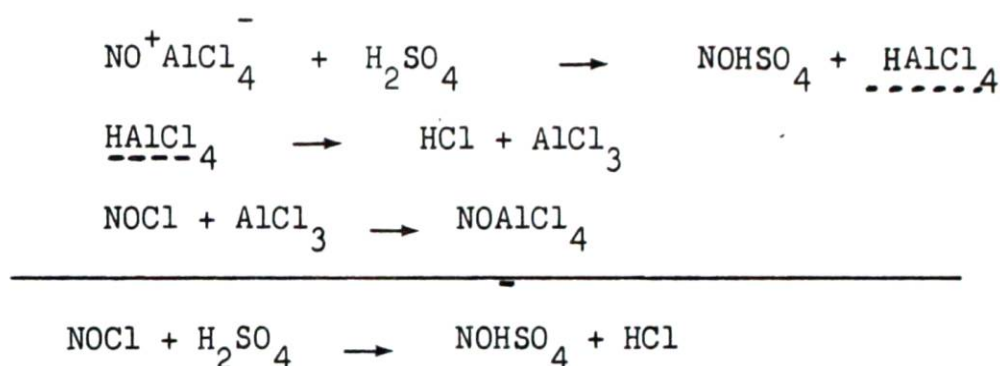
Prise initiale (mg)	Alx10 <sup>3</sup>	Clx10 <sup>3</sup>	S <sup>VI</sup> x10 <sup>3</sup>	Nx10 <sup>3</sup>	NO <sub>Al</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>H</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{H_2SO_4}{NOAl(SO_4)_2}$	Bilan pondéral	Ecart %
1000	1.382	0.124	8.79	3.35	1.382	1.97	4.05	2.935	992	0,8
1000	1.461	0.149	8.67	3.117	1.461	1.656	4,228	2.89	988	1,2
1000	2.183	0.28	8.19	4.24	2.11	2.135	1.836	0.87	991	0,9

Tableau VIII

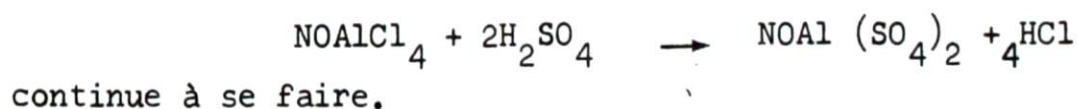
On constate par ailleurs que la perte par thermolyse coïncide dans tous les cas à la somme  $NOHSO_4 + H_2SO_4$ . Nous aurions souhaité compléter ce travail par une identification radiocristallographique. Celle-ci est impossible en général, le caractère pâteux du solide interdit l'échantillonnage en tubes de Lindemann, par ailleurs  $NOHSO_4$  et  $H_2SO_4$  sont trop hygroscopiques pour pouvoir utiliser une chambre Guinier de Wolf.



La présence d'acide sulfurique libre s'explique par le fait que  $H_2SO_4$  100 % introduit dans  $NOCl$  liquide à  $-10^\circ C$  prend en masse, et conduit à un type de réaction hétérogène, ce qui explique l'importance du facteur temps. (Diminution avec le temps du rapport  $S^{VI}/Al$  du précipité). Pour des essais ayant duré plusieurs jours, on voit (tableau VIII ligne 3) que le rapport acide libre/ $NOAl(SO_4)_2$  diminue fortement. La présence d'hydrogénosulfate de nitrosyle s'explique simplement par le caractère acide de  $AlCl_3$  qui, attirant le doublet du chlore de  $NOCl$ , rend  $NO$  positif, de même que les acides de Lewis favorisent l'ionisation de  $NO_2Cl$  en lui conférant des propriétés nitrantes. Il s'agit donc d'une réaction d'échange de cations ou encore d'une réaction acide-base de Bronsted :



Le trichlorure d'aluminium se recombinaut à l'excès de  $NOCl$ . Nous avons donc ici un exemple de concurrence de deux types de réactions envisagées car la substitution nucléophile



En résumé, la réaction conduit bien là encore au sulfate double attendu. Cependant, il n'est pas possible d'obtenir directement le composé pur ni avec un excès d'acide sulfurique (action directe), ni en solution dans  $NOCl$ . Il faut dans tous les cas opérer un traitement thermique.

Un troisième type d'essais est à l'étude, et les premiers résultats laissent entrevoir la possibilité de surmonter cette difficulté.

#### I.II.4. Réaction d'échange de cation et de substitution nucléophile

Avec le fluorure de sodium on pouvait s'attendre d'une part à un échange de cation comme avec NaCl, de l'autre à une substitution nucléophile de Cl par F avec formation de liaisons Al-F plus polaires.

Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec cette prévision. Comme le fluor est suffisamment petit pour conduire à l'hexacoordination de l'aluminium on pouvait s'attendre aussi à la formation de l'ion  $AlF_6^{3-}$  pour peu que le rapport des réactifs de départ corresponde à cette stoechiométrie.

Deux types de réactions ont été envisagés :

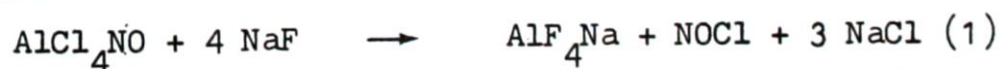
D'une part  $AlCl_4NO + 4 NaF$  et d'autre part  $AlCl_4NO + 6 NaF$

Pour compléter notre expérimentation et isoler la substitution nucléophile les mêmes essais ont été faits en partant du chloroaluminate de sodium. Ceux-ci nous ont d'ailleurs permis de montrer que l'excédent de perte de masse observé lorsqu'on utilise  $NOAlCl_4$  est dû à une réaction d'hydrolyse.

##### I.II.4.1 Réaction de $M AlCl_4 + 4 NaF$ (avec $M = NO$ et $Na$ )

Le mélange  $NOAlCl_4 + 4 NaF$  réalisé en boîte sèche est chauffé à raison de  $150^\circ/h$ . Dès la température ordinaire on observe une légère perte de masse. Celle-ci devient importante à  $150^\circ - 160^\circ$  c'est à dire vers la fusion du chloroaluminate, pour aboutir à un palier vers  $210^\circ - 220^\circ$ . Elle s'accompagne du départ d'une phase volatile rouge et correspond sensiblement à 1 NOCl par millimole de chloroaluminate.

En réalité cette perte est toujours supérieure à la valeur théorique que laisse prévoir :



Nous l'attribuons à l'hydrolyse inévitable de  $AlCl_4NO$  responsable aussi de la perte de masse avant fusion, mais aussi à une distillation partielle de  $AlCl_4NO$ .

En effet NaF représente un très gros volume de sel comparé à celui de  $NOAlCl_4$  ce qui rend l'homogénéisation parfaite douteuse.



Cette réaction incomplète est prouvée par la présence de faibles quantités de NaF détectables par radiocristallographie au dessus de 210° C. NaF et NaCl sont d'ailleurs les seules phases cristallisées ce qui indique que le tétrafluoroaluminate formé est amorphe.

Si l'on réalise la thermolyse d'un mélange  $\text{NaAlCl}_4 + 4 \text{NaF}$  dans les mêmes conditions on met en évidence une faible perte de masse entre l'ambiante et 200° C. Celle-ci ne peut être attribuée qu'à des réactions d'hydrolyse, de type  $\begin{array}{c} | \\ \text{Al} - \text{Cl} \\ | \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \begin{array}{c} | \\ \text{Al} - \text{OH} \\ | \end{array}$

Par ailleurs une deuxième perte également faible est décelable vers 500°, qui disparaît si on ajoute au résidu un excès de NaF. Ceci permet d'attribuer cette 2ème perte à la décomposition thermique de la fraction de  $\text{NaAlCl}_4$  n'ayant pas réagi du fait de la mauvaise homogénéisation lorsque  $\text{F}^-$  n'est pas en net excès et justifie la perte trop forte dans le cas de  $\text{NOAlCl}_4$ , celui-ci se décomposant dans la plage de température où a lieu la réaction (1).

Si l'excès de NaF est de 2 moles/mole  $\text{NaAlCl}_4$  on caractérise dans le résidu à 1000° C  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

#### I.II.4.2. Réaction de $\text{M.AlCl}_4 + 6 \text{NaF}$ (avec $\text{M} = \text{NO}$ et $\text{Na}$ )

Avec I  $\text{NOAlCl}_4 + 6 \text{NaF}$  le début de la courbe thermogravimétrique - jusqu'à 200° - est superposable à son équivalent dans le cas I  $\text{NOAlCl}_4 + 4 \text{NaF}$ . Si l'on fait abstraction de l'hydrolyse la première étape peut encore être représentée par la réaction (1). Au delà de 200° C et jusqu'à 1000° on n'observe plus de variation de masse. Le résidu final est bien cristallisé, difficile à broyer. Le cliché de ce fait est ponctué mais permet de caractériser  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  sans ambiguïté.

Lorsqu'on prélève l'échantillon au dessus de 200° C on peut voir sur le cliché X les raies de  $\text{AlF}_6\text{Na}_3$  de NaCl et NaF. Ceci indique que le passage du tétrafluoroaluminate (qui rappelons le est amorphe) à l'hexafluoroaluminate se fait partiellement dès la fusion du mélange.

Le résidu solide correspondant, mis en suspension dans l'eau y est partiellement insoluble. La fraction soluble contient NaCl et NaF.

Après thermolyse à 1000° NaF disparaît totalement du cliché X où seuls restent visibles  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  et NaCl.

Dans la plage 200 - 1000° on a donc essentiellement :





Avec  $\text{NaAlCl}_4 + 6 \text{NaF}$  la seule perte visible est celle du début que nous attribuons à l'hydrolyse partielle; puis on constate une constance de masse, les 2 réactions (1) avec  $M = \text{Na}$  et (2) ne donnant lieu à aucune perte de masse.

L'hydrolyse du début, observable à la thermobalance se trouve confirmée par les résultats analytiques au dessus de  $200^\circ \text{C}$ .

Le tableau IX montre que le chlore dosé est toujours inférieur au chlore théorique sauf dans le cas où, travaillant avec  $\text{NaAlCl}_4$  moins hygroscopique et dans un montage étanche, on retrouve le chlore théorique. Les réactions du tétrachloroaluminate de nitrosyle se trouvent donc bien représentées par les schémas (1) et (2) qui peuvent d'ailleurs constituer une méthode de synthèse de cryolithes artificielles.

Réaction testée	Prise initiale de $\text{NaAlCl}_4$ (mg)	Perte théorique	Perte enregistrée	Masse de résidu hydrolysé	$\text{Cl} \times 10^3$	
					Theor	Exp
$\text{NOAlCl}_4 + 4 \text{NaF}$ thermogravim.	1000	329	386	1462,4	15,070	12,04
$\text{NOAlCl}_4 + 6 \text{NaF}$ thermogravim.	1000	329	373	1891,3	15,07	13,18
$\text{NaAlCl}_4 + 4 \text{NaF}$ thermogravim.	1000	-	87,3	1799	20,83	17,4
$\text{NaAlCl}_4 + 4 \text{NaF}$ réacteur étanche	1000	-	-	1906	10,92	10,52
$\text{NaAlCl}_4 + 6 \text{NaF}$ thermogravim.	1000	-	62,74	2251,6	20,84	18,22

Tableau IX

#### I.II.4.3. Action de l'ammoniac

Nous pensions, en faisant réagir l'ammoniac sur le chloroaluminate de nitrosyle atteindre par substitution nucléophile la famille des amidoaluminates  $\text{MAl}(\text{NH}_2)_4$  par la réaction générale :

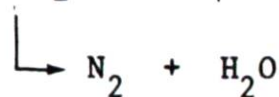
L'existence de ces composés a été signalée par BERGSTRON (26, 27) et l'étude structurale en a été réalisée par ROUXEL et ses collaborateurs (28, 29). Il était cependant à craindre que  $\text{NO}^+$  ne soit trop réactif pour que l'on puisse espérer ne substituer que les chlorures sans former de nitrosamide et ses produits de décomposition.

#### I.II.4.3.1. Ammonolyse du chloroaluminate de nitrosyle

Lorsque le chloroaluminate de nitrosyle est placé dans une atmosphère d'ammoniac même dilué, on observe assez rapidement une déflagration. Ceci suggère la formation de nitrosamide instable  $\text{NONH}_2$ . On peut admettre dans un premier temps que la réaction a lieu suivant :



analogue à (17) :



L'eau ainsi libérée hydrolyse immédiatement le chloroaluminate. Pour ne pas dévier de l'objectif que nous nous étions fixé, nous avons effectué l'ammonolyse d'un chloroaluminate alcalin : en l'occurrence le sel de sodium dont l'amidoaluminate est bien connu (30). Après l'achèvement de ce travail nous avons eu connaissance d'un mémoire très récent de LAUGHLIN et GREGORY (31) qui traite aussi de ce problème. Les auteurs se sont limités en fait à l'étude de l'équilibre.





I.II.4.3.2. Ammonolyse du chloroaluminate de sodium

Le chloroaluminate est introduit en boîte sèche dans un réacteur (Figure IX) muni d'une plaque de verre fritté. Un agitateur de verre permet d'homogénéiser le solide, et éventuellement de le broyer, sans risques de perte de produit, ni d'entrée d'humidité.

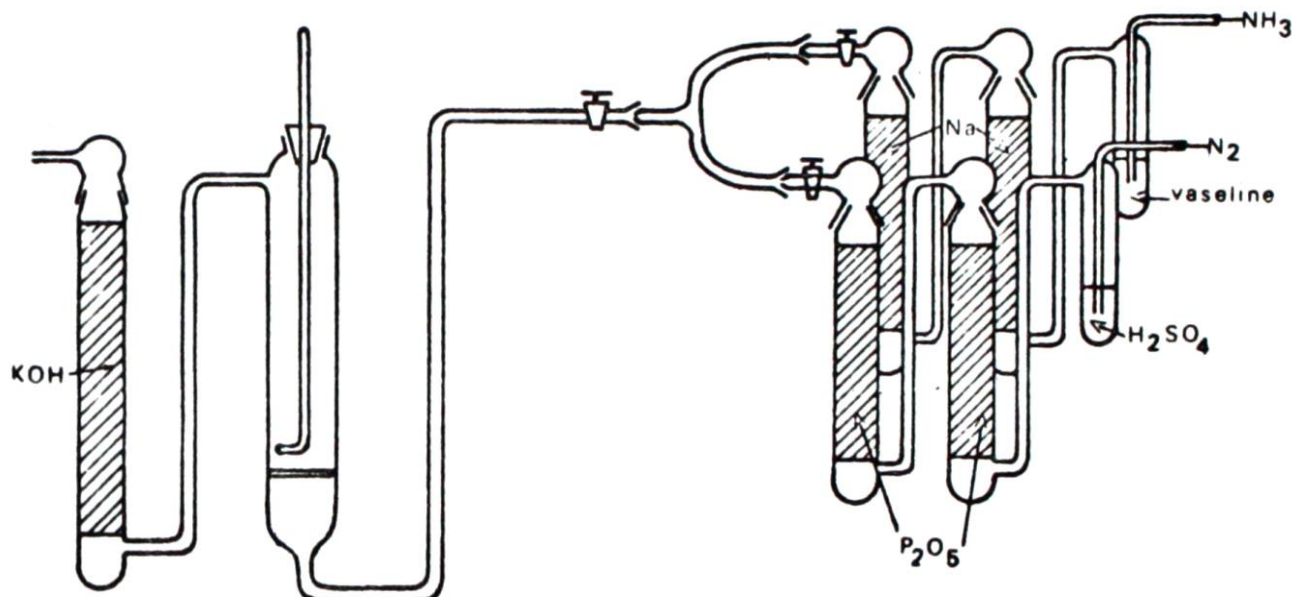


Figure IX

Ce réacteur peut être isolé du reste du montage, par deux robinets à vide placés en amont et en aval de l'échantillon. Les variations pondérales sont suivies par pesées successives, celles-ci correspondant à des durées de passage de gaz de une à deux heures environ.

L'ammoniac est séché par passage sur colonnes de sodium et dilué par de l'azote sec. La courbe prise de masse en fonction du temps ne présente aucune inflexion : elle correspond sensiblement à la fixation de six moles d'ammoniac par mole de sel (tableau 10)

	Prise initiale mg	$\text{NaAlCl}_4 (\text{AlCl}_3)$ moles $\times 10^3$	Prise de masse (mg)	$\text{NH}_3$ : moles $\times 10^3$	$\text{NH}_3 / \text{NaAlCl}_4$ $(\text{AlCl}_3)$
$\text{NaAlCl}_4$	1000	5.20	538.7	31.65	6.07
	1000	5.20	549	32.25	6.20
	1000	5.20	531	31.20	6.00
$\text{AlCl}_3$	1000	7.48	7.80	45.88	6.12

Tableau X

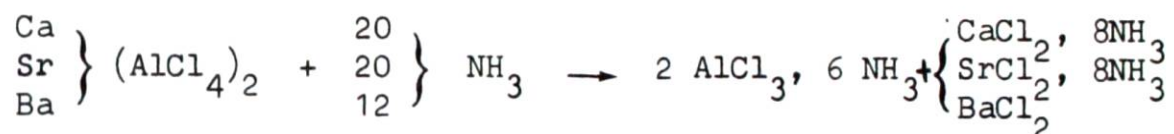


Le cliché de diffraction X du solide indique la présence de chlorure de sodium, à côté de raies non attribuées. Nous avons pensé que ces résultats pouvaient être compatibles avec la réaction :



Afin de vérifier ce mécanisme, nous avons réalisé l'ammonolyse du trichlorure d'aluminium. On observe également la fixation de six moles d'ammoniac, par mole de trichlorure (tableau 10 ligne 4) et le cliché de diffraction X de l'ammoniacate est exactement superposable à celui obtenu par ammonolyse du tétrachloroaluminate de sodium (moins les raies du chlorure de sodium).

La réaction (1) rend donc bien compte de la réalité expérimentale. Les résultats obtenus par MAIRESSE (32) pour les chloroaluminates alcalino-terreux sont tout à fait comparables. Ils mettent en évidence la formation simultanée de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$  et du chlorure (ou de l'ammoniacate correspondant lorsque celui-ci existe).



MAIRESSE a d'ailleurs observé que si l'on ne modérait pas suffisamment la réaction par dilution de l'ammoniac et refroidissement du réacteur, du chlorure d'ammonium apparaissait dans le cliché X, ce qui implique la substitution du chlore par  $\text{NH}_2$ .

N'ayant pas observé la formation de chlorure d'ammonium dans nos essais de basse température (20° C) nous avons réalisé l'ammonolyse en maintenant le réacteur à 60° C. Dans ce cas, le cliché X du résidu ne révèle que  $\text{NaCl}$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  comme phases cristallisées. Ce dernier se forme en quantité importante comme le montre le thermogramme correspondant.

Dès que la température s'élève donc, un autre mécanisme intervient conduisant à la formation possible d'amidoaluminate ou de chloroamidoaluminate amorphe. Par contre, en évitant toute élévation de température seuls se forment  $\text{NaCl}$  et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

## A- CARACTERISATION DU SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE NITROSYLE

Le sulfate double d'aluminium et de nitrosyle étant un composé nouveau, nous en avons étudié quelques propriétés. En ce qui concerne les caractères chimiques nous avons examiné le comportement thermique, ainsi que la réaction d'échange de cation avec un chlorure alcalin. L'étude structurale: radiocristallographie, spectrométrie Infrarouge et Raman a porté sur des échantillons polycristallins, faute de pouvoir synthétiser des monocristaux.

### I.III.1 Comportement thermique

En régime dynamique de chauffe de  $150^{\circ}/h$  le sulfate double d'aluminium et de nitrosyle est stable jusque  $360^{\circ}$ . Cette stabilité est supérieure à celle des sels de nitrosyle connus ; la plupart d'entre eux se décomposant à des températures nettement inférieures ( $70^{\circ}$ ,  $95^{\circ}$  et  $210^{\circ} C$  respectivement pour  $NOHSO_4$ ,  $NOSO_3Cl$  et  $(NO)_2S_2O_7$  par exemple).

Entre  $360^{\circ}$  et  $500^{\circ}C$  (Figure X) on observe une perte pondérale de  $78 \text{ mg/mmole}$ . Le résidu stable à cette température correspond au sulfate d'aluminium. La transformation est complète, comme le confirment l'analyse chimique, le cliché de diffraction X et le comportement thermique aux températures supérieures à  $500^{\circ}C$ .

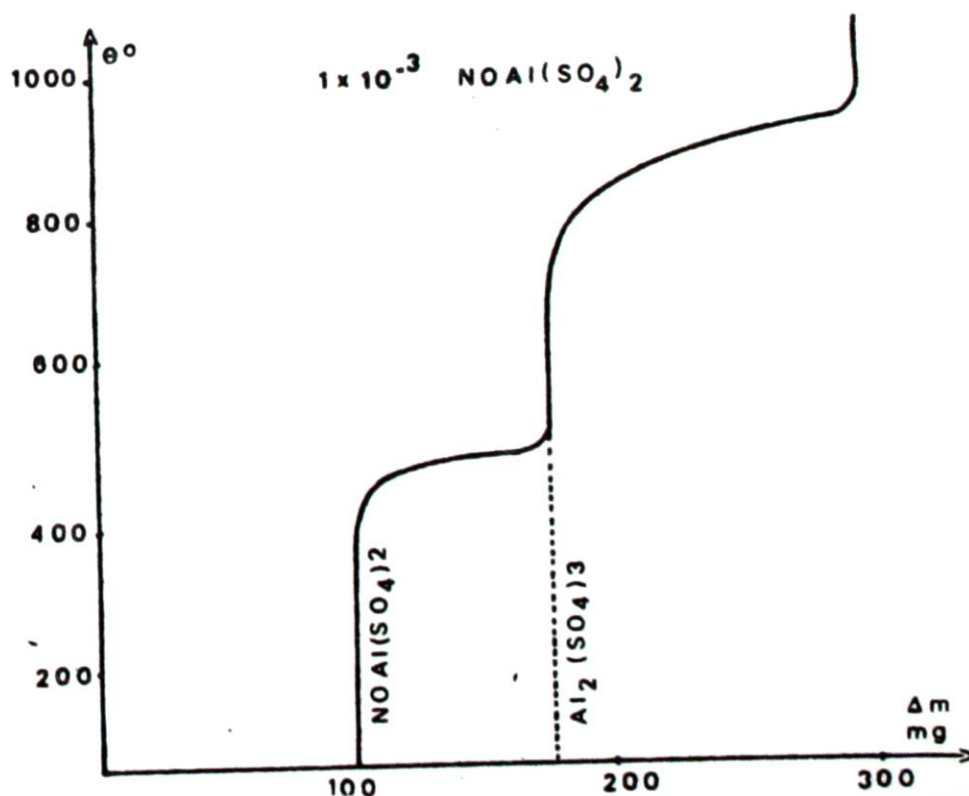


Figure X







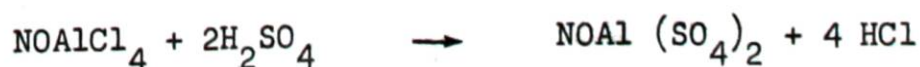
### I.III.3. Etude cristallographique

L'étude radiocristallographique des sulfates doubles  $M_I M_{III} (SO_4)_2$  ( $M_I$  = alcalin ;  $M_{III}$  = Al, Ga, Fe ...) a fait l'objet de plusieurs mémoires. Tous (à l'exception de  $K.Ga (SO_4)_2$  et  $KFe (SO_4)_2$ ) cristallisent dans le système hexagonal avec  $Z = 1$  et appartiennent au groupe spatial P321. Selon FRANKE et HENNING (33) le sulfate double de gallium et de potassium ne peut être indexé dans le système hexagonal, mais nous n'avons aucune autre donnée bibliographique concernant son système cristallin. Par ailleurs, C.O. HUTTON (34) a montré que le sulfate double de fer et de potassium cristallisait dans le système monoclinique avec  $Z = 2$ . D'après cet auteur, il subsiste une ambiguïté quant au choix du groupe d'espace. Il nous a paru intéressant de voir si le sulfate double d'aluminium et de nitrosyle - seul sulfate double de nitrosyle connu - se comportait comme la plupart des sels, ou s'il faisait également exception.

Ne disposant pas de monocristaux, nous avons comparé dans un premier temps le spectre de poudre avec celui de  $KAl (SO_4)_2$ . Les clichés sont parfaitement superposables, ce qui traduit une isotypie entre les deux sels. On peut donc, par analogie, indexer les différentes raies appartenant au sulfate double  $NOAl (SO_4)_2$  et dire que les paramètres sont très voisins de 4,71 Å (a et b) et 8.01 Å (c) valeurs trouvées par (35) et (36).

Nous avons représenté Figure XI le schéma de la maille cristalline déduite de celle du dérivé potassé. L'ion  $NO^+$  est représenté par une sphère, faute de renseignements supplémentaires en ce qui le concerne. La structure est constituée de plans d'ions aluminium et de plans d'ions nitrosyle alternés, liés entre eux par des ions sulfate.

Il serait intéressant par la suite de déterminer la structure complète de ce composé sur monocristal afin de préciser la position des atomes d'azote et d'oxygène, et de voir si l'ion  $NO^+$  occupe une position désordonnée comme dans  $NOAlCl_4$ . Cette étude est envisagée, et nous nous proposons d'opérer - pour l'obtention des monocristaux - par refroidissement lent d'une solution saturée dans l'acide sulfurique. Ce procédé présente l'avantage d'éviter d'isoler le sel en réalisant l'attaque directe du chloroaluminate de nitrosyle par une quantité d'acide nettement supérieure à celle requise pour la réaction :





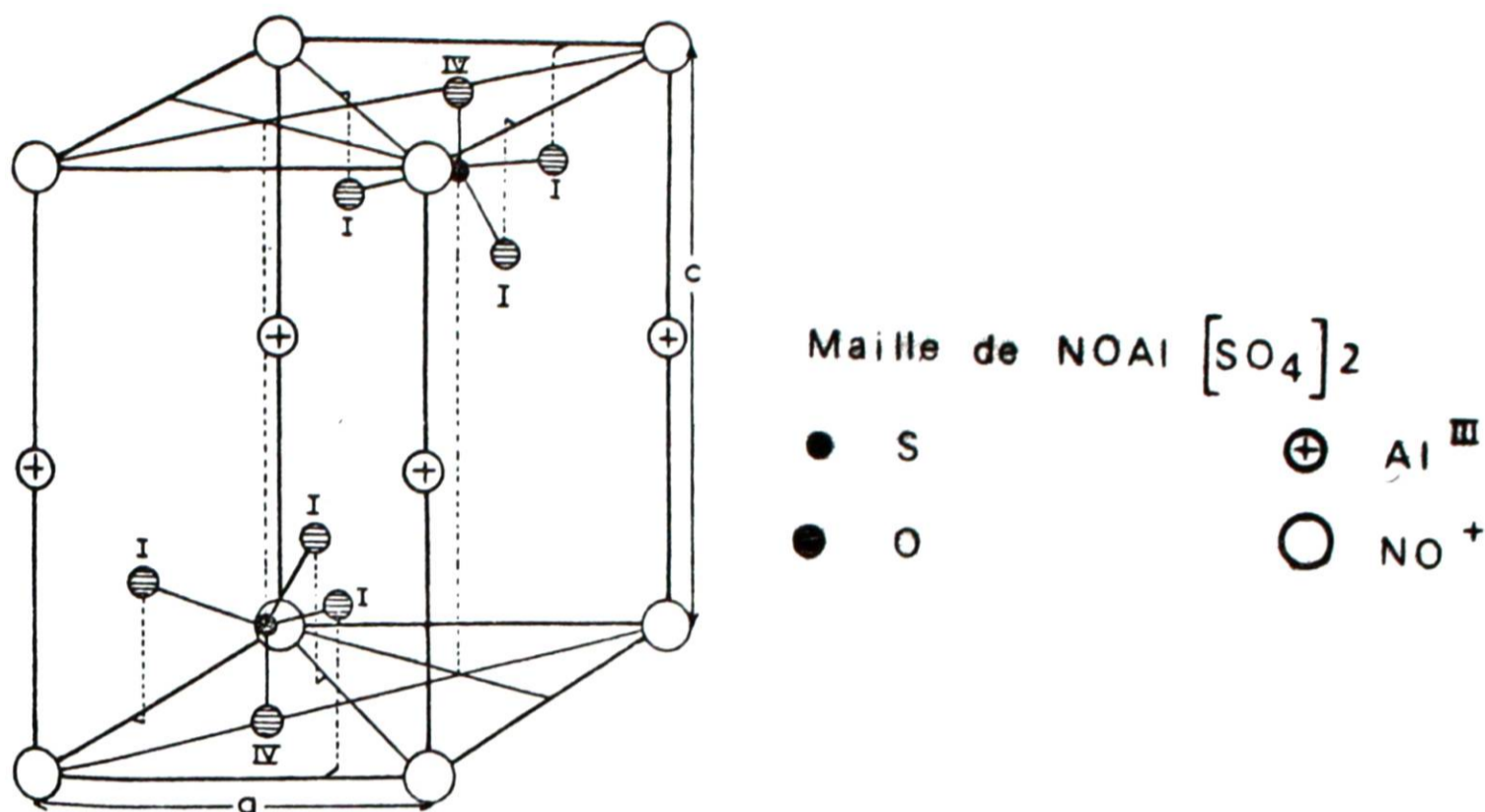


Figure X1

#### I.III.4. Etude infrarouge

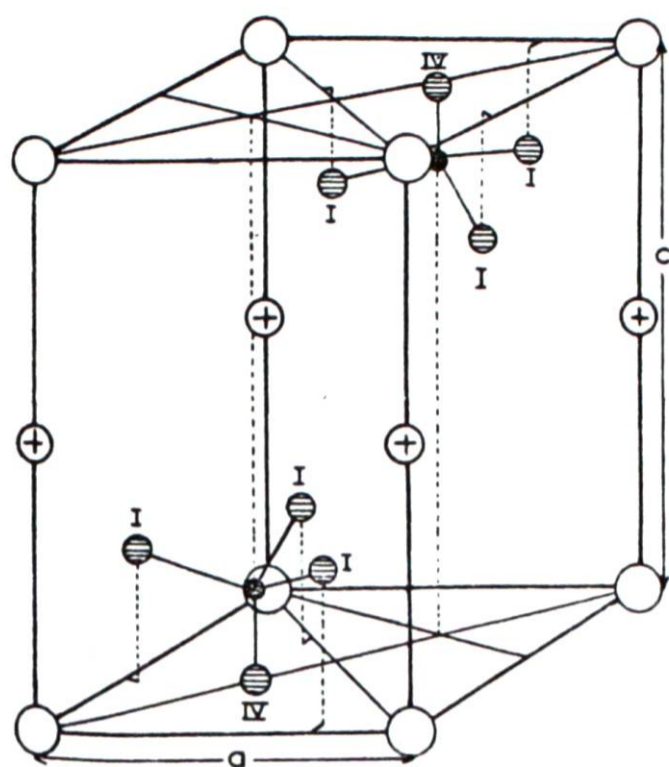
Cette étude était susceptible de confirmer les résultats de l'étude par diffraction X car, suivant les caractéristiques de la maille cristalline du sulfate double, les spectres d'absorption infrarouge sont différents. Dans le cas des composés à maille hexagonale, ceux-ci font apparaître (37) :

- une bande ( $\nu_2$ ) forte, dans le domaine allant de 440 à 480  $\text{cm}^{-1}$
- deux bandes ( $\nu_4$ ) espacées d'environ 80  $\text{cm}^{-1}$ , situées de part et d'autre de 631  $\text{cm}^{-1}$ , valeur de cette fréquence pour l'ion  $\text{SO}_4^{=}$  en milieu isotrope
- deux bandes ( $\nu_3$ ) distantes de 140  $\text{cm}^{-1}$

alors que pour le sulfate de fer et de potassium  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  à maille monoclinique, le spectre présente :

- deux bandes ( $\nu_2$ ) à 448 et 470  $\text{cm}^{-1}$
- quatre bandes ( $\nu_4$ ) à 587, 621, 655 et 685  $\text{cm}^{-1}$
- deux massifs correspondant à la  $\nu_3$  situés entre 1025 et 1085  $\text{cm}^{-1}$  d'une part et vers 1250  $\text{cm}^{-1}$  d'autre part.

Nous avons enregistré le spectre de  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$  ainsi que celui de  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  afin de les comparer. Les enregistrements ont été effectués sur un spectromètre PERKIN ELMER 457 à partir de suspensions dans le nujol et des faces en chlorure d'argent. Les spectres obtenus sont strictement



Maille de  $\text{NOAl} [\text{SO}_4]_2$



Figure XI

#### I.III.4. Etude infrarouge

Cette étude était susceptible de confirmer les résultats de l'étude par diffraction X car, suivant les caractéristiques de la maille cristalline du sulfate double, les spectres d'absorption infrarouge sont différents. Dans le cas des composés à maille hexagonale, ceux-ci font apparaître (37) :

- une bande ( $\nu_2$ ) forte, dans le domaine allant de 440 à 480  $\text{cm}^{-1}$
- deux bandes ( $\nu_4$ ) espacées d'environ 80  $\text{cm}^{-1}$ , situées de part et d'autre de 631  $\text{cm}^{-1}$ , valeur de cette fréquence pour l'ion  $\text{SO}_4^{=}$  en milieu isotrope
- deux bandes ( $\nu_3$ ) distantes de 140  $\text{cm}^{-1}$

alors que pour le sulfate de fer et de potassium  $\text{KFe} (\text{SO}_4)_2$  à maille monoclinique, le spectre présente :

- deux bandes ( $\nu_2$ ) à 448 et 470  $\text{cm}^{-1}$
- quatre bandes ( $\nu_4$ ) à 587, 621, 655 et 685  $\text{cm}^{-1}$
- deux massifs correspondant à la  $\nu_3$  situés entre 1025 et 1085  $\text{cm}^{-1}$  d'une part et vers 1250  $\text{cm}^{-1}$  d'autre part.

Nous avons enregistré le spectre de  $\text{NOAl} (\text{SO}_4)_2$  ainsi que celui de  $\text{KAl} (\text{SO}_4)_2$  afin de les comparer. Les enregistrements ont été effectués sur un spectromètre PERKIN ELMER 457 à partir de suspensions dans le nujol et des faces en chlorure d'argent. Les spectres obtenus sont strictement



identiques comme le montre la figure XII. (La bande à  $725\text{ cm}^{-1}$  que l'on retrouve sur les deux enregistrements est une raie parasite). Chaque spectre présente bien trois bandes fines à  $470$ ,  $605$  et  $685\text{ cm}^{-1}$ , et deux massifs assez mal définis pour  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$  centrés sur  $1135$  et  $1270\text{ cm}^{-1}$ . Le tableau XIII compare les valeurs des fréquences de  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$  avec respectivement celles de  $\text{TlFe}(\text{SO}_4)_2$  hexagonal et  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  monoclinique

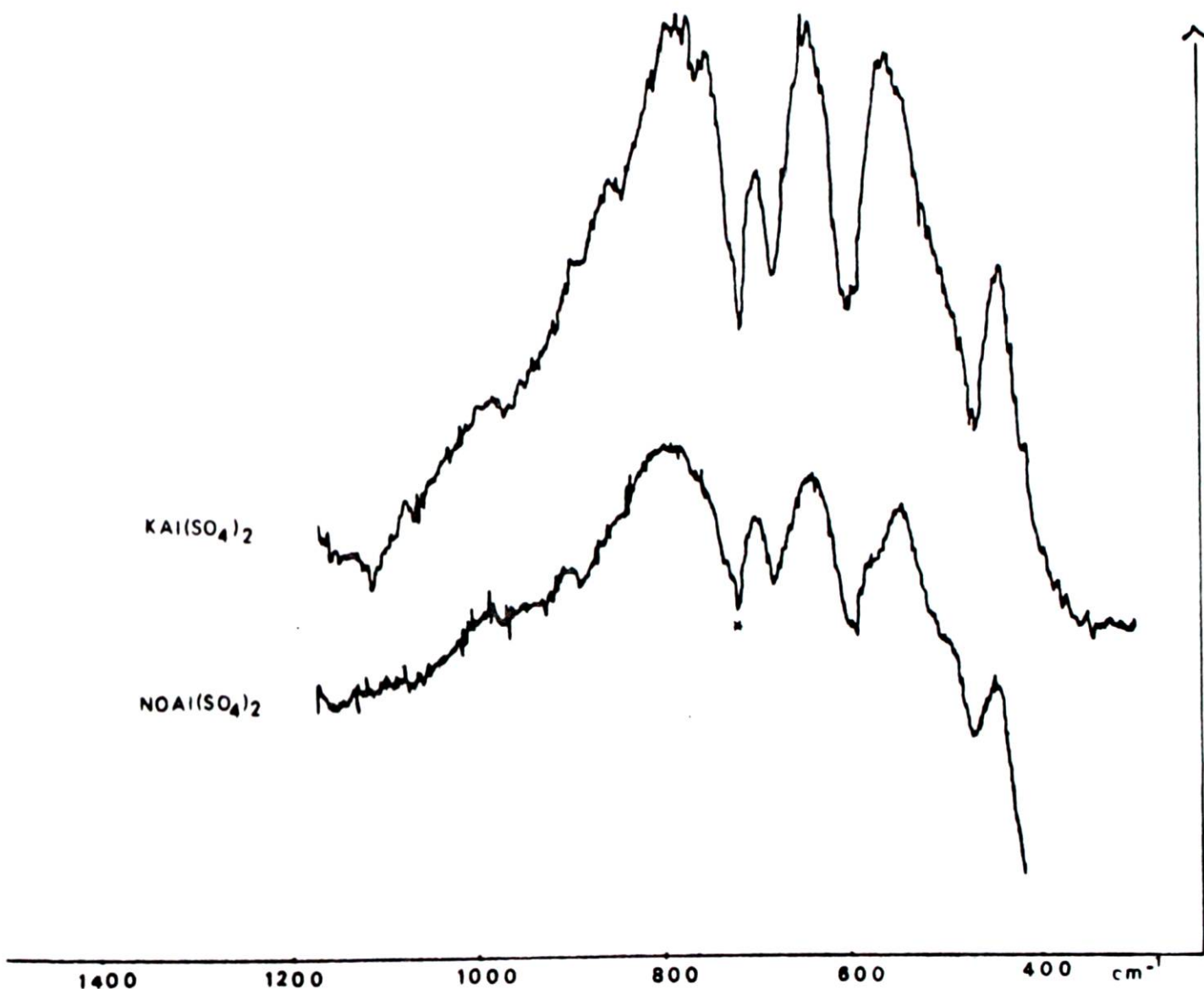


Figure XII

	$\text{Tl Fe}(\text{SO}_4)_2$ (b)	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ (b)	$\text{K,NOAl}(\text{SO}_4)_2$ (a)
$\nu_2$	473	448 470	470
$\nu_4$	{ 608 693	{ 587 621 655 685	{ 605 685
$\nu_3$	{ 1130 1265	{ 1025 1085	{ 1135 1270

(a) nos résultats  
(b) référence (37)

Tableau XIII

L'excellente correspondance observée entre les spectres de K et  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$  se retrouve avec  $\text{TlFe}(\text{SO}_4)_2$ .

L'ensemble des résultats précédents (comportement thermique et échange de cation) montre que  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$  est bien un sulfate double, et qu'il appartient - d'après l'étude structurale - à la famille majoritaire des sulfates mixtes à maille hexagonale.

#### I.III.5. Etude Raman

Faute de pouvoir nous servir de la diffraction X pour identifier le mélange  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{NOHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  nous avons utilisé la spectrométrie Raman. Cette identification est difficile en raison de la présence simultanée de trois espèces chimiques contenant toutes l'ion  $\text{SO}_4^{=}$ . Nous avons donc comparé le spectre de diffusion Raman des produits purs, à celui du mélange réactionnel. Les écarts entre les valeurs des fréquences de vibration de l'ion  $\text{SO}_4^{=}$  dans les différents composés sont suffisamment grands pour nous permettre d'indexer chaque raie et de l'attribuer à une espèce. On peut remarquer (tableau XIV) une excellente correspondance entre les valeurs des fréquences relevées pour le mélange ternaire et pour chacun des composés. Nous avons cependant éprouvé quelques difficultés pour mettre en évidence la fréquence de vibration d'espèce A1 relative à l'ion  $\text{SO}_4^{=}$  dans l'acide sulfurique (échantillons à faible teneur en acide libre, et raie peu intense même pour l'acide pur). Seule une étude affinée du domaine  $850 - 950 \text{ cm}^{-1}$  a permis de la mettre en évidence sans ambiguïté. La même difficulté a été rencontrée et surmontée en ce qui concerne la raie à  $1285 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à  $\text{NOHSO}_4$ . Signalons enfin que nous obtenons pour le mélange ternaire une raie intense à  $2271 \text{ cm}^{-1}$ , présentant un profil dissymétrique. Ceci résulte de la superposition des raies dues aux vibrations de l'ion  $\text{NO}^+$  contenu dans  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{NOHSO}_4$ .

En conclusion, la spectrométrie Raman a permis de caractériser sans ambiguïté la présence des trois constituants du mélange réactionnel, ce qui vérifiait l'hypothèse déduite des seuls résultats analytiques et confirmait l'étude thermogravimétrique.

Il apparaît clairement par ailleurs, que la réaction en l'absence de solvant, conduit bien au mélange  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  à l'exclusion de  $\text{NOHSO}_4$ .



$H_2SO_4$	$NOHSO_4$	$NOAl(SO_4)_2$	mélange réactionnel
	2273	2279	2273
	1284	1284	1284
	1172		1170
1118			1118
		1072	1072
	1028		1028
911			906
	872		872
		653	653
		610	608
	598		596
	578		578 (?)
	570		569
560			560
		483	484
	438		440
	413		412
		320	316
	244	261	large 250
	210		206
		194	194 (?)
	128		128
	90 ép.	100	98
	84		84
	57		56

Tableau XIV

## B\_ ESSAI D'INTERPRETATION DES REACTIONS CHIMIQUES

### DE NOAICI<sub>4</sub> ET AICI<sub>4</sub><sup>-</sup>

Un essai d'interprétation rigoureux d'une réaction est un problème très complexe qui nécessite à la fois la connaissance des fonctions thermodynamiques et des facteurs cinétiques. Un tel travail qui demande une expérimentation très importante surtout lorsqu'il s'agit de composés originaux ou mal connus ne pourrait venir qu'en prolongement d'une étude telle que la nôtre dont l'objectif était à la fois plus étendu - réactivité, structure - et plus restreint puisque nous avons renoncé pour l'instant à examiner les réactions individuelles des deux points de vue que nécessiterait une interprétation complète. Or, jusqu'à présent, il nous est apparu que des méthodes plus simples et - partant - plus approximatives, permettraient parfois une interprétation qualitative et pouvaient même constituer un élément de prévision. Nous faisons en particulier allusion aux travaux de SANDERSON (38) qui font appel à la notion d'électronégativité. Ayant utilisé ces types de raisonnements, la définition quantitative de l'électronégativité ne pouvait être que celle préconisée par cet auteur sous le nom de rapport de stabilité S.R.

D'après SANDERSON, en effet l'électronégativité d'un élément peut être chiffrée à partir des données atomiques :

$$SR = \frac{D}{D_i}$$

où D est la densité électronique moyenne d'un élément soit  $\frac{3Z}{4\pi r^3}$  avec Z numéro atomique et r rayon covalent.

D<sub>i</sub> est la densité électronique d'un élément hypothétique - le gaz rare isoélectronique - qui résulte de l'interpolation de D sur la droite D = f (Z) joignant les densités électroniques des deux gaz rares situés de part et d'autre de l'élément de numéro Z.

En admettant de plus le principe de l'égalisation des électronégativités des éléments dans une combinaison, SANDERSON calcule les charges



partielles sur chacun d'eux, qu'ils soient partie constitutive d'un ion ou d'une molécule. Il propose même un procédé de calcul permettant de déterminer la distance moyennée des atomes dans une molécule. Compte tenu des hypothèses simplificatrices faites les conclusions ne peuvent être qu'approximatives, mais elles apportent parfois d'excellents résultats comme le montre l'auteur dans un article de synthèse paru en 1964 (39).

Partant de la notion d'enthalpie libre SANDERSON énonce les principes suivants : les facteurs favorisant une réaction spontanée sont d'une part l'excédent d'énergie de liaisons dans les produits par rapport aux réactifs, de l'autre l'augmentation d'entropie en cours de réaction. Ces deux forces motrices sont exprimées dans les deux termes  $\Delta H$  et  $T\Delta S$  de  $\Delta G$  et leurs influences respectives peuvent se compenser. Explicitant le premier facteur, SANDERSON énonce le principe connu suivant lequel l'énergie de liaison augmente avec la polarité de la liaison. En ce qui concerne le deuxième, il admet que la formation d'un gaz ou d'un solide amorphe, facteurs augmentant l'entropie favorisent la réaction.

Nous avons considéré nos résultats expérimentaux sous cet angle, en admettant que si deux espèces réagissent, celle dont l'électronégativité est la plus élevée joue le rôle d'accepteur par l'atome le plus positif de la molécule ou de l'ion complexe, l'espèce d'électronégativité moyenne plus faible jouant le rôle de donneur par son atome le plus négatif. La liaison résultante est plus polaire. La réaction de plus est favorisée lorsque la formation d'une espèce moins ordonnée (gaz, solide amorphe) agit dans le sens d'une augmentation d'entropie.

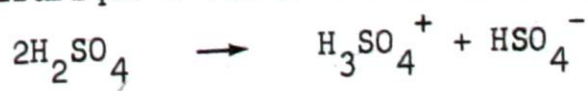
Si l'accepteur possède des orbitales "d" libres, et que le donneur est suffisamment petit, on peut s'attendre à une augmentation du nombre de liaisons, qui peuvent être individuellement moins polaires pourvu que l'énergie totale de liaison des produits dépasse celle des réactifs.

Appliquons ce raisonnement aux divers cas rencontrés.

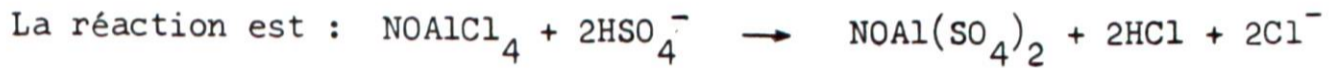
#### I.III.6. Réaction de double décomposition

##### I.III.6.1. Réaction $\text{NOAlCl}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

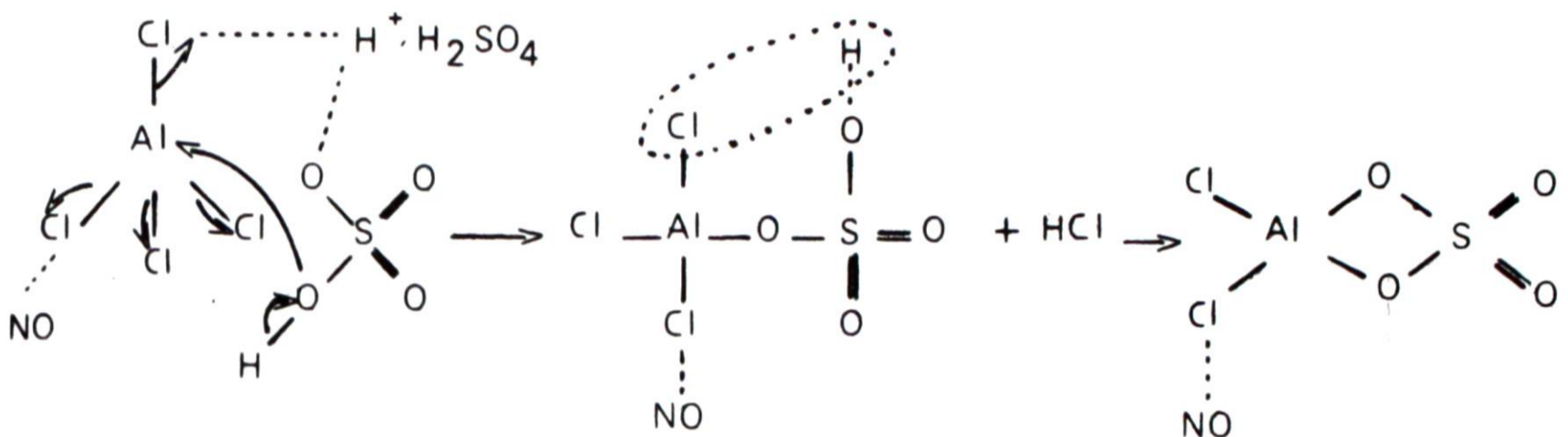
L'acide sulfurique à 100 % est dissocié suivant l'équilibre :



La réaction mettra donc en jeu l'ion hydrogènesulfate  $\text{HSO}_4^-$ , dont l'électro-négativité égale à 3,95 lui confère un rôle de donneur - par son oxygène - vis à vis de  $\text{NOAlCl}_4$ . Le chloroaluminate de nitrosyle quant à lui jouera le rôle d'accepteur (SR = 4.29) par l'atome d'aluminium.



Le mécanisme réactionnel peut s'écrire :



suivi du remplacement de deux autres atomes de chlore par un deuxième groupement  $\text{SO}_4^-$  suivant le même mécanisme.

On a bien coupure d'une liaison Al - Cl et remplacement par une liaison Al - O plus polaire ( $\delta^+_{\text{Al}} - \delta^-_{\text{Cl}} = 0,96$  dans  $\text{NOAlCl}_4$  alors que  $\delta^+_{\text{Al}} - \delta^-_{\text{O}} = 1,02$  dans  $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ )

La formation de HCl gaz est un facteur favorable supplémentaire.

### I.III.6.2. Réaction $\text{NaAlCl}_4 + 4\text{NaF}$

Aucune phase gaz n'étant libérée, la réaction ne peut s'expliquer que par une augmentation des forces totales de liaison. Dans ce cas  $\text{F}^-$  joue le rôle de donneur, et les liaisons Al - Cl sont remplacées par des liaisons Al - F ( $\delta^+_{\text{Al}} - \delta^-_{\text{Cl}} = 0,80$  dans  $\text{AlCl}_4^-$  et  $\delta^+_{\text{Al}} - \delta^-_{\text{F}} = 1,00$  dans  $\text{AlF}_4^-$ )

### I.III.6.3. Réaction $\text{NOAlCl}_4 + \text{NaCl}$

Dans ce cas c'est indiscutablement la formation du gaz  $\text{NOCl}$ ,



c'est à dire l'augmentation d'entropie qui est responsable de la formation du chloroaluminate de sodium, puisque les quatre liaisons Al - Cl sont conservées intactes au cours de la réaction.

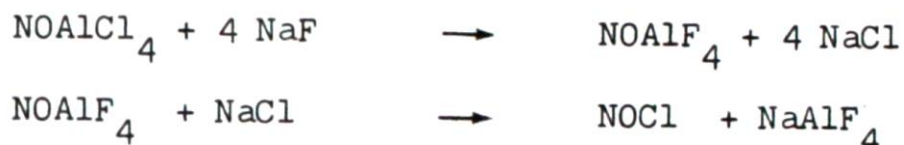
On aurait pu s'attendre à une réaction analogue avec NaF soit



Il n'en est rien puisque l'on forme NOCl dans ce cas.

Ceci montre bien que le donneur  $\text{F}^-$  agit sur l'atome le plus positif donc le plus accepteur soit Al. Il est clair du même coup que  $\text{NOAlCl}_4$  ne se comporte pas dans ses réactions comme un composé purement ionique comme le laisserait prévoir sa structure à l'état solide. Une observation tout à fait analogue avait déjà été faite à propos de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ , ionique par sa structure, à l'état solide mais dont les réactions sont celles d'une espèce essentiellement covalente (40).

Dans ces conditions, force est d'écrire la réaction :



#### I.III.7. Réaction de coordination

Lorsque l'on calcule les charges partielles de  $\text{AlF}_6^{3-}$  on constate que la différence  $\delta_{\text{Al}}^+ - \delta_{\text{F}}^-$  est moins grande que dans  $\text{AlF}_4^-$  (0,89 au lieu de 1,00) mais on remplace quatre liaisons par six de sorte que l'énergie totale est supérieure à celle des liaisons dans  $\text{AlF}_4^-$ .

Lorsque l'on passe de  $\text{AlCl}_4^-$  à  $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  la polarité de plus, augmente légèrement (0,81 au lieu de 0,80) ainsi que le nombre de liaisons ; ce qui est un facteur doublement favorable. Que la possibilité de substitution de  $\text{Cl}^-$  par  $\text{NH}_2^-$  existe lorsqu'on élève la température - ce qui est attesté par la présence de chlorure d'ammonium -, peut se justifier par le fait que la polarité de la liaison Al - N dans  $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$  n'est que légèrement plus faible que celle de la liaison Al - Cl dans  $\text{AlCl}_4^-$  mais que par ailleurs le composé formé, qui peut être à la limite  $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$  est amorphe, ce qui correspond à une augmentation d'entropie.

Ces résultats peuvent être représentés schématiquement sur une abaque, sur laquelle on reporte les valeurs de SR en fonction de la charge partielle  $\delta$  d'après la relation de SANDERSON

$$(SR)_{E.C} = (S.R)_E + 2,08 (SR)_E^{1/2} \times \delta$$

avec  $\delta$  = charge partielle

E = élément

E.c = élément combiné

On obtient un faisceau de droites convergentes, (Figure XIII).

En calculant  $SR_{EC}$  pour les diverses combinaisons, une horizontale menée à l'ordonnée correspondante donne les charges partielles de tous les atomes. On voit que lorsque la coordinence 4 est conservée : - NO Al (SO)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> la différence de charge entre l'aluminium et l'élément directement lié croît et la polarité augmente.

Lorsque la coordinence augmente  $[Al(NH_3)_6]^{3+}$  la différence de charge reste à peu près la même ou décroît, mais le nombre de liaisons augmente, et compense l'abaissement de polarité.

Ce schéma est également applicable aux sels de gallium.



Ces résultats peuvent être représentés schématiquement sur une abaque, sur laquelle on reporte les valeurs de SR en fonction de la charge partielle  $\delta$  d'après la relation de SANDERSON

$$(SR)_{E.C} = (S.R)_E + 2,08 (SR)_E^{1/2} \times \delta$$

avec  $\delta$  = charge partielle

E = élément

E.c = élément combiné

On obtient un faisceau de droites convergentes, (Figure XIII).

En calculant  $SR_{EC}$  pour les diverses combinaisons, une horizontale menée à l'ordonnée correspondante donne les charges partielles de tous les atomes. On voit que lorsque la coordinence 4 est conservée : -  $NO Al(SO)_4$ ,  $AlF_4^-$  la différence de charge entre l'aluminium et l'élément directement lié croît et la polarité augmente.

Lorsque la coordinence augmente  $[Al(NH_3)_6]^{3+}$  la différence de charge reste à peu près la même ou décroît, mais le nombre de liaisons augmente, et compense l'abaissement de polarité.

Ce schéma est également applicable aux sels de gallium.

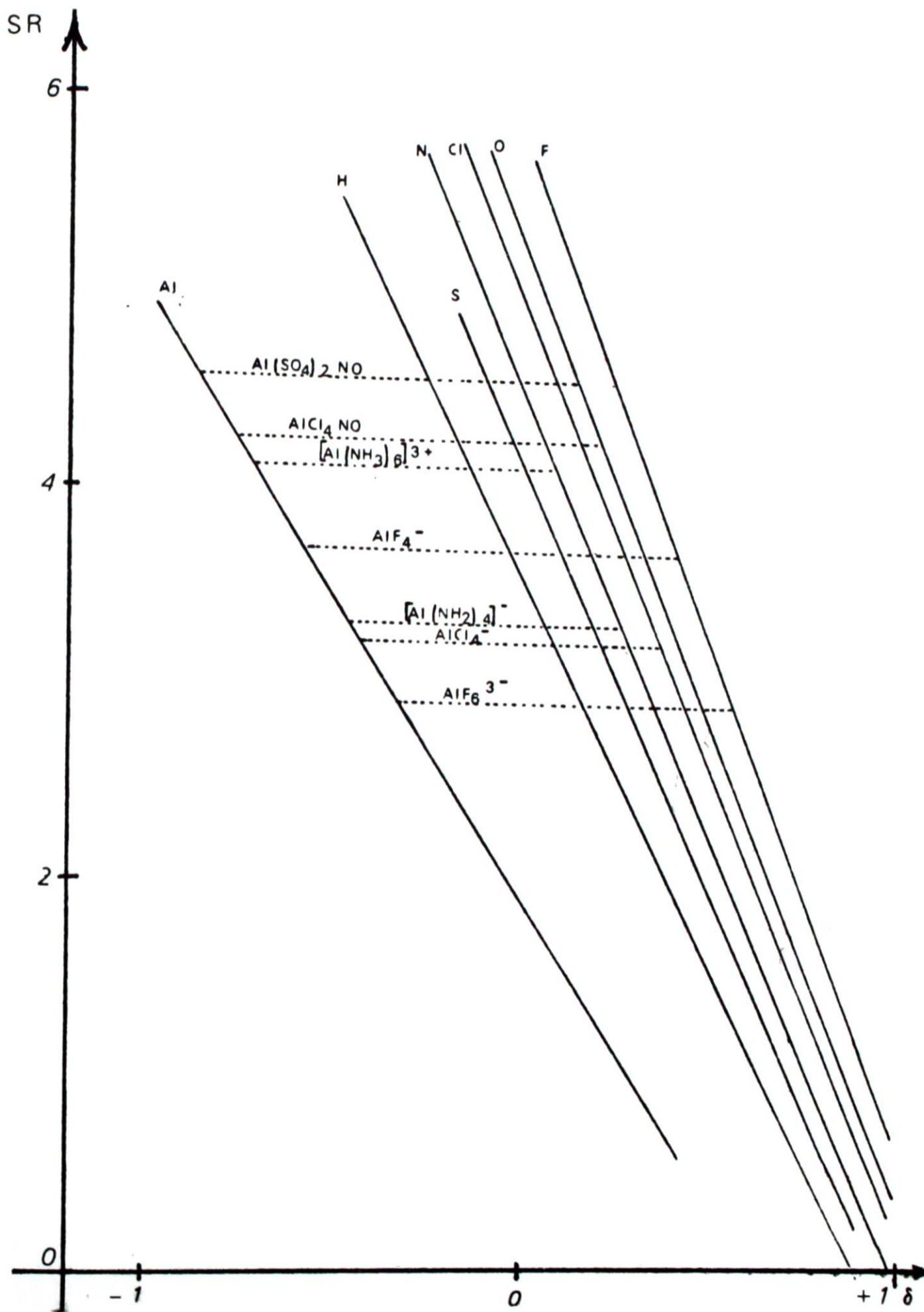


Figure XIII



## STRUCTURE DU CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE

L'étude structurale complète du chloroaluminate de nitrosyle (radiocristallographie, diffusion Raman et absorption infrarouge) a été réalisée chronologiquement dans l'ordre suivant :

- . détermination du groupe d'espace sur monocristal
- . Etude Raman sur monocristal, en fonction de la température
- . Etude infrarouge sur échantillon polycristallin entre 4000 et  $250 \text{ cm}^{-1}$  puis entre 400 et  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Cette étude a également été réalisée en fonction de la température.
- . Détermination de la structure cristalline par diffraction X

Pour la clarté de l'exposé, nous traiterons séparément et successivement la partie radiocristallographie et la partie spectroscopie.

## II.I.1. Rappels bibliographiques

La première structure cristalline d'un chloroaluminate a été déterminée en 1951 par BAENZIGER (41). Cette étude a confirmé la présence dans le sel de sodium de cations  $\text{Na}^+$  et d'anions  $\text{AlCl}_4^-$ . Une telle constitution avait été avancée dès 1940 par NORRIS & KLENKA (42) en raison des propriétés catalytiques bien connues de ce composé (catalyseur de la réaction de FRIEDEL & CRAFTS). IBERS en 1962 (43) prépare le chloroaluminate de cobalt  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  par fusion directe du mélange des chlorures  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{CoCl}_2$ . Il montre que le cation  $\text{Co}^{++}$  est octaédriquement coordonné et trouve pour l'anion des dimensions comparables à celles du sel de sodium.

Par la suite et plus récemment, des cations polyatomiques plus ou moins complexes ont été associés à l'ion  $\text{AlCl}_4^-$ . Les composés étudiés sont mis en évidence la plupart du temps au cours de l'étude d'un diagramme binaire solide-liquide. C'est tout d'abord CORBETT et ses collaborateurs (44) (45) qui synthétisent les chloroaluminates de cations tels que  $\text{Se}_8^{++}$

et  $\text{Te}_4^{++}$ . Ils montrent que leur structure consiste en tétraèdres  $\text{AlCl}_4^-$  peu déformés, et en ions cycliques  $\text{Se}_8^{++}$  et  $\text{Te}_4^{++}$ . En 1971, LE CARPENTIER & WEISS (46) déterminent la structure de l'ion méthyloxocarbonium  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  dans trois complexes dont  $\text{CH}_3\text{CO}^+(\text{AlCl}_4)^-$ . Les résultats confirment l'ionicité de l'édifice cristallin, et montrent que l'ion  $\text{AlCl}_4^-$  est très peu déformé.

Enfin, en 1972, (47) . ELLISON, LEVY & FUNG déterminent la structure du composé  $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$  dans le but d'établir la configuration du groupement  $\text{Hg}_3^{++}$ . Les auteurs préparent également ce composé en milieu fondu. Ils montrent l'existence dans le cristal du squelette  $(-\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}-)$  reliant deux tétraèdres voisins.

Notre travail s'insérant dans une étude structurale systématique des chlorométallates du groupe  $\text{III}_B$ , il nous a semblé intéressant de voir quelle pouvait être l'influence du cation nitrosyle sur la symétrie de l'anion chloroaluminate. D'autre part, la quasi totalité des connaissances structurales concernant l'ion nitrosyle sont déduites de données spectroscopiques. En effet, la seule étude radiocristallographique à notre connaissance est celle du composé  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  réalisée par HOHLE (48) en 1969. Notre étude était donc susceptible d'apporter des renseignements complémentaires en ce qui concerne cet ion.

## II.I.2. Données cristallographiques et enregistrement des intensités

Etant donnée l'extrême hygroscopicité du composé, les cristaux obtenus à partir d'une solution de chlorure de thionyle sont transvasés dans une solution de tétrachlorure de carbone desséché sur  $\text{CaCl}_2$ . Ils sont ensuite immergés dans le nujol desséché sur sodium avant d'être introduits dans des capillaires de quartz de 0,3 mm de diamètre. Dans ces conditions, le produit reste stable au moins pendant la durée de l'étude.

La détermination du groupe d'espace a été réalisée à partir de clichés de LAUE et de WEISSENBERG. Les extinctions systématiques relevées sont du type  $k + 1 = 2n + 1$  pour  $0kl$ , et  $h = 2n + 1$  pour  $hk0$ . Elles laissent comme possibilités de groupes d'espace  $\text{Pnma}$  ou  $\text{P}_{na2}_1$  dans le système orthorhombique.

Le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités avait les



dimensions approximatives suivantes : 0,2 x 0,3 x 0,7 mm.

Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles PHILIPS PW 1100 (\*) utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\alpha = 0,71707 \text{ \AA}$ ) avec monochromateur de graphite. Les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à partir de 25 réflexions indépendantes, choisies par le calculateur du diffractomètre. Les valeurs obtenues sont  $a = 10,411 \pm 0,008$ ,  $b = 7,055 \pm 0,003$ ,  $c = 9,461 \pm 0,005$  et  $v = 695 \text{ \AA}^3$ . La densité mesurée :  $d_{\text{mes}} = 1,85$ , conduit à  $Z = 4$  ( $d_{\text{calc}} = 1.89 \text{ g.cm}^{-3}$ ). La technique de comptage utilisée était le balayage en  $\omega$  avec une vitesse de  $0.05^{\circ} \text{ s}^{-1}$  et une largeur de balayage de  $1^{\circ}25$ . Le fond continu a été mesuré durant 25 secondes de part et d'autre de chaque réflexion.

La stabilité des mesures a été contrôlée à l'aide de trois taches de référence ( $\bar{2} 1 1$ ,  $\bar{2} 1 \bar{1}$  et  $1 1 \bar{2}$ ) mesurées toutes les 65 réflexions. Nous avons retenu pour l'étude structurale 595 réflexions indépendantes mesurées dans l'octant  $h k l$ , et répondant au critère  $I > 3 \sigma(I)$ .

Le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  ayant pour valeur  $16 \text{ cm}^{-1}$ , nous n'avons pas effectué de correction d'absorption. Nous avons d'ailleurs vérifié expérimentalement à l'aide du diffractomètre que ce phénomène n'intervenait pas de façon significative.

### II.I.3. Détermination et affinement de la structure

La détermination de la structure a été réalisée par l'utilisation des méthodes directes ; à l'aide du programme MULTAN de GERMAIN, MAIN & WOOLFSON (49) utilisant la technique des multisolutions. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion atomique de CROMER & WABER (50) en fonction de  $\sin \theta / \lambda$ . Nous n'avons pas tenu compte de la diffusion anormale, négligeable dans le cas d'éléments légers pour la radiation  $Mok_{\alpha}$ .

Les intensités diffractées par le cristal ont été corrigées des facteurs de LORENTZ et de Polarisation. Elles permettent de calculer les facteurs de structure observés :  $F_o$

$L_p$  = facteur de Lorentz polarisation

$F_o$  = facteur de structure observé

$$I_{\text{int}} = \text{intensité intégrée}$$

$$\left| F_o \right|^2 = I_o = \frac{I_{\text{int}}}{L_p}$$

\* Ces mesures ont pu être réalisées grâce à l'obligeance du Docteur KEULEN de la Société PHILIPS (Almelo)

Les facteurs de structure observés contiennent encore les effets de l'agitation thermique et sont exprimés de plus dans une échelle arbitraire. On peut les écrire

$$|F_o|^2 = K^2 |F(T)|^2$$

K est appelé facteur d'échelle.

F (T) est le facteur de structure englobant les effets d'agitation thermique.

$$|F(T)|^2 = T^2 |F|^2$$

F = facteur de structure théorique

$$T = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

donc :

$$|F_o|^2 = K^2 \cdot T^2 |F|^2$$

Les méthodes directes font appel aux facteurs de structure normalisés E plutôt qu'aux valeurs de F. E est relié au facteur de structure par la relation :

$$|E|^2 = \frac{|F|^2}{\alpha \sum_j f_j^2}$$

dans laquelle  $\alpha$  est un terme tenant compte de l'effet de la symétrie du groupe spatial sur la valeur de  $F^2$  et  $f_j$  le facteur de diffusion de l'atome j.

Donc la connaissance de  $|F|^2$  permettra de calculer les  $|E|^2$

$$|E|^2 = \frac{|F_o|^2}{K^2 \cdot T^2 \alpha \sum_j f_j^2}$$

La détermination des paramètres K et T permettant de calculer les valeurs de  $|E|^2$  est réalisée à l'aide de la méthode statistique de WILSON

$$\begin{aligned} \langle I_o \rangle &= K^2 T^2 \sum_j f_j^2 = K^2 \left| \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \right| \sum_j f_j^2 \\ Y &= \text{Log} \frac{\langle I_o \rangle}{\sum_j f_j^2} = \text{Log} K^2 - 2B \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \end{aligned}$$

En pratique, on divise le réseau réciproque en couches sphériques concentriques, centrées sur l'origine. Chaque couche contient un certain nombre (aussi constant que possible) de noeuds, et à chaque couche



correspondent des expressions moyennes  $\langle \sum_j f_j^2 \rangle$  et  $\langle \sin^2 \theta / \lambda^2 \rangle$ . On fait la moyenne des intensités des réflexions appartenant à une même couche et on porte en graphique :

$$\text{Log} \frac{\langle I_0 \rangle}{\langle \sum_j f_j^2 \rangle} = f ( \langle \sin^2 \theta / \lambda^2 \rangle )$$

La pente donne  $2 B$  et l'ordonnée à l'origine  $\log K^2$

La courbe obtenue est représentée sur la figure XIV. Les valeurs de  $K$  et  $2 B$  sont respectivement égales à : 0,0153 et 8,6630. Une fois ces valeurs déterminées, les facteurs de structure normalisés peuvent être calculés à partir des facteurs de structure observés.

Le programme calcule ensuite les valeurs de  $E^2$ ,  $E^2 - 1$  et  $E$ , qu'il compare aux valeurs théoriques attendues dans le cas d'un système centré et d'un système non centré.

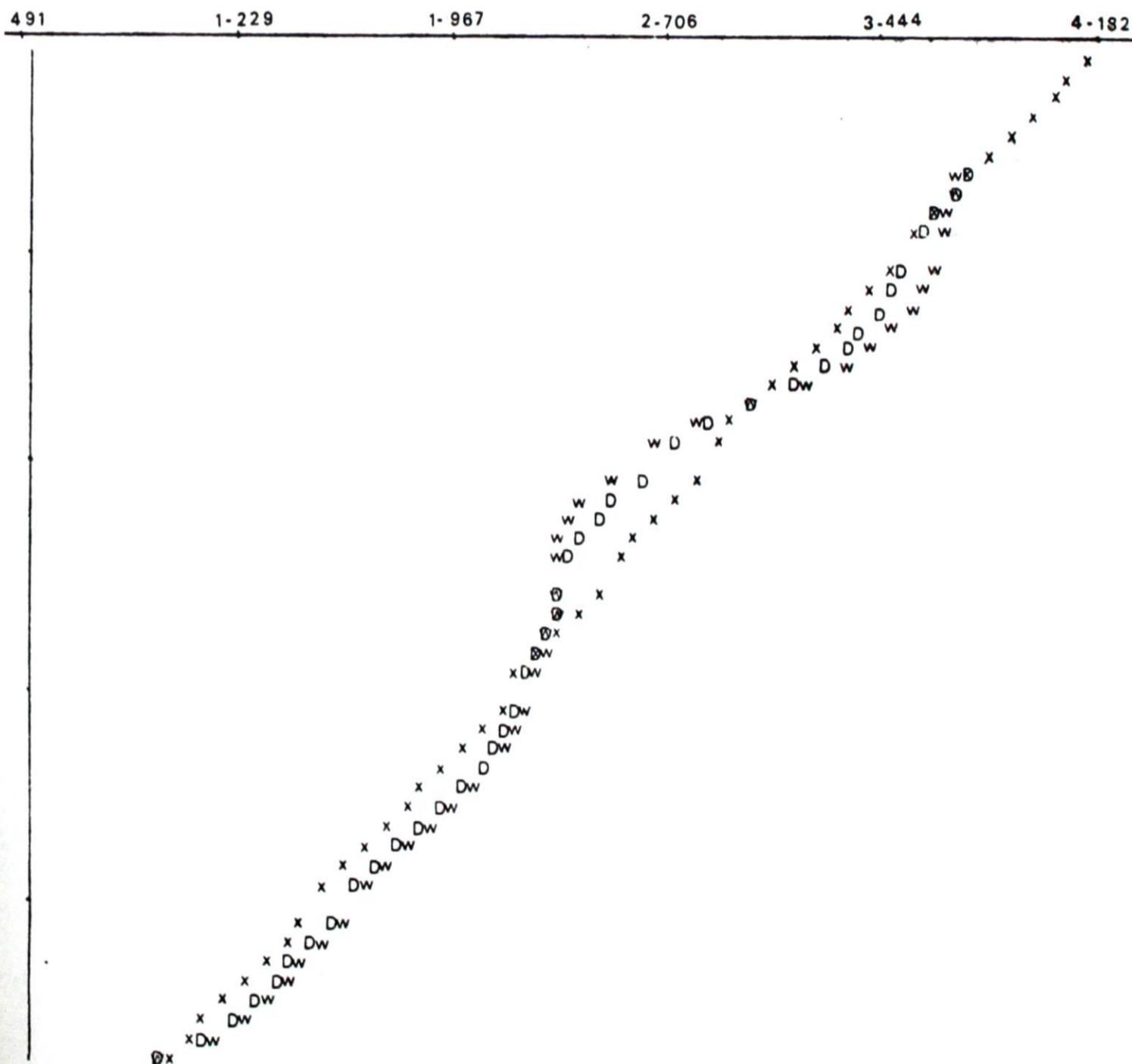


Figure XIV

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau XV

	Résultats expérimentaux	Résultats théoriques	
		Cas d'une distribution centrée	Cas d'une distribution non centrée
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	1.0432	0.908	0.736
$\langle  E^2  \rangle$	0.9999	1.00	1.00
$\langle  E  \rangle$	0.7668	0.798	0.886
% $E > 1$	30.7	31.7	36.8
% $E > 2$	4.9	4.6	1.8
% $E > 3$	0.4	0.3	0

Tableau XV

Il semble au vu de ces résultats que l'on soit en présence d'une distribution centrée. Ce résultat avait d'ailleurs été pressenti au cours de l'étude par spectroscopie Raman sur monocristal (ch. II.II). Pour la suite de l'étude, nous avons conservé les 100 plus grandes valeurs de E.

Une fois les valeurs de E calculées, l'étape suivante consiste à rechercher le motif de la structure. Ceci est réalisé grâce au programme MULTAN basé sur la détermination des phases par la formule de la tangente de KARLE & HAUPTMAN (51). Ce programme est composé en fait de trois sous programmes SIGMA 2, CONVERGE & FASTAN, que nous allons décrire très succinctement.

### SIGMA 2

Le programme  $\Sigma_2$  classe tout d'abord les réflexions par ordre décroissant du facteur de structure normalisé E.

Il établit ensuite les relations de phase de la forme :

$$\Phi(H) = \Phi(H') + \Phi(H - H')$$

qu'il affecte d'un poids  $K_{HH'}$ ,



Chaque réflexion est ainsi impliquée dans un ensemble de relations appelées relations  $\Sigma_2$  ou "interactions".

Le programme calcule dans un premier temps - à l'aide de la formule appropriée au groupe d'espace - le signe et la probabilité des réflexions qui sont des semi-invariants structuraux, c'est à dire, dans le cas du groupe d'espace  $Pnma$ , celles du type  $(2h, 2k, 2l)$

La formule  $\Sigma_1$  s'écrit :

$$S (E_{2h \ 2k \ 2l}) = S ( |E_{(h, k, l)}|^2 - 1 )$$

ou S est le signe de la réflexion considérée

Le programme détermine ensuite les meilleures réflexions définissant l'origine, et trouve quelques réflexions supplémentaires-liées par un grand nombre de relations de phases du type  $\Sigma_2$  à d'autres réflexions - qui apparaissent pouvoir fournir un excellent point de départ pour la détermination des phases à l'aide de la formule de la tangente.

Remarque :

L'ordre dans lequel a lieu le processus de convergence peut être considéré comme l'ordre inverse du processus de détermination des phases. En effet, en partant de la fin de la carte de convergence et en remontant, chaque phase peut être calculée à partir des relations qui l'accompagnent puisque ces relations n'utilisent que les réflexions de la série de départ et des phases déjà déterminées.

A la fin du programme, on dispose donc :

- de la liste des phases connues, déduites de l'application de  $\Sigma_1$ , ayant une probabilité  $> 0,9$  dans le cas présent. Elles sont au nombre de 12.

(tableau XVI)

CODE	6	7	11	27	32	34	36	54	151	154	155	165
h	0	6	6	8	0	6	0	0	8	10	6	0
k	4	4	4	0	4	0	0	8	0	4	0	8
l	8	8	0	2	0	8	8	0	0	0	0	2
phi	180	360	360	360	360	360	180	360	180	180	180	180
100xWt	99	98	95	99	100	99	100	100	99	90	99	84

Tableau XVI

- des réflexions définissant l'origine (ou nombre de 3) (tableau XVII)

CODE	h	k	l	phi
3	3	2	4	360
4	9	1	4	360
19	4	4	1	360

Tableau XVII

- des réflexions supplémentaires (4 ont été demandées) (tableau XVIII)

CODE	h	k	l
1	8	4	6
5	9	3	4
25	11	2	2
53	1	2	3

Tableau XVIII

- FASTAN

Cette troisième partie du programme génère chaque série de "phases de départ" en attribuant les valeurs 0 ou  $\pi$  aux phases des quatre réflexions choisies par converge comme "base de départ". Ceci conduit donc à  $2^4$  soit 16 séries de départ. La formule de la tangente pondérée (49) permet de calculer pour chacune, l'ensemble des phases des 100 réflexions retenues. A chaque série de phases le programme associe quatre "figures de mérite" qui permettent de guider le choix de la bonne "série" à utiliser pour le calcul de la carte des valeurs de E par transformée de Fourier.

Ces quatre figures de mérite sont :

ABS FOM, PSI ZERO, RESID et COMBINED FOM



PSI ZERO et RESID doivent en principe être minimum et  
ABS FOM et COMBINED FOM maximum.

Le tableau suivant (XIX) résume les valeurs des figures de mérite  
pour chacune des seize solutions.

N° de série	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
2	1 0978	0 9768 E 03	41 20	1 9469
4	1 0978	0 9768 E 03	41 20	1 9469
6	1 0978	0 9768 E 03	41 20	1 9469
8	1 0978	0 9768 E 03	41 20	1 9469
14	1 0978	0 9768 E 03	41 20	1 9469
16	1 0978	0 9768 E 03	41 20	1 9469
1	1 0978	0 9768 E 03	41 20	1 9469
3	0 8478	0 7989 E 03	51 52	0 9987
5	0 8478	0 7989 E 03	51 52	0 9987
10	0 8478	0 7989 E 03	51 52	0 9987
12	1 0988	0 8351 E 03	40 52	2 4242
11	1 0988	0 8351 E 03	40 52	2 4242
13	0 7529	0 6951 E 03	53 98	0 8492
7	0 8007	0 8226 E 03	53 65	0 6352
9	0 8488	0 6429 E 03	50 82	1 5206
15	0 7527	0 6967 E 03	54 13	0 8386

Tableau XIX

On remarque en fait que les 16 solutions se réduisent à  
7 distinctes (2,4,6,8,14,16) ; (1,3,5) ; (10,12) ; (11,13) ; 7,9 et 15.  
Les N° 2 et 10 présentant des valeurs maximum de ABS FOM et COMBINED FOM et  
des valeurs minimum de RESID semblaient les solutions les plus probables.  
Pour chacune des deux séries de phases correspondantes, la synthèse de  
FOURIER a permis de localiser les atomes du groupement  $Al Cl_4^-$ . Les deux

solutions obtenues ne diffèrent que par une simple translation de coordonnées atomiques de  $1/2z$ . Les atomes d'azote et d'oxygène n'ont pas été révélés.

Afin de localiser ces deux atomes nous avons affiné le motif  $\text{AlCl}_4^-$  en utilisant les 400 valeurs de FOBS les plus grandes et en attribuant à chacun des atomes des facteurs de température isotrope puis anisotrope de la forme :

$$\exp \left[ - \left( \beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2 \beta_{12} hk + 2 \beta_{13} hl + 2 \beta_{23} kl \right) \right]$$

Ceci nous a conduits à un indice de reliabilité  $R = 0,20$  (isotrope) et  $R = 0,147$  (anisotrope).

Une série différence de la densité électronique suivant des sections perpendiculaires à l'axe  $b$  révèle alors la contribution électronique de l'ion  $\text{NO}^+$ . Il est toutefois impossible d'y distinguer deux atomes. Des séries différence réalisées suivant des sections perpendiculaires aux deux autres axes n'apportent pas de renseignements supplémentaires. Le nuage électronique de l'ensemble de l'ion nitrosyle apparaît grossièrement sphérique, avec un maximum de densité au centre, celui-ci se situant dans le miroir cristallographique  $y = 1/4$ .

Nous avons néanmoins poursuivi l'affinement en introduisant la contribution de l'ion nitrosyle. D'après les résultats de l'étude du cristal de  $\text{NO SO}_3\text{Cl}$  par HOHLE (48), nous avons fixé initialement la distance azote oxygène à 1 Å et orienté l'ion de façon arbitraire, parallèlement à l'axe  $a$ , dans le plan miroir. L'affinement a été effectué en utilisant les facteurs de diffusion des atomes d'azote et d'oxygène avec les deux dispositions possibles  $\text{N} - \text{O}$  et  $\text{O} - \text{N}$ . Avec des facteurs de température isotrope, ceci conduit à des indices de reliabilité respectifs de 0,094 et 0,100. L'utilisation de facteurs d'agitation thermique anisotrope amène ces indices à 0,049 et 0,052. Néanmoins dans chacun des deux cas, la distance inter atomique trouvée est anormalement courte (de l'ordre de 0,7 Å) et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'azote et d'oxygène anormalement élevés (de l'ordre de  $12 \text{ Å}^2$ ) Ceci semble indiquer une répartition désordonnée de l'ion nitrosyle. L'examen des composantes  $\beta_{ij}$  des tenseurs d'agitation thermique anisotrope (tableau XX) révèle que ce sont les valeurs des  $\beta_{22}$  qui sont anormalement élevées pour ces atomes. Ceci nous a laissé penser que  $\text{NO}$  pouvait occuper tout au moins partiellement une position perpendiculaire



au miroir  $y = 1/4$ . La position symétrique par rapport à ce miroir des atomes d'azote et d'oxygène du cation  $\text{NO}^+$  peut s'expliquer soit par une répartition statistique du cation dans le cristal, les positions des atomes d'azote et d'oxygène s'échangeant d'une maille à l'autre, soit par un désordre dynamique du cation.

Combinaison	Coefficients de température anisotropes	Atome d'azote	Atome d'oxygène
O - N R = 0.052	B é t a 1,1	0.0077364	0.0133274
	B é t a 2,2	0.1523025	0.0815002
	B é t a 3,3	0.0287070	0.0566221
N - O R = 0.049	B é t a 1,1	0.0129973	0.0154365
	B é t a 2,2	0.0760895	0.1446286
	B é t a 3,3	0.0226855	0.0204281

Tableau XX

Le problème consistait donc à déterminer le nombre de positions de l'ion  $\text{NO}^+$  et leurs taux d'occupation respectifs. Le principe de la méthode que nous avons utilisée a été d'essayer d'associer à une position perpendiculaire au plan  $y = 1/4$  que nous désignerons par  $\text{NO}_\perp$  dont l'existence nous paraissait très vraisemblable, une ou plusieurs autres positions situées dans ce plan que nous désignerons par  $\text{NO}_\parallel$ . Pour ce faire, nous avons utilisé une version modifiée par F. BAERT du programme ORION (52) qui permet de maintenir la distance azote-oxygène constante lors de l'affinement.

Dans un premier temps, nous avons fixé les coefficients d'agitation thermique isotrope de ces atomes, à une valeur légèrement supérieure au facteur de température global soit  $5 \text{ \AA}^2$  et attribué à chaque atome le coefficient de diffusion atomique de l'azote. Les paramètres d'affinement étaient :

- pour  $\text{NO}$  parallèle la translation et la rotation dans le plan  $y = 1/4$
- pour  $\text{NO}$  perpendiculaire la translation suivant OX et OZ
- pour l'ensemble des motifs les taux d'occupation respectifs.

Lorsqu'il y avait convergence, la validité physique de la solution était testée en libérant les atomes N et O. Nous avons ainsi constaté que dans la majorité des combinaisons essayées, la distance inter atomique de  $\text{NO}$

perpendiculaire restait pratiquement égale à  $1 \text{ \AA}$ , ce qui confirme l'existence de ce site. Nous avons alors réalisé une série différence de la densité électronique en enlevant la contribution des groupements  $\text{AlCl}_4^-$  et NO perpendiculaire.

Les sections perpendiculaires à l'axe OY ont mis en évidence dans le miroir  $y = 1/4$  l'existence de deux atomes distincts séparés de  $1 \text{ \AA}$  environ, la liaison entre ces atomes étant sensiblement parallèle à l'axe Oz. Les taux d'occupation respectifs pour NO perpendiculaire et NO parallèle ont été trouvés égaux à 60 % et 40 %. En ce qui concerne cette dernière position, la contribution à la densité électronique de l'un des atomes s'avérant légèrement supérieure à celle de l'autre, nous avons donc assimilé cet atome à l'oxygène.

Tous les atomes étant positionnés, et les taux d'occupation des deux positions du groupement nitrosyle déterminés, l'affinement est alors poursuivi en introduisant successivement des facteurs d'agitation thermique isotropes puis anisotropes pour tous les atomes libérés. L'indice de reliabilité portant sur l'ensemble des réflexions est égal à 0.040. Mais on constate que la distance azote - oxygène dans  $\text{NO}_\perp$  est de  $0.996 \text{ \AA}$  alors qu'elle est de  $1,103 \text{ \AA}$  pour l'autre groupement. Un écart aussi important entre ces distances pour le même ion ne nous paraît pas compatible avec les résultats spectroscopiques obtenus sur un monocristal. En effet, nous devrions observer dans ce cas deux raies de vibration à des fréquences nettement distinctes,  $\nu_{\text{NO}}$  étant apparemment très sensible aux variations des distances inter atomiques. Or nous n'observons qu'une seule raie en diffusion Raman, à  $2233 \text{ cm}^{-1}$ . Cette raie est cependant large, contrairement à ce que l'on observe habituellement, ce qui résulte de l'orientation désordonnée du cation. L'interprétation complète des observations sera donnée au chapitre II.II.

L'affinement a alors été repris en maintenant les distances N - O égales à  $0.997 \text{ \AA}$  pour les deux positions de NO. On obtient dans ces conditions un R de 0.042.

L'affinement réalisé avec les atomes du groupement  $\text{NO}^+$  // soit libérés, soit en "bloc rigide" conduit donc à des résultats sensiblement identiques au point de vue facteur de reliabilité. Bien que la valeur de R soit très légèrement supérieure dans le 2ème cas, ce sont les résultats



correspondants à cet affinement qui seront donnés pour les raisons indiquées précédemment.

Nous avons regroupé dans le tableau XXI les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les écarts type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients  $\beta_{eq}$  sont les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents, calculés à partir des coefficients  $\beta_{ij}$  et d'après la relation :

$$\beta_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j.$$

Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés pour l'ensemble des réflexions h k l sont données en annexe.

	x	y	z	$B_{eq}$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
	05152 (18)	25000	81418(18)	3,29	073(2)	161(4)	098(2)	000	- 005(3)	000
	23156 (18)	25000	93770(23)	6,07	108(3)	376(7)	169(4)	000	- 061(3)	000
I	-10380 (20)	25000	94207(23)	6,79	127(3)	434(9)	174(4)	000	060(3)	000
II	06259 (13)	00504(16)	68356(13)	5,14	120(1)	207(3)	170(2)	012(3)	- 011(2)	-061(2)
III	19409 (72)	17942(107)	27782(80)	8,20	122(10)	481(39)	272(14)	071(14)	089(11)	142(24)
IV	17715 (63)	25000	22648(60)	11,00	404(51)	412(59)	203(33)	000	175(35)	000
V	17909 (93)	25000	33185(61)	7,24	077(14)	424(63)	278(32)	000	- 012(19)	000

Coordonnées atomiques ( $\times 10^5$ ) facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope ( $\times 10^4$ )

Tableau XXI

#### II.I.4. Description de la structure

##### II.I.4.1 Disposition relative des ions

Le chloroaluminate de nitrosyle possède une structure ionique de type  $Ba SO_4$  déjà rencontrée pour  $Cs^+ Ga Cl_4^-$ ,  $Cs^+ Al Cl_4^-$  (53) et  $CH_3CO^+ AlCl_4^-$  (46). Cette structure est la plus symétrique de celles rencontrées pour les tétrachloroaluminates.

La disposition des ions dans la maille cristalline se représente de façon particulièrement claire en considérant la projection dans le plan (010). La structure peut ainsi facilement être décrite comme une succession de

tétrèdres et d'ions  $\text{NO}^+$  dans la direction  $100$ , avec alternance dans les directions  $[010]$  et  $[001]$  (figure XV).

L'atome d'aluminium et deux atomes de chlore sont contenus dans le miroir cristallographique  $y = 1/4$  ainsi que les atomes d'azote et d'oxygène de  $\text{NO}_{//}$ . Ce miroir est plan de symétrie pour les deux autres atomes de chlore du tétraèdre et les atomes du groupement  $\text{NO}_{\perp}$ .

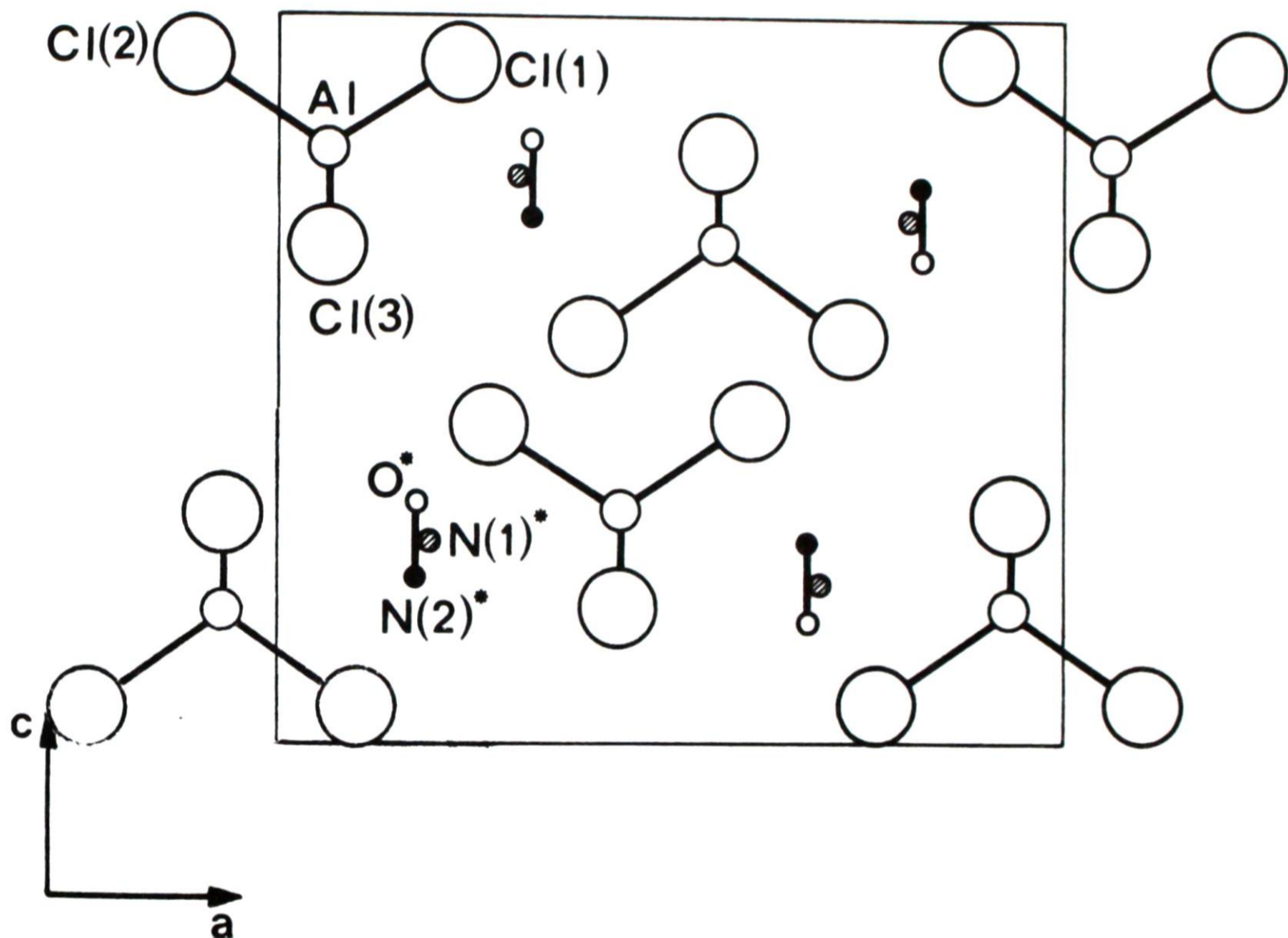


Figure XV

#### II.I.4.2. Environnement du cation nitrosyle

Nous avons rassemblé dans les tableaux (XXII, XXIII) les contacts de VAN DER WAALS et les contacts interioniques correspondant aux deux positions du cation nitrosyle.



Environnement des atomes dans le site  $\text{NO}_{//}$

	Position*	Distance (en Å)	
$\text{N}_{//}$ .....	C1 I	1/00 $\bar{1}$	2,790 (6)
	C1 III	$\bar{1}$ /001	3,192 (6)
	C1 III	3/001	
	C1 III	$\bar{2}$ /00 $\bar{1}$	3,278 (6)
	C1 III	4/00 $\bar{1}$	
	C1 II	1/00 $\bar{1}$	3,974 (7)
	C1 II	$\bar{1}$ /011	3,946 (3)
	C1 II	2/001	3,877 (6)
	$\text{O}_{//}$ .....	C1 II	2/001
C1 III		$\bar{1}$ /001	3,097 (8)
C1 III		3/001	
C1 III		$\bar{2}$ /00 $\bar{1}$	3,527 (8)
C1 III		4/00 $\bar{1}$	
C1 I		1/00 $\bar{1}$	3,769 (6)
C1 I		$\bar{2}$ /00 $\bar{1}$	3,783 (3)
C1 III		1/000	3,941 (6)
C1 III		$\bar{3}$ /000	

\* Les numérotations des atomes (en chiffres romains) sont identiques à celles du tableau XXI

Les atomes  $\text{N}_{//}$  et  $\text{O}_{//}$  sont en position  $x, y, z$ . Les autres atomes occupent la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position; les trois autres chiffres correspondant aux translations effectuées suivant  $a, b, c$ .

Codification des positions équivalentes : (1) :  $x, y, z$  (2):  $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z$  ; (3):  $\bar{x}, 1/2 + y, \bar{z}$  ; (4):  $1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z$  ; ( $\bar{1}$ ) :  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  ; ( $\bar{2}$ ):  $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z$  ; ( $\bar{3}$ ) :  $x, 1/2 - y, z$  ; ( $\bar{4}$ ) :  $1/2 + x, y, 1/2 - z$

Tableau XXII

Environnement des atomes dans le site  $\text{NO}_{\perp}$

	Position	Distance (en Å) à $\text{N}_{\perp 1}$	Distance (en Å) à $\text{N}_{\perp \bar{3}}$
Cl I	1/00 $\bar{1}$	3,279 (8)	3,279 (8)
Cl I	$\bar{2}/0\bar{1}0$	3,474 (8)	3,474 (8)
Cl II	$\bar{1}/001$	3,793 (8)	3,793 (8)
Cl II	2/001	3,420 (8)	3,420 (8)
Cl III	$\bar{1}/001$	2,995 (8)	3,543 (8)
Cl III	$\bar{2}/00\bar{1}$	3,534 (8)	2,984 (8)
Cl III	3/0 $\bar{1}1$	3,543 (8)	2,995 (8)
Cl III	4/00 $\bar{1}$	2,984 (8)	3,534 (8)

La même codification que dans le tableau XXII a été utilisée en ce qui concerne les numérotations et les positions équivalentes occupées par les atomes. Les deux atomes du groupement  $\text{NO}_{\perp}$  sont aussi désignés par  $\text{N}_{\perp 1}$  (atome N en position x, y, z) et  $\text{N}_{\perp \bar{3}}$  (atome N en position x, 1/2-y, z)

Tableau XXIII



a) NO<sub>//</sub> (Figure XVI)

En ce qui concerne le groupement NO<sub>//</sub> dont l'orientation est pratiquement parallèle à la direction [001] le contact intérieur le plus court s'établit entre l'azote et le Cl<sub>1</sub> (2,790 Å). On note également quatre contacts azote-chlore inférieurs à la somme des rayons de VAN DER WAALS de ces deux atomes, se répartissant en deux paires symétriques par rapport au miroir cristallographique  $y = 1/4$ . Ces distances valent 3,192 et 3,278 Å. Ceci semble indiquer une certaine interaction entre l'azote et l'un des atomes de chlore de l'anion.

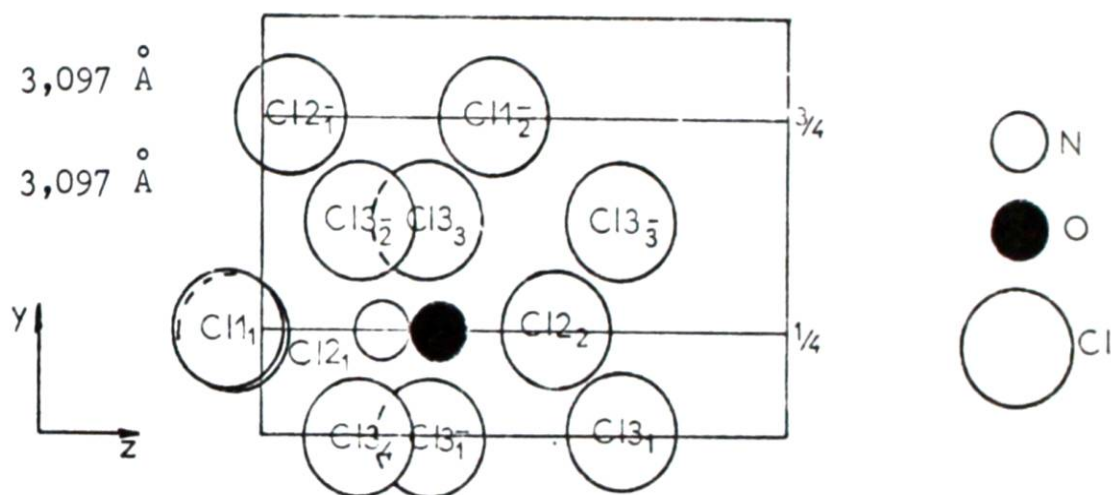
En ce qui concerne l'oxygène, trois contacts oxygène chlore pratiquement identiques s'établissent :

$$O - Cl_{II} = 3,112 \text{ \AA}$$

$$O - Cl_{III} = 3,097 \text{ \AA}$$

$$O - Cl_{III} = 3,097 \text{ \AA}$$

et sont légèrement inférieurs à la somme des rayons de VAN DER WAALS (3,2 Å)



N - Cl <sub>11</sub>	2,790 (6)
Cl <sub>33</sub> <sup>1</sup>	3,192 (6)
Cl <sub>32</sub> <sup>2</sup>	3,278 (6)
Cl <sub>21</sub>	3,974 (7)
Cl <sub>21</sub>	3,946 (3)
Cl <sub>22</sub>	3,877 (6)
O - Cl <sub>22</sub>	3,112 (8)
Cl <sub>33</sub> <sup>1</sup>	3,097 (8)
Cl <sub>32</sub> <sup>2</sup>	3,527 (8)
Cl <sub>11</sub>	3,769 (6)
Cl <sub>12</sub>	3,783 (3)
Cl <sub>33</sub> <sup>1</sup>	3,941 (6)

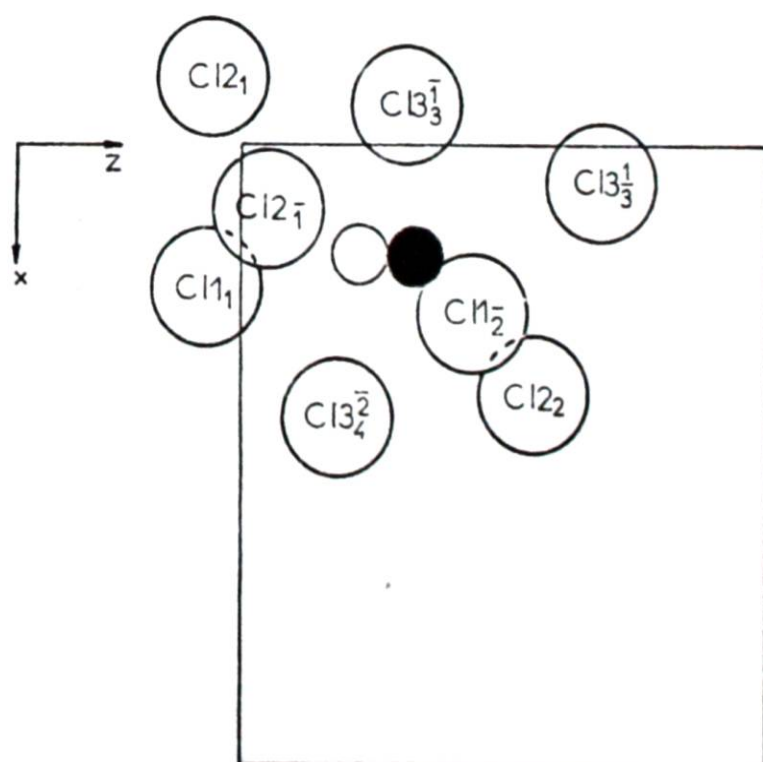


Figure XVI

b) NO<sub>1</sub> (Figure XVII)

En ce qui concerne le groupement nitrosyle perpendiculaire au plan, étant donné le site qu'il occupe, les deux atomes sont symétriques par rapport au miroir  $y = 1/4$ . Les contacts les plus courts s'établissent avec les Cl<sub>III</sub> situés du même côté du miroir que l'atome considéré. Ces distances valent respectivement 2,995 et 2,984 Å.

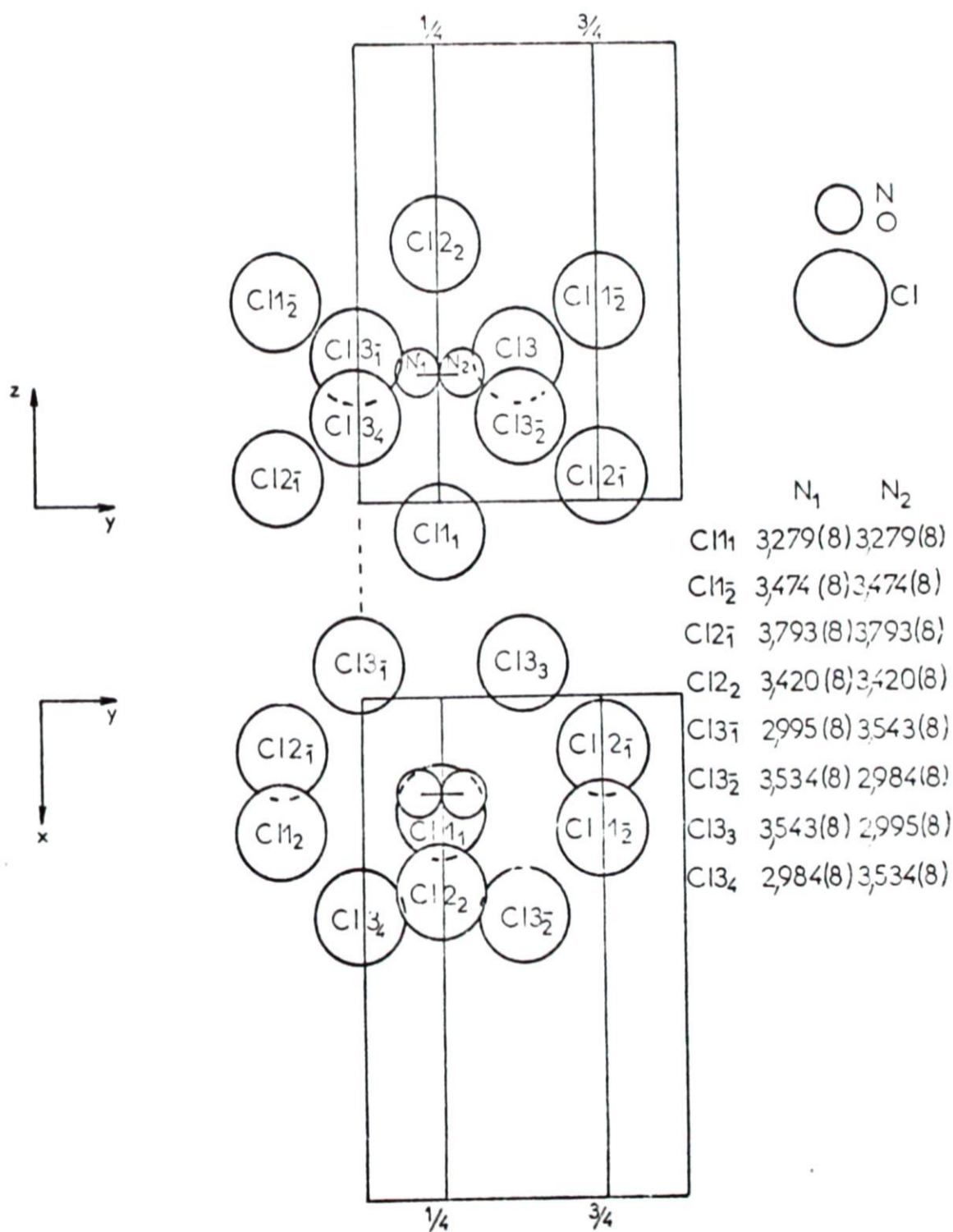


Figure XVII



II.I.4.3. Géométrie des ions  $\text{NO}^+$  et  $\text{AlCl}_4^-$

Les valeurs des distances Al - Cl et des angles Cl - Al - Cl sont reportées dans le tableau XXIV. Elles indiquent que l'anion  $\text{AlCl}_4^-$  s'écarte très légèrement de la symétrie tétraédrique idéale. La longueur moyenne de la liaison Al - Cl est de 2.118 Å et la valeur de l'angle moyen  $109^\circ 88$ . En ce qui concerne l'ion nitrosyle, la distance interatomique est de 0.996 Å.

Longueur (en Å) et angles (en °) dans $\text{NO}^+\text{AlCl}_4^-$					
Al	- Cl I	2,121 (3)	Cl I	- Cl II	3,492 (3)
Al	- Cl II	2,104 (3)	Cl I	- Cl III	3,444 (2)
Al	- Cl III	2,125 (2)	Cl II	- Cl III	3,460 (2)
$\text{N}_{\perp 1}$	- $\text{N}_{\perp 3}$	0,996 (11)	$\text{Cl III}_1$	- $\text{Cl III}_3$	3,456 (2)
NII	- O *	0,997 (8)			
	Cl I	- Al - Cl II			111,46 (9)
	Cl I	- Al - Cl III			108,43 (8)
	Cl II	- Al - Cl III			109,80 (9)
	$\text{Cl III}_1$	- Al - $\text{Cl III}_3$			108,86 (8)

Même numérotation que dans le tableau XXI Les atomes  $\text{N}_{\perp 1}$  et  $\text{N}_{\perp 3}$  et  $\text{Cl III}_1$  -  $\text{Cl III}_3$  sont symétriques par rapport au miroir cristallographique.

Tableau XXIV

II.I.5. Discussion de la structure

II.I.5.1 Généralités

Dans ce type de structure ionique, plus le cation est volumineux, plus l'anion se rapproche de la symétrie tétraédrique idéale comme cela a été montré par exemple avec les sels alcalins des amido aluminates  $\text{M Al}(\text{NH}_2)_4$  (29)

Les structures des chloroaluminates de cations aussi volumineux que  $Hg_3^{++}$ ,  $Se_8^{++}$ ,  $Te_4^{++}$  et  $CH_3CO^+$  ne présentent également que très peu de déformations en ce qui concerne le tétraèdre  $AlCl_4^-$ , en dépit de la grande diversité des arrangements spatiaux rencontrés (tableau XXV)

Composé	$NaAlCl_4$ ref (41)	$Co(AlCl_4)_2$ ref (43)	$Se_8(AlCl_4)_2$ ref (44)	$Te(AlCl_4)_2$ ref (45)	$CH_3COAlCl_4$ ref (46)	$Hg_3(AlCl_4)_2$ ref (47)	$NOAlCl_4$
Caractéristique de la maille	P 222 111	I 2/c	Pca 2 <sub>1</sub>	Pbca	Pnma	P 2 <sub>1</sub> /C	Pnma
DISTANCES Al-Cl (Å)	a=10.36 b= 9.92 c= 6.11 Z= 4	a=12.81 b= 7.75 c=11.50 $\beta = 92^\circ 20'$ Z= 4	a=14.92 b=10.67 c=13.22 Z= 4	a=10.746 b=14.112 c=11.845 Z= 4	a=11.158 b= 7.108 c=10.796 Z= 4	a=7.1321 b=15.0468 c=14.1771 $\beta = 99^\circ 50'$ Z= 4	a=10.411 b= 7.055 c= 9.461 Z= 4
	2.16	2.105±0.019	2.12(3)	2.093(6)	2.127(2)	2.113(6)	2.121(3)
	2.11	2.151±0.016	2.07(2)	2.110(7)	2.128(2)	2.131(6)	2.104(3)
	2.13	2.183±0.014	2.14(2)	2.149(6)	2.120(2)	2.185(5)	2.125(3)
	2.12	2.188±0.018	2.17(3)	2.130(6)	2.127(2)	2.124(6)	2.121
$\langle d_{Al-Cl} \rangle$	2.13	2.174	2.125	2.120	2.125	2.12	2.117
ANGLES Cl-Al-Cl			112(1) 108(1) 109(1) 111(1) 112(1) 105(1)	108,2(3) 109,2( ) 107,1( ) 107,0(3)	108,94(0,12) 108,28(0,12) 110,19(0,12) 110,89(0,12)	113,1(3) 108,8(2) 110,8(2) 105,8(2) 113,3(2) 104,5(2)	111,46(9) 108,43(8) 109,8(9) 108,86(8)
$\langle Cl-Al-Cl \rangle$			109(5)	108	109,6	109,5(3)	109,6

Tableau XXV

Dans les familles des chloroaluminates alcalins, l'édifice le plus symétrique est celui du sel de césium. Le fait que  $NO Al Cl_4$  soit isostructural de  $Cs Al Cl_4$  indique donc que du point de vue encombrement, l'ion  $NO^+$  est comparable à  $Cs^+$ . Les études actuellement en cours au laboratoire indiquent qu'il en est de même pour le sel d'ammonium  $NH_4^+$  et que l'abaissement



de symétrie apparaît pour le cation potassium ( $R_i = 1,35 \text{ \AA}$ ).

Les structures de  $\text{Na Al Cl}_4$  et  $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$  qui sont les seules relatives à des cations de petites dimensions ( $R_i = 0,95 \text{ \AA}$  et  $0,78 \text{ \AA}$  respectivement) sont de détermination trop ancienne pour que les déformations constatées puissent ne pas être attribuées à l'imprécision des méthodes expérimentales.

#### II.I.5.2. Distance azote - oxygène

La distance azote - oxygène trouvée pour le cation nitrosyle apparaît relativement courte, puisque très légèrement inférieure à  $1 \text{ \AA}$  ( $0,996$ ). Elle est néanmoins comparable à celle trouvée par HOHLE (48) dans le composé  $\text{NO SO}_3\text{Cl}$  ( $0,94 \text{ \AA}$ ).

Si la détermination des paramètres cristallographiques du cation  $\text{NO}^+$  s'est avérée délicate à cause de la position désordonnée qu'il occupe dans le cristal à température ambiante, la distance trouvée pour  $\text{NO}_\perp$  nous semble néanmoins correcte étant donné qu'elle est fonction des coordonnées atomiques d'un seul atome en position générale et que le taux d'occupation est relativement élevé (60 %). Les difficultés rencontrées avec NO dans le plan ( $d = 1,10 \text{ \AA}$  avec les atomes libérés) sont dues à notre avis au faible taux d'occupation de cette position, et à la proximité relative de  $\text{NO}_\perp$ . De plus, la distance mesurée résulte de la détermination des coordonnées atomiques des deux atomes.

Nous discuterons plus en détail de la distance azote-oxygène dans  $\text{NO}^+$  au chapitre II.III

#### II.I.5.3. Disposition relative du cation $\text{NO}^+$ et des atomes de chlore.

La disposition relative du cation  $\text{NO}^+$  et des atomes de chlore dans l'anion  $\text{Al Cl}_4^-$  appelle également quelques commentaires. Les distances azote-chlore et oxygène-chlore reportées dans le tableau (XXII) sont comme nous l'avons signalé relatives aux coordonnées atomiques obtenues lors de l'affinement en bloc rigide, avec la distance azote-oxygène maintenue à  $0,997 \text{ \AA}$ . Il est toutefois intéressant de signaler les résultats obtenus avec les coordonnées atomiques résultant de l'affinement avec les atomes libérés ( $d=1,10 \text{ \AA}$ ). On constate qu'il y a toujours une distance azote-chlore nettement inférieure aux autres ( $2,085 \text{ \AA}$ ), ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de distribution

désordonnée de l'ion nitrosyle dans le plan.

Dans le cas contraire, on devrait observer des distances azote-chlore et oxygène-chlore sensiblement identiques.

L'atome d'azote possède vraisemblablement un caractère positif vis à vis de l'oxygène comme nous l'avons vu au chapitre I.III.6 : ( $\delta_N \neq 0$  et  $\delta_O \neq -0,2$ ). Il en résulte qu'il doit être plus proche d'un des centres négatifs que sont les atomes de chlore du groupement  $\text{AlCl}_4^-$ , c'est ce que nous constatons effectivement en examinant l'environnement de  $\text{NO} //$ .

Cependant, les réserves que nous avons émises précédemment en raison du désordre font que ces conclusions devraient être confirmées par une étude structurale à basse température afin de s'affranchir de l'agitation thermique.



## ETUDE SPECTROSCOPIQUE

## II.II.1. Rappel des résultats de l'étude antérieure

L'étude du spectre de diffusion Raman du chloroaluminate de nitrosyle a été entreprise par HOUTGRAAF en 1954 (10). Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi :

- Le spectre du solide présente un fond continu intense, causé par la fluorescence, qui s'étend sur l'ensemble du spectre. Ce phénomène est particulièrement gênant pour l'observation des raies de faible intensité. Les valeurs des fréquences des raies observées dans ces conditions sont :

$$132, 167, 356, 460-479 \text{ et } 549 \text{ cm}^{-1}$$

Une sixième fréquence correspondant à la raie la plus intense du spectre est relevée vers  $2236 \text{ cm}^{-1}$ .

- Le composé à l'état fondu conduit à l'observation de cinq raies aux fréquences suivantes :

$$136, 182, 349, 450-539 \text{ cm}^{-1}$$

HOUTGRAAF suppose que la bande s'étendant de  $450$  à  $539 \text{ cm}^{-1}$  est due à la superposition de deux larges raies, dont les sommets se situeraient vers  $461$  et  $523 \text{ cm}^{-1}$ . Il n'observe pas par ailleurs la raie visible sur le solide à  $2236 \text{ cm}^{-1}$ . La mesure du taux de dépolarisation réalisée sur le sel fondu indique que la raie intense à  $349 \text{ cm}^{-1}$  est "fortement polarisée", et que la bande large est dépolarisée ; la valeur du taux étant voisine de  $6/7$ .

HOUTGRAAF conclut en disant que le chloroaluminate de nitrosyle est un composé intermédiaire entre un composé moléculaire et un composé ionique avec prédominance de ce deuxième caractère. Ces conclusions sont déduites des observations fondamentales suivantes :

- La raie la plus intense dans le domaine des basses fréquences (à l'état fondu) est fortement polarisée. On la repère à une valeur très voisine de celle de son homologue dans le sel de sodium  $\text{NaAlCl}_4$ . L'accord est moins bon cependant en ce qui concerne les valeurs des autres fréquences relatives aux vibrations de l'anion (146, 180 et  $575 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NaAlCl}_4$  contre 136, 182 et  $450-539 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NOAlCl}_4$ ). Malgré ce désaccord "difficilement explicable" l'auteur conclut à la présence de l'ion chloro-aluminate dans  $\text{NOAlCl}_4$ . Cette dernière conclusion est renforcée par le fait que le spectre du solide présente une raie Raman intense vers  $2236 \text{ cm}^{-1}$ . Une telle valeur ne peut s'expliquer raisonnablement que par la présence d'un groupement NO, ou d'un ion  $\text{NO}^+$ . A titre de comparaison, les valeurs relevées pour cette même fréquence dans le cas des composés  $\text{NOHSO}_4$  et  $\text{NOClO}_4$  - dont le caractère ionique est bien connu - sont respectivement de 2340 et  $2313 \text{ cm}^{-1}$  (en ce qui concerne l'azote, isostère de  $\text{NO}^+$  la valeur de la fréquence est  $2330 \text{ cm}^{-1}$ ). Un autre argument en faveur de cette hypothèse est apporté par le calcul de la constante de force  $F(\text{NO})$  ainsi que de la distance interatomique  $r(\text{NO})$ .

## II.II.2. Buts de l'étude Raman envisagée

Nous avons repris cette étude pour diverses raisons :

Le travail d'HOUTGRAAF a été réalisé à une époque où la spectrométrie Raman était limitée technologiquement. La mise au point récente de sources laser puissantes et stables, ainsi que de spectromètres performants (à double et triple monochromateurs) devait nous permettre d'apporter des renseignements supplémentaires.

On pouvait par étude de l'évolution du spectre en fonction de l'abaissement de température, mettre en évidence plusieurs formes cristallines dont ADDISON et LEVIS (17) avaient suggéré l'existence, en se basant sur les écarts importants des températures de fusion relevées dans la littérature. Cette même étude pouvait également confirmer l'existence de désordre en ce qui concerne l'ion nitrosyle et préciser une éventuelle orientation préférentielle de l'ion en dessous d'une certaine température. Enfin, ce travail s'insérant dans une étude beaucoup plus générale des halogénométallates du groupe III.B, il pouvait contribuer à l'observation de règles



régissant l'évolution de la structure en fonction des cations  $M_I$  et  $M_{III}$  ( $M_I$  = alcalin ou pseudoalcalin et  $M_{III}$  = Al, Ga, In) et permettre d'établir un essai de relation réactivité-structure.

### II.II.3. Données structurales

Lorsque cette étude a été abordée, nous disposions des résultats de l'analyse radiocristallographique que nous avons limitée à l'époque - faute de disposer de cristaux de qualité satisfaisante - à la simple détermination du groupe d'espace. Nous nous trouvions alors en présence de deux solutions possibles à savoir les groupes  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ ) et  $Pna2_1$  ( $C_{2v}^9$ ).

Nous verrons comment l'examen du profil de la raie relative à la vibration  $\nu NO^+$  à basse température nous a permis de lever cette indétermination.

Par souci de clarté, nous exposerons donc les résultats en ne considérant que l'hypothèse du groupe centré, puisque - comme nous l'avons vu au chapitre II.II - l'étude structurale a confirmé ce résultat.

Les données utiles à l'étude spectroscopique envisagée sont les suivantes :

- système orthorhombique
- groupe d'espace  $Pnma$
- nombre d'édifices par maille : 4

Les atomes d'aluminium occupent des sites de symétrie  $C_s$ , de multiplicité 4, de même que huit atomes de chlore (appelés  $Cl_I$ ). Les huit autres chlores ( $Cl_{II}$ ) sont en position générale - (symétrie  $C_1$ , multiplicité 8) -. Les groupements nitrosyles occupent quant à eux des sites  $C_s$  et  $C_1$ . L'ensemble de ces renseignements est reporté dans le tableau XXVI.

A partir de ces renseignements il est possible d'établir les corrélations entre groupe moléculaire et groupe de site ; ainsi que groupe de site et groupe facteur.

Les modes normaux de vibration dans le cristal se décomposant en modes internes et externes, nous effectuerons successivement leur dénombrement.

Sites	Nombre d'atomes	symétrie	multipl cité
Al	4	C <sub>s</sub>	4
N <sub>⊥</sub>	4	C <sub>1</sub>	8
O <sub>⊥</sub>	4	C <sub>1</sub>	8
N <sub>//</sub>	4	C <sub>s</sub>	4
O <sub>//</sub>	4	C <sub>s</sub>	4
Cl <sub>I</sub>	8	C <sub>s</sub>	4
Cl <sub>II</sub>	8	C <sub>1</sub>	8

Tableau XXVI

#### II.II.4. Modes internes de vibration

##### II.II.4.1. Etude théorique

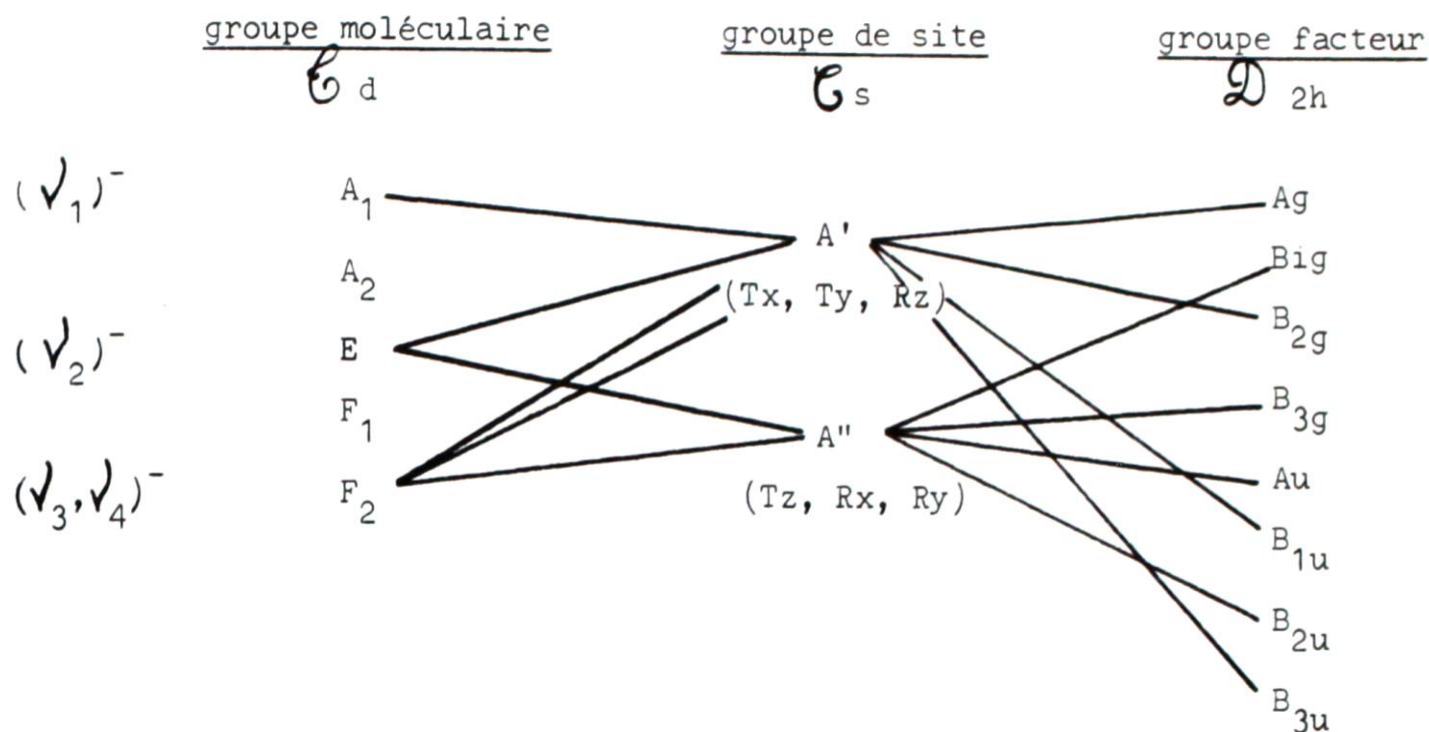
Nous avons retenu la méthode de HALFORD plutôt que celle de BHAGAVANTHAM et VENKATARAYUDU. Elle présente l'avantage de relier les résultats obtenus à l'état fondu avec ceux de l'état solide. De plus, elle ne nécessite que la connaissance des sites occupés par les atomes centraux, ce qui présente un réel avantage lorsque la structure complète n'est pas connue.

##### II.II.4.1.1. Anion AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>

Parmi les différents sites de multiplicité 4 possibles (sites C<sub>s</sub> et C<sub>1</sub>) seuls ceux du premier type sont compatibles avec la symétrie moléculaire tétraédrique de l'ion AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>; ce que confirme l'étude radiocristallo-

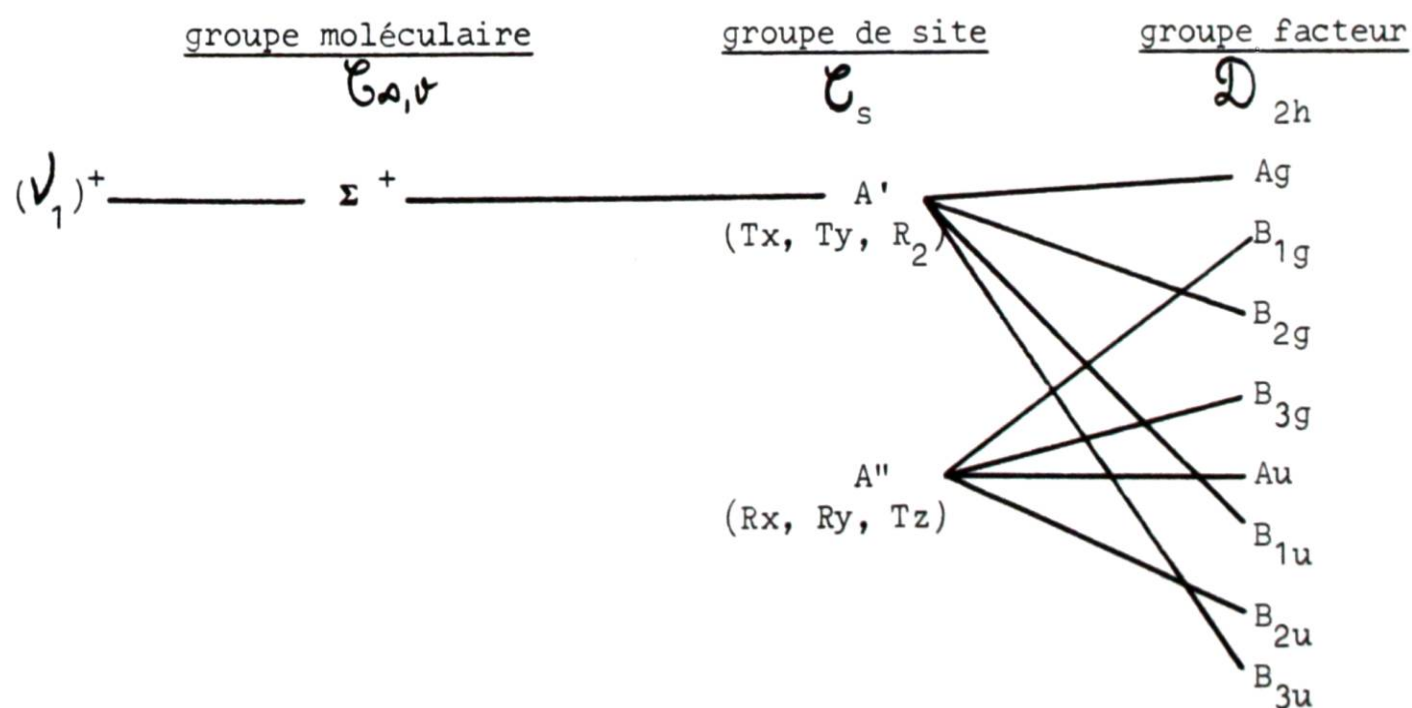


graphique. Les tableaux de corrélation sont les suivants : (pour distinguer les modes attribués aux différents ions, nous adoptons la convention  $\nu_i^+$  pour les cations et  $\nu_j^-$  pour les anions).

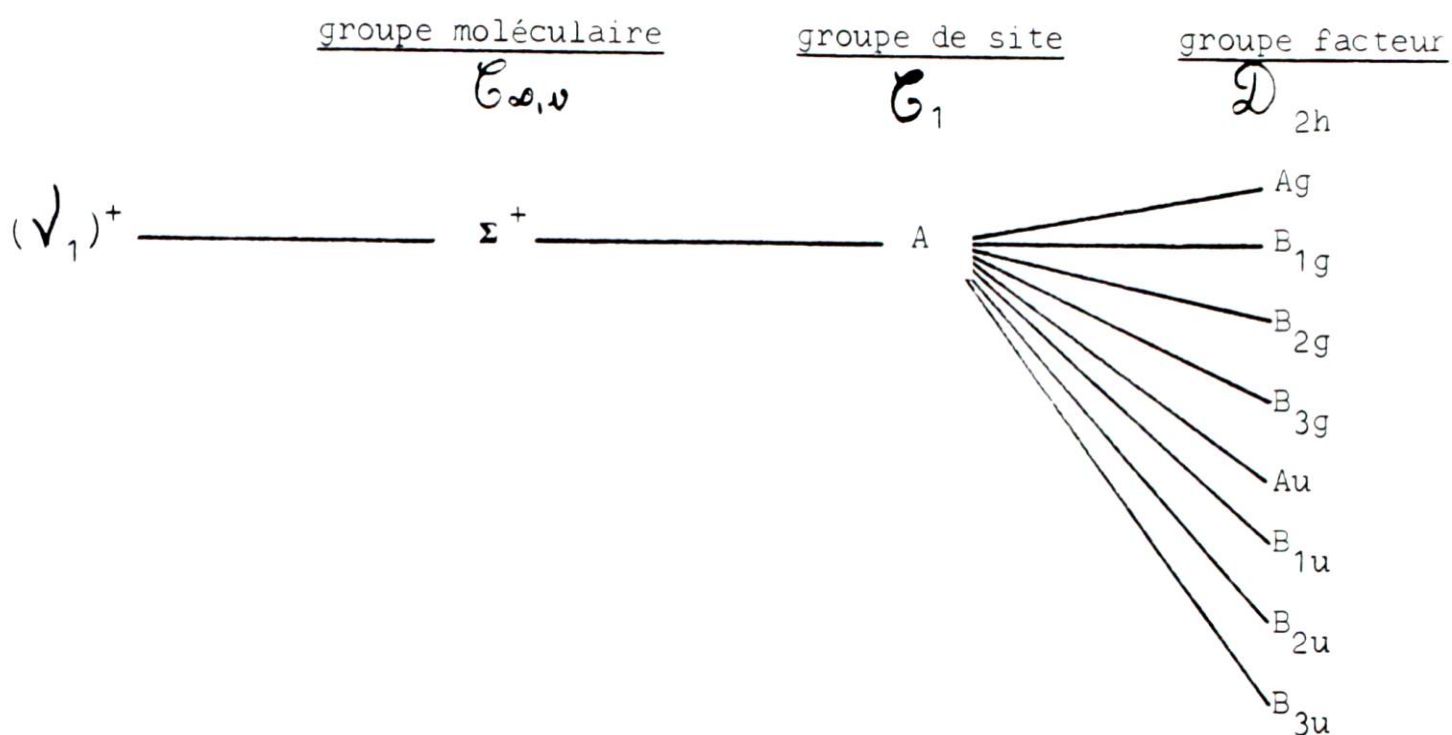


II.II.4.1.2. Cations  $NO_{//}^+$  et  $NO_{\perp}^+$

$NO_{//}^+$  : On considère, dans ce cas, le groupement nitrosyle, comme un groupement ponctuel, ne pouvant occuper que des sites  $C_s$ . La corrélation est la suivante :



$\text{NO}_{\perp}^{+}$  : Dans ce cas, le groupement nitrosyle ne peut occuper que des sites  $C_1$  de symétrie plus basse, dont la multiplicité est alors de 8. L'existence de cette position peut s'expliquer par le désordre dynamique ou statistique existant au niveau de cet ion (§ II.I) Le tableau de corrélation s'établit de la façon suivante :



II.II.4.1.3. Bilan des modes attendus ; et modes actifs en diffusion Raman

Le dénombrement des modes internes relatifs à chaque ion est en résumé :

$$\Gamma_V^{\text{AlCl}_4^-} = 6 \text{ Ag} + 3 \text{ B}_{1g} + 6 \text{ B}_{2g} + 3 \text{ B}_{3g} + 3 \text{ Au} + 6 \text{ B}_{1u} + 6 \text{ B}_{2u} + 6 \text{ B}_{3u}$$

$$\Gamma_V^{\text{NO}^+ //} = 1 \text{ Ag} + 1 \text{ B}_{2g} + 1 \text{ B}_{1u} + 1 \text{ B}_{3u}$$

$$\Gamma_V^{\text{NO}^+ \perp} = 1 \text{ Ag} + 1 \text{ B}_{1g} + 1 \text{ B}_{2g} + 1 \text{ B}_{3g} + 1 \text{ Au} + 1 \text{ B}_{1u} + 1 \text{ B}_{2u} + 1 \text{ B}_{3u}$$

En ce qui concerne le groupe facteur  $D_{2h}$ , les modes "gerade" sont les seuls actifs en diffusion Raman, en raison du principe de mutuelle exclusion. On doit donc attendre :

- dans le domaine de fréquences inférieures à  $600 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'ion  $\text{AlCl}_4^-$

$$6 \text{ Ag} + 3 \text{ B}_{1g} + 6 \text{ B}_{2g} + 3 \text{ B}_{3g}$$



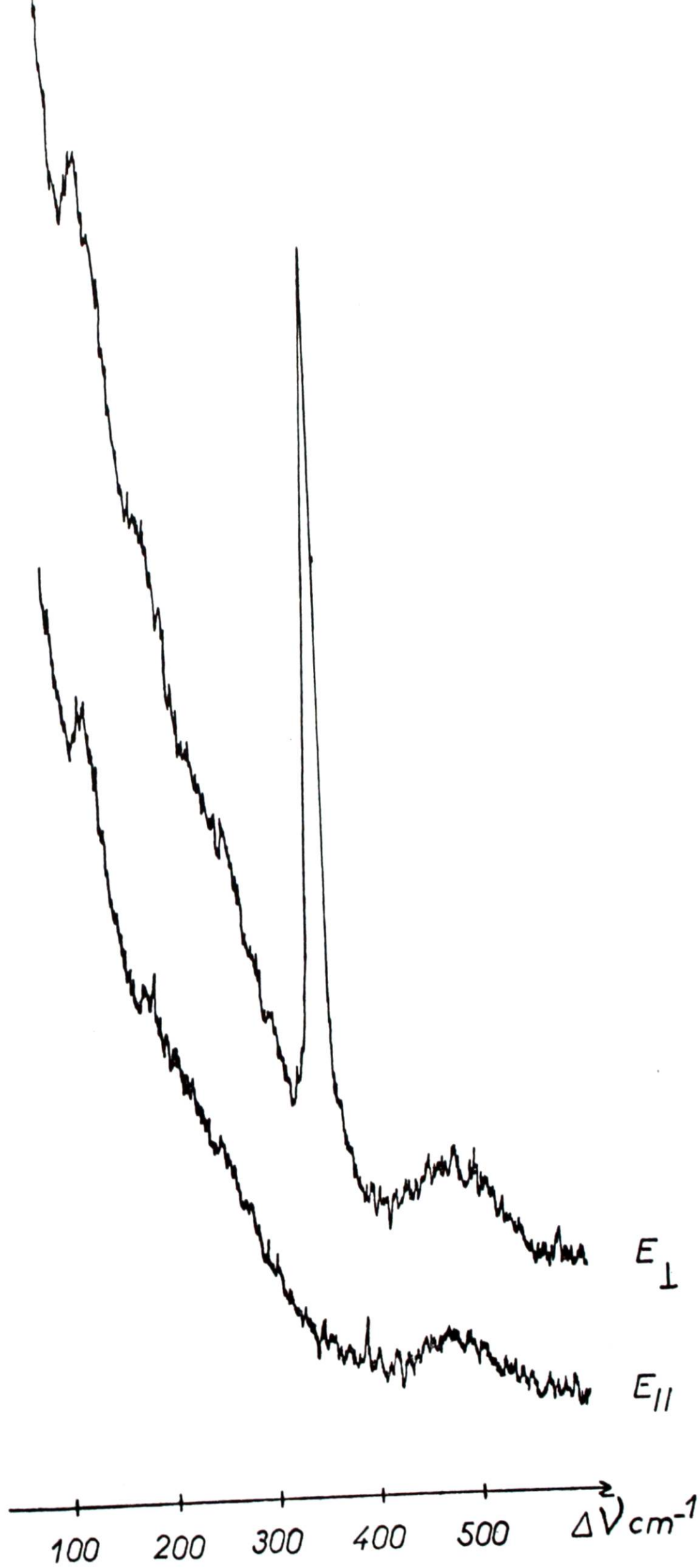


Figure XVIII a

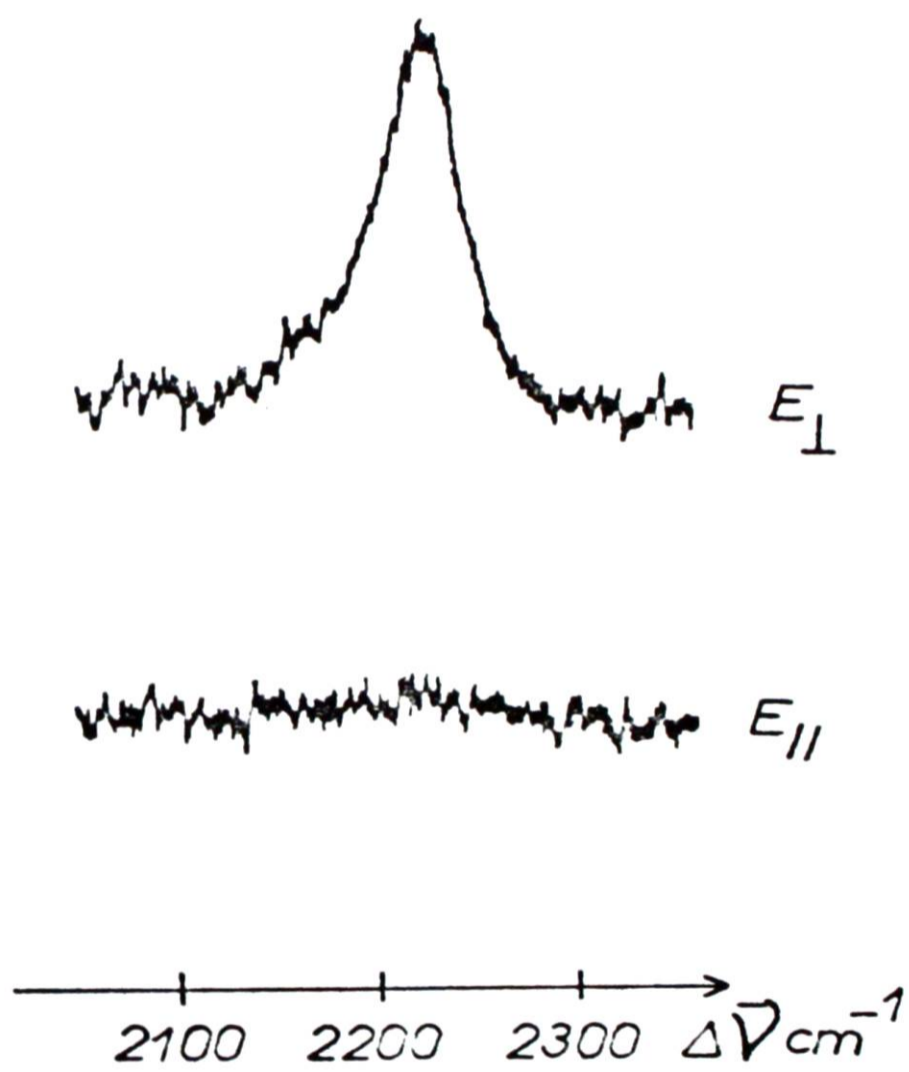


Figure XVIII b



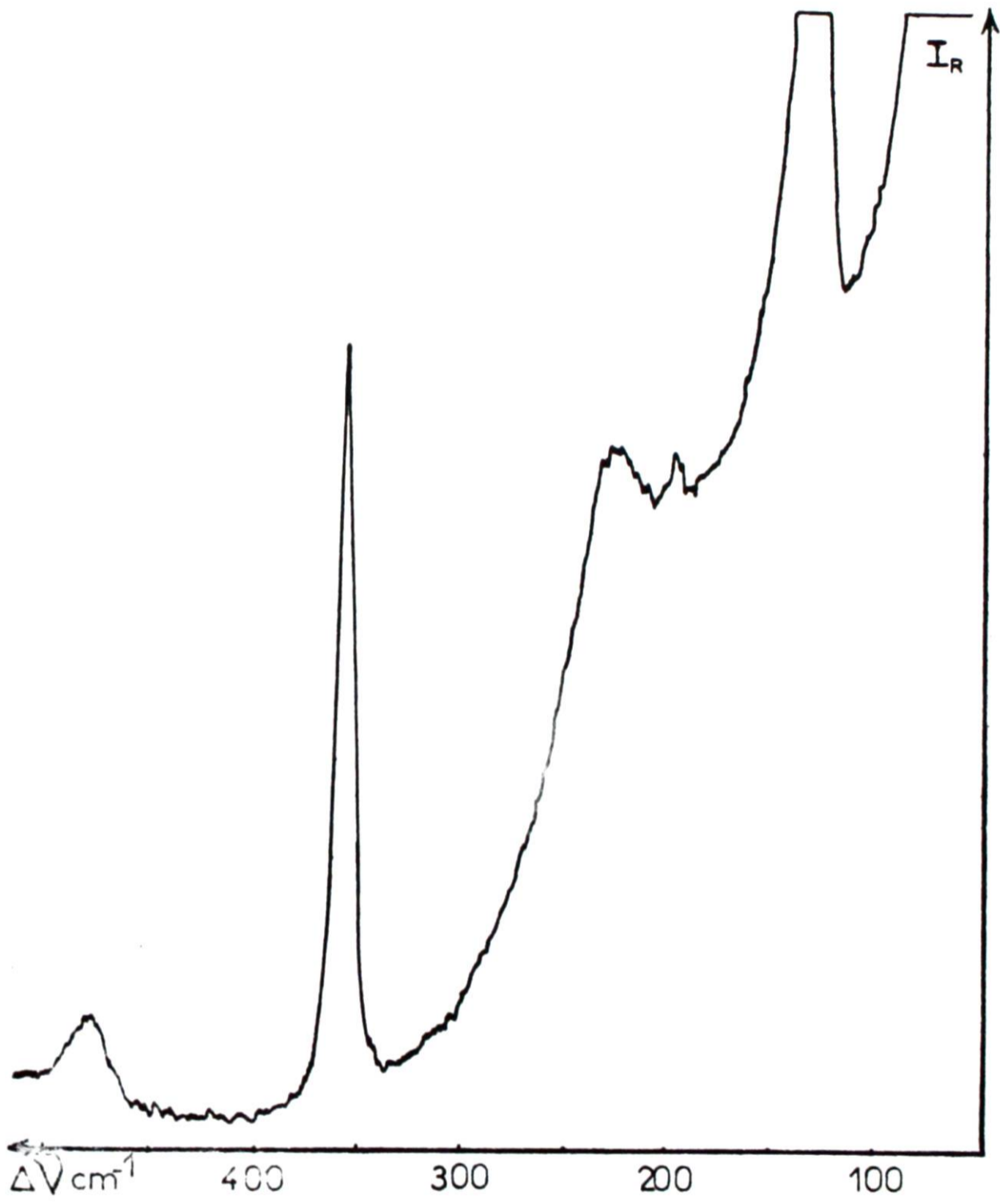


Figure XIX a

- trois raies : l'une située à  $353 \text{ cm}^{-1}$ , fine et intense, attribuée à la vibration  $\nu_1^-$  ( $A_1$ ) ; une autre plus large vers  $128 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la  $\nu_2^-$  ( $E$ ) et enfin une troisième intense à  $2233 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1^+$ ). ( $\xi^+$ )

- un massif centré sur  $470 \text{ cm}^{-1}$ , que l'on attribue à la  $\nu_3^-$  ( $F_2$ )

- une bande très large vers  $220 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la  $\nu_4^-$  ( $F_2$ )

L'observation de ces bandes de diffusion à des fréquences voisines de celles du sel fondu montre que l'anion conserve une symétrie proche du tétraèdre à l'état cristallin. Quant à la raie attribuable à l'ion nitrosyle elle est dissymétrique et présente un épaulement à  $2246 \text{ cm}^{-1}$  (figure XIX b)

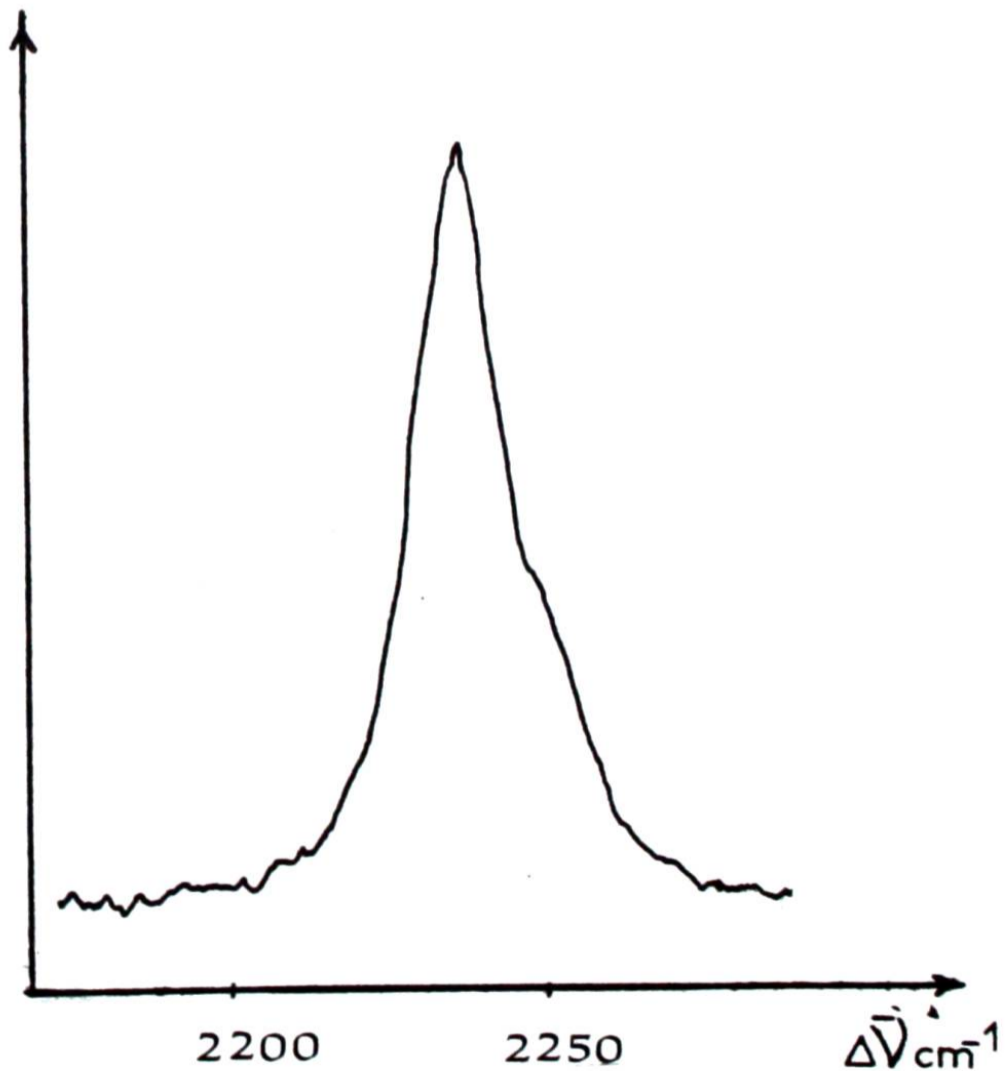


Figure XIX b



Ces raies, à l'exception de celle correspondant au mode  $\nu_1^-$ , sont relativement larges, ce qui prouve l'existence d'une structure fine non résolue. Afin d'atteindre celle-ci, nous avons étudié l'effet d'un abaissement de température.

#### II.II.4.2.2.2. Etude au cours du refroidissement

L'étude du spectre a été suivie entre la température ambiante et celle de l'azote liquide (figure XX ). L'effet est peu sensible jusque 200 K environ. Pour des températures plus basses, un éclatement en trois composantes est observable pour chaque bande correspondant aux modes de vibration d'espèce  $F_2$ . Le tableau de corrélations nous autorise à interpréter ce phénomène comme étant dû à un effet de site. Nous avons par ailleurs remarqué une augmentation sensible de l'intensité de la bande à  $470 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le domaine spectral de la bande  $\nu_4^-$ , une raie apparaît à partir de 150 K, et cette dernière glisse de façon importante vers les hautes fréquences au cours du refroidissement de l'échantillon. Nous l'attribuons pour cette raison à un mode de libration.

Si, vers 77 K chacune des trois bandes correspondant au mode  $\nu_3^-$  éclate en deux composantes par effet de couplage intermoléculaire, nous n'observons pas ce phénomène en ce qui concerne le mode  $\nu_4^-$ .

Entre la température ambiante et 175 K, la bande relative au mode  $\nu_2^-$  d'espèce E demeure non résolue. Vers 153 K un épaulement apparaît très distinctement vers les basses fréquences, dû vraisemblablement à un effet de site. C'est seulement au voisinage de la température de l'azote liquide que l'effet dû au couplage intermoléculaire est observé.

Quant à la raie se situant à  $353 \text{ cm}^{-1}$  son profil n'évolue pas quelle que soit la température. Elle reste très fine et symétrique. Seule son intensité augmente de façon sensible.

En ce qui concerne la vibration  $\nu_1^+$  de l'ion nitrosyle, la bande correspondante voit son profil évoluer de façon notable au cours du refroidissement. On peut observer vers 250 K deux épaulements situés de part et d'autre de la raie, le plus distinct se situant du côté des hautes fréquences. Au fur et à mesure que la température décroît, ce dernier disparaît progressivement, alors que l'autre augmente en intensité. A 77 K, on n'observe plus que deux raies relativement bien résolues (figure XXI).

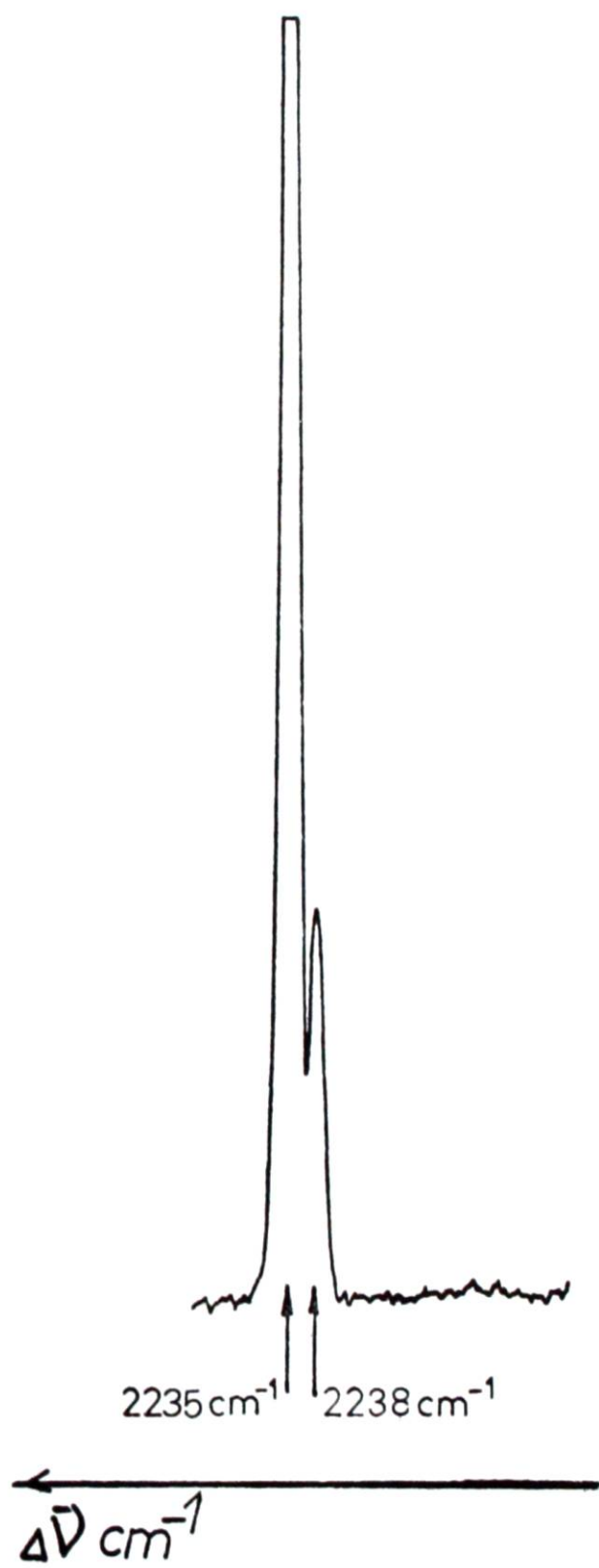


Figure XXI



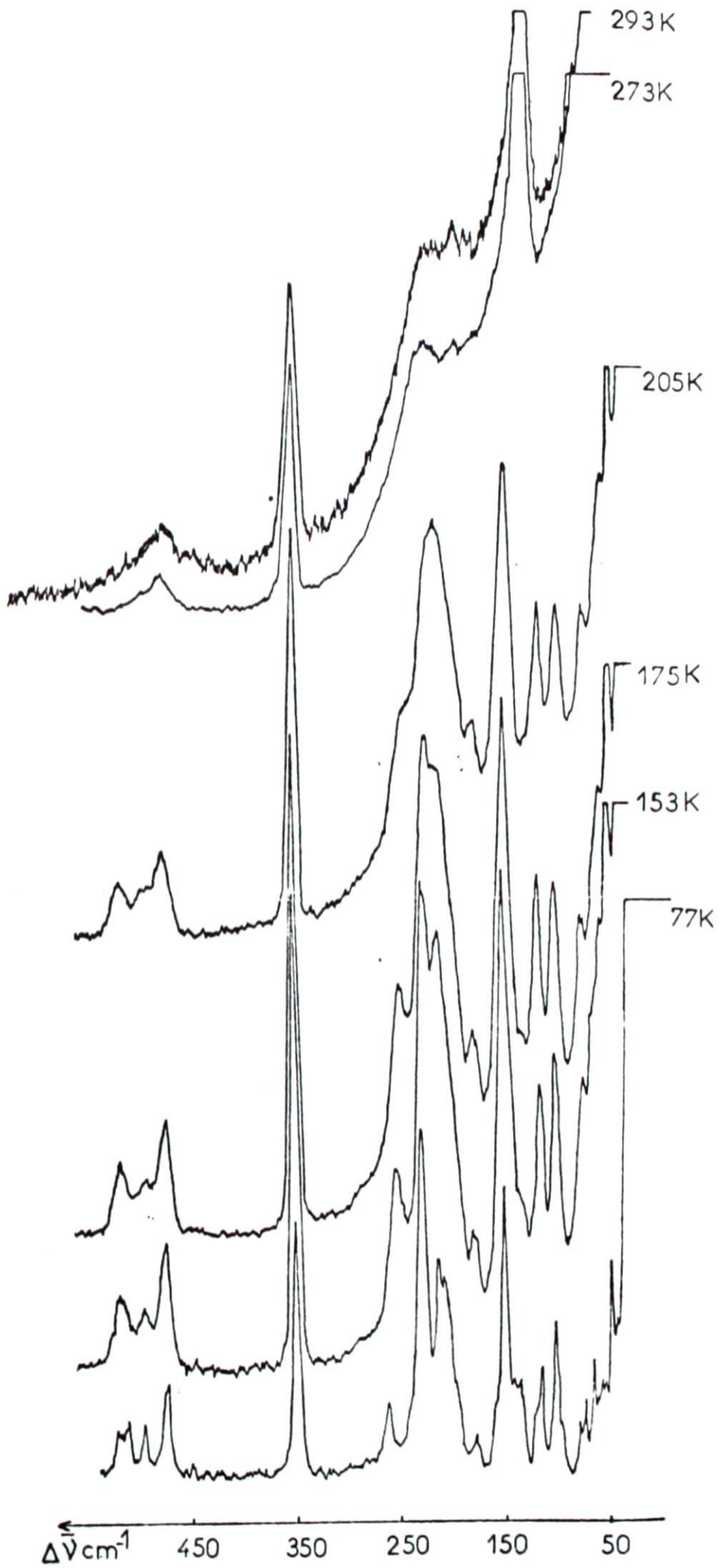


Figure XX

Nous avons rassemblé dans le tableau (XXVII) le nombre de raies observées pour chaque mode, comparé aux nombres attendus dans les hypothèses des groupes Pnma et Pna<sub>21</sub>.

Modes de vibration	Nombre de raies attendues dans l'hypothèse Pnma	Nombre de raies attendues dans l'hypothèse Pna <sub>21</sub>	Nombre de raies observées à 77 K
A	2	4	1
E	4	8	4
F <sub>2</sub>	6	12	6
F <sub>2</sub>	6	12	3
+	2	4	2
Total :	20	40	16

Tableau XXVII

Les résultats de cette étude sont en excellent accord avec ceux de l'analyse radiocristallographique. Cependant, l'examen du profil de la raie correspondant au mode de vibration du cation nitrosyle et son évolution au cours de l'abaissement de température (figure XXII ) appellent quelques commentaires. Le fait que le profil laisse entrevoir deux épaulements - en plus de la raie - pour des températures supérieures à 210 K est tout à fait compatible avec l'existence de deux types de groupements nitrosyles occupant des sites différents (NO<sub>//</sub><sup>+</sup> et NO<sub>⊥</sub><sup>+</sup>). En effet, dans cette hypothèse, on prévoit six composantes (4 + 2) alors que l'on ne doit en observer que deux dans le cas où tous les ions NO<sup>+</sup> sont situés dans les miroirs cristallographiques (seule position possible en l'absence de désordre).

Le fait que deux composantes subsistent en dessous de 223 K laisse penser que le groupement nitrosyle se fige dans la position NO<sub>//</sub> dès cette température. La présence de deux composantes seulement nous avait d'ailleurs permis de retenir le groupe d'espace Pnma.

A 77 K seize des vingt modes internes attendus sont donc visibles. Si l'on admet que l'observation des deux composantes d'espèces Ag et B<sub>2g</sub> de



la fréquence  $\nu_1^-$  n'est généralement pas possible dans ce type de structure seul l'effet de couplage intermoléculaire portant sur la fréquence  $\nu_4^-$  n'est pas observé.

#### II.II.4.2.3. Attribution des modes de vibration : étude du cristal

L'observation de cette structure fine nous a incités à étudier le spectre Raman du monocristal, de manière à pouvoir attribuer les modes normaux de vibration, par mesure du taux de dépolarisation. Ceci nécessite tout d'abord le repère des axes cristallographiques.

Les études préliminaires ont montré que les arêtes des faces naturelles du cristal sont parallèles aux axes cristallographiques, et que ce dernier se développe au cours de la croissance suivant l'axe b. Nous disposons donc l'une des faces du cristal sensiblement perpendiculairement à la direction du faisceau laser incident, et nous affinons l'orientation par mesure du taux de dépolarisation d'une raie totalement symétrique. Dans le cas du groupe facteur  $D_{2h}$ , il s'agit du mode  $A_g$  ; ce qui nous conduit à utiliser la raie intense située à  $353 \text{ cm}^{-1}$ . Nous plaçons pour ce faire une lame demi-onde sur le faisceau incident, et un analyseur sur le faisceau diffusé. Polariseur et analyseur orientés préalablement au microscope polarisant nous permettent d'obtenir les composantes du vecteur champ électrique perpendiculaire et parallèle aux fentes du spectromètre. L'axe b étant connu la seule ambiguïté réside dans le choix des axes a et c.

Le cristal est donc disposé de telle manière que l'axe de croissance coïncide avec l'axe du faisceau laser incident, ce qui entraîne deux cas possibles (figure XXIII). La mesure du taux de dépolarisation de la composante  $B_{2g}$  du mode  $\nu_1^-$ , réalisée en utilisant la convention préconisée par PORTO (54) nous autorise ainsi à fixer la position des axes.