

50376
1970
27 N° d'ordre 166

50376
1970
27

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

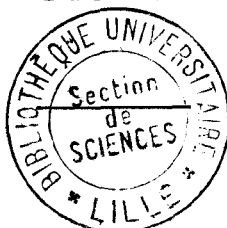
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

PIERRE BARBIER

**SYNTHÈSES ET CARACTÈRES CHIMIQUES
DE QUELQUES CHLOROALUMINATES**



SOUTENUE LE 20 FÉVRIER 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL . . Président
M. DELHAYE . . Examineur
B. VANDORPE . Examineur
F. MARION . . Membre invité

A La Mémoire de Ma Mère,

A Ma Femme,

A Hélène et Anne

A MON MAITRE

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

Messieurs les Professeurs DELHAYE et MARION ont bien voulu faire partie de notre Jury de Thèse. Je les prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur VANDORPE, Chargé de Recherches au C.N.R.S. qui a su développer en moi le goût de la recherche et m'a fait profiter largement de son expérience.

Cette étude a pu être menée à bien, grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur HATTERER d'avoir accepté d'être mon parrain auprès du C.N.R.S.

Je remercie les Chercheurs et les Techniciens du Laboratoire pour leur esprit de collaboration et plus particulièrement Monsieur MAIRESSE, ainsi que Mademoiselle LHOYEZ, qui a contribué efficacement à l'impression de ce mémoire.

- . UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES . -

- . DOYENS HONORAIRES . -
.....

MM. H. LEFEBVRE
M. PARREAU

- . PROFESSEURS HONORAIRES . -
.....

MM. ARNOULT	MM. KAMPE DE FERIET	MM. ROIG
BEGHIN	KOURGANOFF	ROSEAU
ERCHARD	LAMOTTE	ROUBINE
CAU	LELONG	ROUELLE
CHAPPELON	Mme LELONG	WIEMAN
CHAUDRON	MM. MAZET	ZAMANSKY
CORDONNIER	MICHEL	
DEHEUVELS	NORMANT	
DEHORNE	PARISELLE	
DOLLE	PASCAL	
FLEURY	PAUTHENIER	
P. GERMAIN		

- . DOYEN . -
.....

R. DEFRETIN, Professeur Biologie et Physiologie
Animales

- . ASSESSEURS . -
.....

MM. J. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale
A. LEERUN, Professeur d'Electronique, Electrotechnique
et Automatique.

- . PROFESSEURS TITULAIRES . -

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

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

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

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

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

- . PROFESSEUR ASSOCIE . -
.....

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

- . MAITRES DE CONFERENCES . -

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

M. SAADA Georges
M. RACZY
M. SALMER Georges
M. SMET Pierre
Mme ZINN JUSTIN Nicole
M. ROY Jean Claude

Physique
Radioélectrique
Electronique
Physique
Mathématiques
Psychophysiologie

INTRODUCTION

Le présent travail est le point de départ d'une étude chimique des aluminates du type chloroaluminates, sulfatoaluminates, thioaluminates etc... Il concerne plus particulièrement les chloroaluminates alcalins $M AlCl_4$ et alcalinoterreux $M'(AlCl_4)_2^*$, ainsi que le chloroaluminate de nitrosyle $NOAlCl_4$.

Bien que les chloroaluminates alcalins soient connus depuis longtemps ; ($NaAlCl_4$ est signalé par Bunsen dès 1854 (1)) nous ne relevons dans la bibliographie que quelques travaux concernant leurs caractères physiques. Aucune étude de caractère chimique n'a été faite à notre connaissance.

Leur point de fusion relativement bas permet de les utiliser comme solvants dans des réactions en milieu fondu, notamment en ce qui concerne le sel de sodium (2), (3). Les sels de potassium et de lithium par contre n'ont pratiquement pas été utilisés à cet effet.

Les sels de métaux bivalents, si l'on excepte les travaux de Baud, (4), (5) n'ont fait l'objet que d'un mémoire concernant leur synthèse (6).

Enfin le chloroaluminate de nitrosyle obtenu pour la première fois en 1857 (7) a fait l'objet de diverses études souvent anciennes (8), (9). De nombreuses divergences peuvent être relevées, notamment en ce qui concerne les points de fusion. Il semble que c'est seulement Houtgraaf qui l'a obtenu pur en 1954.

La méthode de préparation utilisée dans ces travaux est basée sur l'action directe des chlorures. Pour les alcalino-terreux, la méthode de préparation proposée par (6) utilise le phosgène comme milieu réactionnel.

Dans une première étape nous avons envisagé la synthèse de ces divers chloroaluminates par des techniques nouvelles qui évitent la fusion en faisant appel à des solvants faciles à manipuler. Par cette voie nous pouvions espérer préparer de façon simple des quantités appréciables de produits. Le contrôle de l'élimination du solvant devait permettre par ailleurs d'orienter la cristallisation vers l'obtention de monocristaux. L'ensemble de cette étude préparative fait l'objet des chapitres I et II.

Le chapitre I, traite plus particulièrement du chloroaluminate de nitrosyle et de l'extension que nous avons tentée vers la synthèse du chloroaluminaté de nitryle.

Le chapitre II aborde la préparation des chloroaluminates alcalins - LiAlCl_4 , étant le moins connu, nous le traiterons séparément. La seconde partie de ce chapitre est relative à la synthèse des sels de Ba, Ca et Sr.

L'étude des caractères physiques des différents chloroaluminates fait l'objet du chapitre III. D'une façon générale nous donnons pour chaque sel, le comportement thermique et le cliché de diffraction X. Une étude par spectroscopie Raman a été réalisée pour le chloroaluminate de nitrosyle.

Nous envisageons au chapitre IV, les caractères chimiques des chloroaluminates et en particulier de NOAlCl_4 .

Afin de donner plus de clarté à l'exposé, nous avons rassemblé sous le même titre et en tête du mémoire, les "Techniques analytiques" et les appareillages utilisés.

TECHNIQUES ANALYTIQUES - APPAREILLAGES

A. - TECHNIQUES ANALYTIQUES . -
.....

Les différents éléments rencontrés au cours de ce travail ont été dosés par les techniques suivantes :

- Aluminium -

L'aluminium est dosé sous forme d'oxinate $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_3$ soit directement par gravimétrie, soit par iodométrie après bromuration de cet oxinate. La précipitation a lieu entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 10$. On utilise un tampon acétique.

- Chlorure -

L'ion Cl^- est dosé par mercurimétrie. L'indicateur de fin de réaction est le nitroprussiate. La solution de chlorure mercurique est titrée à partir d'une solution étalon de chlorure.

- Soufre S⁶⁺ -

On utilise le dosage gravimétrique classique par précipitation de BaSO₄.

- Azote -

L'azote est dosé par la méthode de Dewarda. Nous avons eu recours à une attaque acide dans le cas de la présence d'ions NH₂⁻, suivie d'une distillation en milieu alcalin.

- Alcalins -

Les alcalins : Li, Na et K sont dosés par absorption atomique.

- Alcalinoterreux -

Le baryum et le strontium sont dosés par gravimétrie sous forme de sulfate. Le sel de baryum est précipité en milieu acide et le sel de strontium en milieu alcoolique. Le calcium est dosé sous forme d'oxalate.

Certains dosages de baryum et calcium ont été réalisés par absorption atomique.

B. - APPAREILLAGE . -
.....

Nous indiquons les différents appareillages utilisés au cours des études.

- Analyse thermogravimétrique -

Thermobalance Adamel, couplée à un enregistreur Sefram. Les programmes de chauffe utilisés le plus couramment sont : 300°/h, 150°/h, et 50°/h.

- Infra Rouge -

Spectromètre I.R. Perkin-Elmer 221 et 457.

- Raman -

Spectromètre Coderg à Laser He-Ne

- R.X. -

Diagramme Debye-Scherrer sur chambre de 360 mm de diamètre.

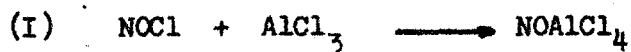
Dépouillement au microdensitomètre Joyce.

CHAPITRE I

<p>PREPARATION : CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE ESSAIS DE PREPARATION DU CHLOROALUMINATE DE NITRYLE</p>
--

A. - CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE . -

Pour préparer NOAlCl_4 nous avons retenu la réaction :



Elle est à la base des différentes préparations signalées dans la bibliographie. Parmi les techniques utilisées, il convient de signaler plus particulièrement celle mise au point par Houtgraaf (10) qui permet de travailler en l'absence totale d'humidité. Mais celle-ci est complexe. Nous l'avons adaptée de façon à rendre la préparation plus souple et plus rapide, tout en évitant, au maximum, la contamination des produits par l'humidité extérieure.

Par la suite et pour la première fois semble-t-il, nous avons utilisé un solvant, ce qui donne encore plus de souplesse et permet de travailler sur des quantités importantes sans être importuné par des

problèmes de contact.

A. I. - REACTIFS . -
.....

A.I. 1) Purification de $AlCl_3$.

$AlCl_3$ est préparé à partir du chlorure anhydre "Merck" pour analyse. Les échantillons commerciaux étant généralement colorés en raison de la présence de chlorure ferrique en même temps que de chlorures organiques, une purification préalable est nécessaire.

Aux diverses méthodes proposées, procédant généralement par distillation, soit sous pression (2,5 atm.), soit sous vide partiel, nous avons préféré substituer une sublimation à pression ordinaire, plus facile à mettre en oeuvre, suivie d'un dégazage sous pression réduite.

Le réacteur utilisé est représenté sur la figure 1. Il est constitué principalement de deux tubes verticaux reliés par un passage de 20 mm de diamètre. Deux ouvertures permettent d'introduire et de récupérer $AlCl_3$. Les parties A et C sont chauffées de façon homogène au moyen d'une résistance enroulée directement sur les parois du réacteur.

Ce système permet d'éviter toute condensation parasite, A et C ne comportent par ailleurs aucun élément rodé sur le passage de $AlCl_3$. L'appareillage nous donne toute satisfaction et permet de préparer en une seule opération des quantités de l'ordre de 150 g. de chlorure d'aluminium pur.

On ajoute au chlorure commercial 1/10 de son poids en copeaux d'aluminium à 99,99 %. On fait passer HCl entraîné par de l'azote sec sur le mélange homogénéisé et placé en A. L'ensemble A et C est chauffé vers 150°. Quand le produit est devenu parfaitement blanc, on arrête le courant de HCl. $AlCl_3$ est alors sublimé sous courant d'azote sec de A en B. La partie B du réacteur est maintenue à - 30°C, ce qui permet de recueillir

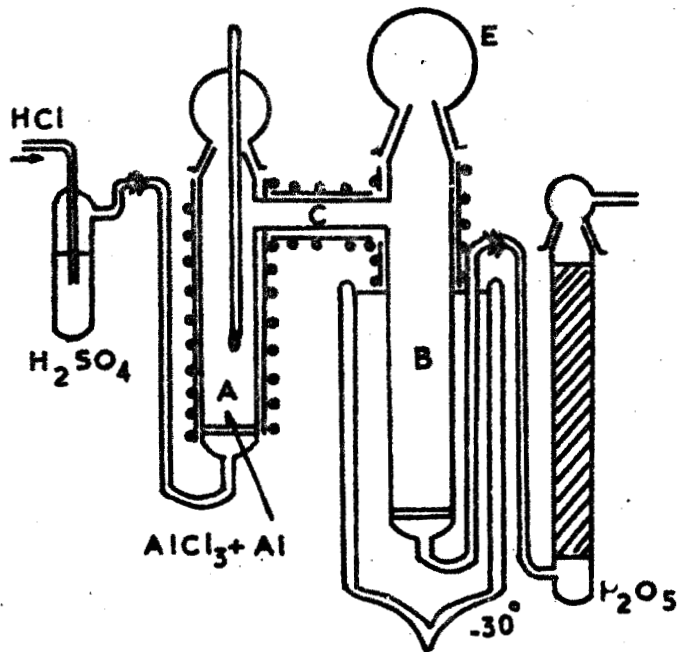


FIG. 1

grâce à une germination en phase vapeur, une poudre très fine, alors qu'en l'absence de refroidissement extérieur, AlCl_3 se condense rapidement en une masse très dure. Après dégazage, sous pression réduite, le produit est récupéré en E par inclinaison de l'ensemble de l'appareil évitant ainsi tout contact avec l'humidité. Le chlorure d'aluminium parfaitement blanc et pulvérulent donne à l'analyse un rapport Cl/Al très peu différent de 3 (tableau I.1).

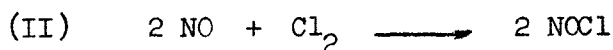
- . Tableau I. 1 . -

Prise Initiale en mg	$\text{Al} \times 10^3$		$\text{Cl} \times 10^3$		Cl/Al	Bilan pondéral
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
638,9	4,77	4,70	14,31	14,37	3,05	637,0
823,7	6,17	6,06	18,51	18,59	3,06	823,5
2204,1	16,51	16,52	49,53	49,31	2,98	2196,1

BUS
LILLE

A.I. 2) Préparation de NOCl .

Le chlorure de nitrosyle a été préparé suivant la réaction classique :



L'oxyde azotique est obtenu par action d'une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium sur une solution acide de sulfate ferrique (12). Le chlore provient de l'oxydation de l'acide chlorhydrique par le permanganate.

Le mélange des gaz contenant un léger excès d'oxyde azotique est introduit dans un double serpentín correspondant à plusieurs mètres de parcours effectif, chauffé vers 150°C. NOCl formé est condensé dans deux pièges successifs refroidis vers -25°C. On obtient directement le produit dont la pureté est contrôlée par analyse chimique et par son spectre d'absorption infrarouge.

A. II. REACTIONS DE PREPARATION DE NOAlCl₄ . -
.....

A.II. 1) Action directe . -

Nous utilisons NOCl en excès qui joue ainsi le rôle de solvant. La figure 2 montre l'appareillage utilisé. AlCl₃ est déposé en(a) sur la pastille de verre fritté traversée par un courant ascendant d'azote sec. La pression d'azote permet de maintenir sur celle-ci NOCl liquide au cours de sa condensation à -60°C, tout en préservant l'ensemble de l'humidité extérieure. Au contact des réactifs, une réaction a lieu, qui amène la formation progressive d'un liquide rouge foncé. La quantité de chlorure d'aluminium solide diminue progressivement, il ne reste plus finalement qu'un liquide. On cesse l'introduction de NOCl et on inverse le sens du balayage de l'azote. Le liquide s'écoule en(b). L'excès de NOCl est éliminé par distillation à température ambiante et à pression ordinaire dans un premier temps, puis à 40°C sous pression réduite.

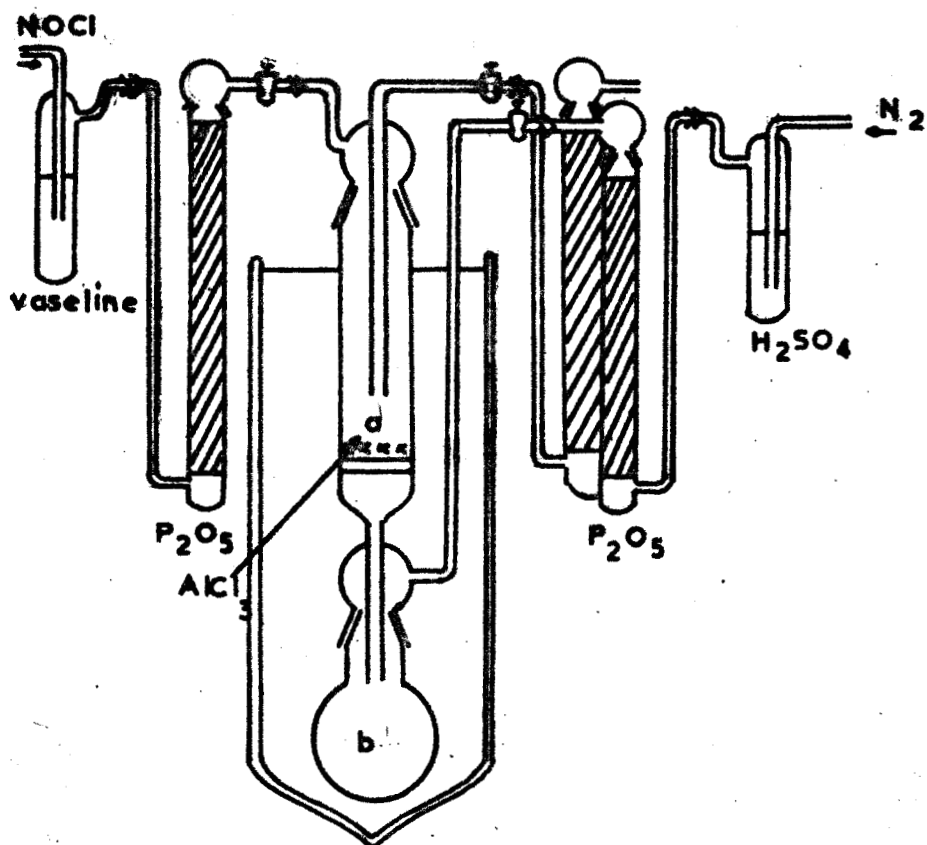


FIG. 2

Le solide obtenu est jaune pâle ; les résultats des dosages sont reportés dans le tableau I.2.A. Les rapports Cl/Al/NO \approx 4/1/1 correspondent à NOAlCl₄ pur. Le bilan pondéral est exact à moins de 1 % .

- . Tableau I.2. -

Prise initiale: en mg	Al x 10 ³		Cl x 10 ³		NO ⁺		Cl/Al	Cl/N	Bilan pondéral	
	théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.				
A {	680	3,41	3,41	13,66	13,61	3,41	3,40	4	4	677
	520,5	2,62	2,64	10,48	10,52	2,62	2,61	3,99	4,02	520,3
B {	403,4	2,06	2,03	8,15	8,12	2,06	2,03	4	4	405,6
	613,6	3,08	3,08	12,32	12,32	3,08	3,08	4	4	613,6
	543,3	2,73	2,73	10,92	10,80	2,73	2,70	3,97	4	538,8

Ce mode opératoire est satisfaisant. Il conduit à un produit d'excellente qualité. Cependant, l'élimination totale du solvant NOCl constitue

l'étape lente. Pour diminuer la durée globale de l'opération nous avons effectué la préparation en utilisant SO_2 comme solvant.

A.II.2) Réaction dans un solvant: l'anhydride sulfureux liquide .

Trois faits ont déterminé le choix de SO_2 comme milieu réactionnel. Celui-ci est un excellent solvant de AlCl_3 , ce qui permet d'opérer sur des quantités importantes de chlorure d'aluminium pour un volume de solvant relativement faible. Nous ne risquons pas de provoquer de réaction parasite : dans les conditions opératoires NOCl ne réagit pas avec SO_2 ainsi que nous l'avons vérifié. La proximité des températures d'ébullition de NOCl et de SO_2 , -5° et -10° , respectivement, permet l'entraînement dans la phase vapeur de NOCl en excès.

La figure 3 montre l'appareillage utilisé.

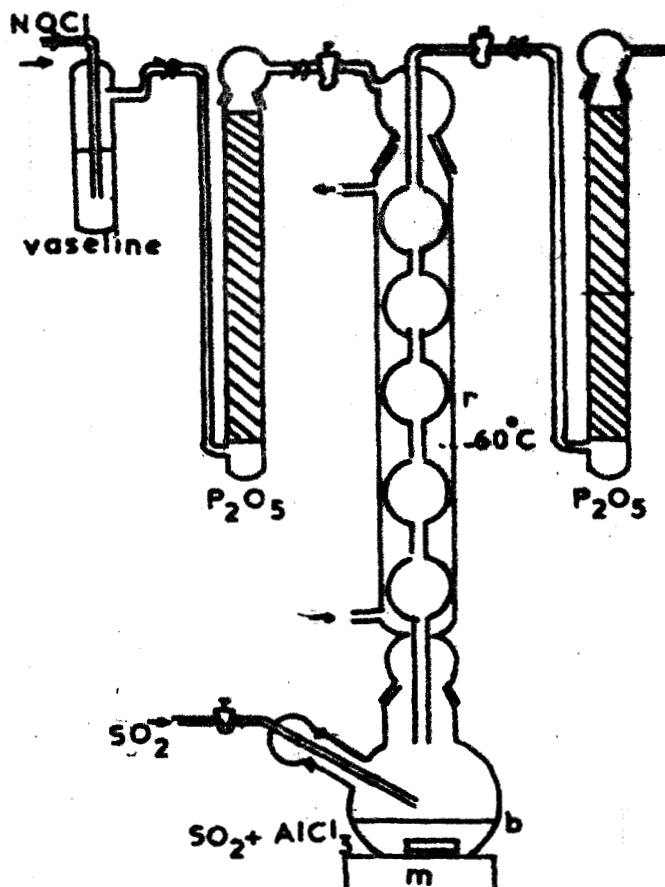


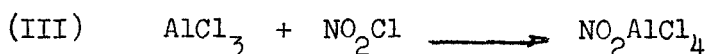
FIG.3

AlCl_3 est introduit rapidement dans le ballon (b) et l'on condense, au moyen du réfrigérant (r) porté à -60°C , la quantité de solvant nécessaire. Un agitateur magnétique (m) facilite la dissolution du chlorure d'aluminium dans SO_2 , dissolution assez rapide à la température d'ébullition de ce dernier. On fait ensuite arriver NOCl dans le réfrigérant maintenu à -60°C , NOCl se dissout dans le film de SO_2 liquide, et s'écoule dans le ballon (b). Un excès de NOCl par rapport à la quantité nécessaire à la réaction I provoque l'apparition d'une coloration rouge dans la solution. On cesse alors l'introduction de NOCl . Le réfrigérant est amené à -10° pendant quelques heures, puis déconnecté du cryostat, ce qui permet l'évaporation du solvant. Au cours de cette élimination un solide jaune pâle précipite. Celui-ci est séché à 40°C sous pression réduite. Soumis à l'analyse le produit donne entre les éléments les rapports $\text{Cl}/\text{Al}/\text{NO} \approx 4/1/1$ correspondant à NOAlCl_4 . Le bilan pondéral est en excellent accord (tableau I.2.B).

La simple comparaison des valeurs reportées dans le tableau I.2, montre que, dans les deux cas, nous obtenons NOAlCl_4 pur. Si la qualité des produits obtenus est équivalente, la seconde préparation utilisant SO_2 comme solvant est cependant plus souple et plus rapide, ce qui compense l'utilisation d'un constituant supplémentaire.

B. - CHLOROALUMINATE DE NITRYLE . -
.....

Les résultats obtenus avec NOCl nous ont incité à tenter de préparer, par la même technique, le chloroaluminate de nitryle NO_2AlCl_4 , composé inconnu, par une réaction hypothétique (III), analogue à (I).



Nous avons été encouragés à travailler dans cette voie, par certains travaux relevés dans la littérature dont (12). Par action d'un fluorure métallique

en solution dans SO_2 , sur un mélange gazeux $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{HF}$, les auteurs obtiennent les sels de nitryle suivants : NO_2SbF_6 , NO_2BF_4 , NO_2PF_6 .

B.I. - REACTIFS . -
.....

B.I. 1) Préparation de NO_2Cl :

La méthode retenue est celle préconisée par Ville (13) . On amène l'acide nitrique à 100 % par addition d'une quantité calculée d'oléum sulfurique à 60 %. Par addition lente d'acide chloresulfurique au mélange maintenu à 0°C , on obtient un dégagement régulier, et on évite la formation de chlore et de NOCl ,

L'absence de NOCl est contrôlée par absorption infrarouge. Dans aucun cas, nous n'avons du rectifier le chlorure de nitryle obtenu.

B.II. - REACTIONS DE NO_2Cl AVEC AlCl_3 . -
.....

B.II.1) Action directe :

Lors de l'action directe, on n'observe pas de dissolution d' AlCl_3 dans NO_2Cl . L'ensemble soumis à une agitation magnétique est laissé en contact plusieurs heures à température ambiante. Un réfrigérant à reflux condense les vapeurs de NO_2Cl . Lorsque l'excès de NO_2Cl a été éliminé par distillation à pression ordinaire d'abord, puis sous vide partiel, on obtient un résidu légèrement coloré en jaune et très volumineux. Celui-ci est un mélange constitué principalement de NOAlCl_4 et AlOCl , tous deux caractérisés par leurs spectres de diffraction X.

Notons à ce propos que AlOCl obtenu à des températures aussi basses, est amorphe. Après élimination préalable de NOAlCl_4 par traitement thermique

vers 250°C, le résidu a été recuit pendant plusieurs jours à 300°C. Son spectre de diffraction X permet alors de l'identifier sans aucune ambiguïté : Il s'agit bien de $AlOCl$.

Une identification supplémentaire de la présence prépondérante de $NOAlCl_4$ et $AlOCl$ dans le résidu nous est apportée par le comportement thermique du solide obtenu. Nous avons reporté sur la même figure, comparative-ment à la courbe (fig.4I) du résidu, les courbes relatives à $NOAlCl_4$ (4.II) et $AlOCl$ (4.III). En combinant celles-ci, on obtient la courbe représentative du mélange $NOAlCl_4-AlOCl$, dans les proportions du résidu de la réaction.

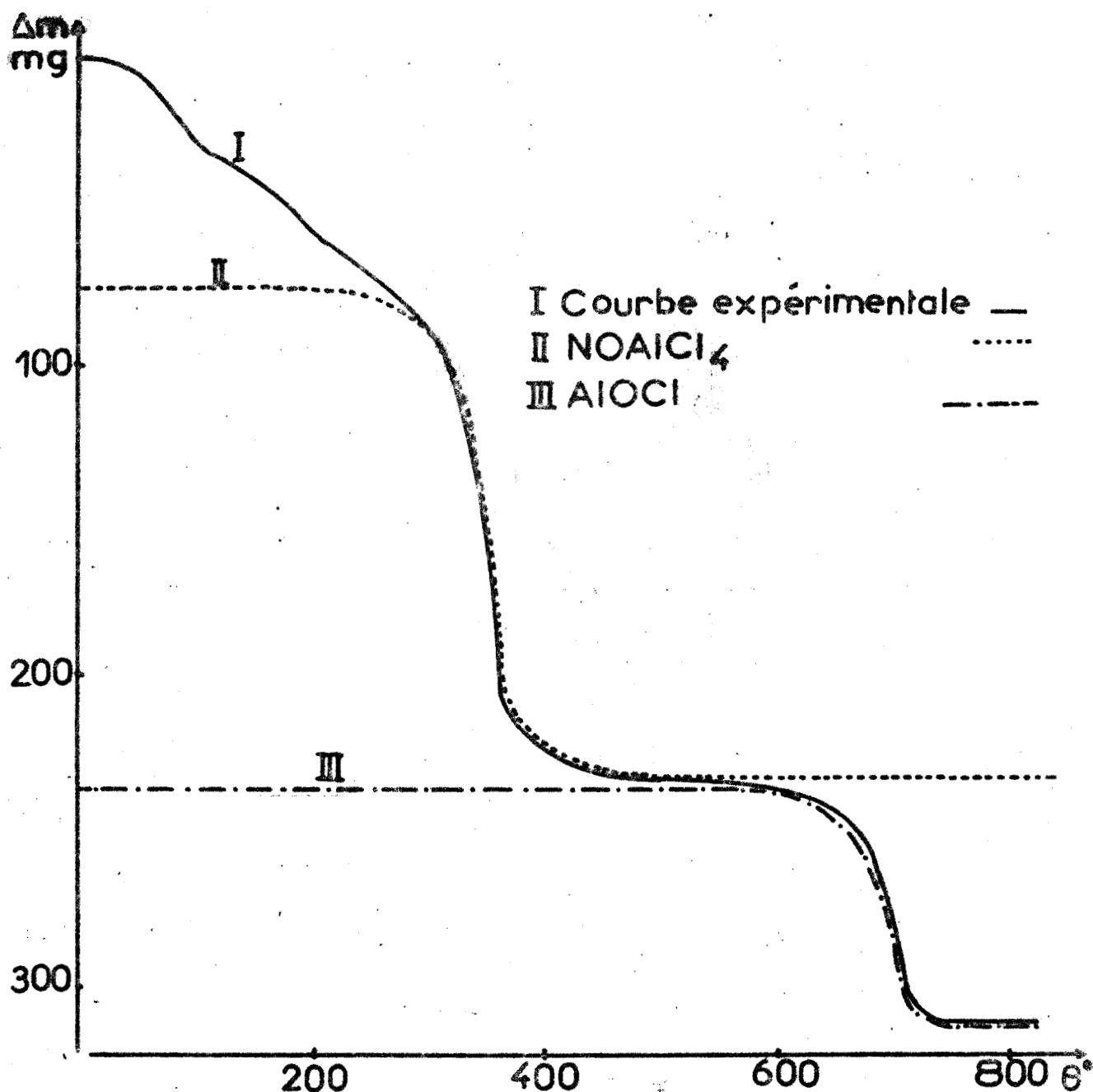
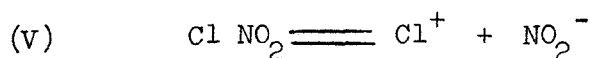
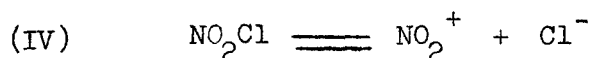


FIG. 4

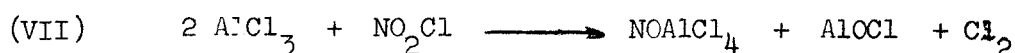
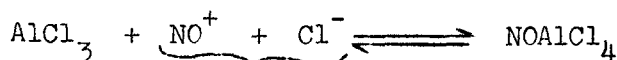
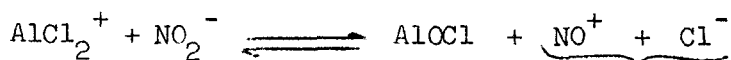
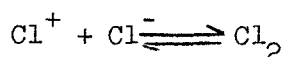
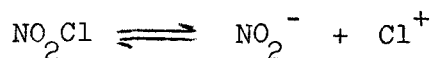
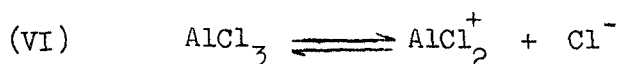
La similitude des courbes I et II + III pour les températures supérieures à 200°C confirme la présence simultanée de NOAlCl_4 et AlOCl .

On remarque toutefois l'existence à côté de ces constituants d'une fraction se décomposant dès 30°C.

En nous appuyant sur les schémas classiques de dissociation de NO_2Cl :



nous pensons pouvoir expliquer la formation simultanée de NOAlCl_4 et AlOCl par les schémas réactionnels suivants dont la première étape conduirait à la formation de AlOCl et NOCl . La deuxième étape qui conduit à la formation de NOAlCl_4 - n'est autre que la réaction (I) :



Une remarque s'impose toutefois :

. Si le schéma réactionnel (VII) est vérifié, le rapport $\frac{\text{NOAlCl}_4}{\text{AlOCl}_4}$ doit être égal à 1. Divers essais montrent que celui-ci est supérieur à 1 et varie d'un essai à l'autre. Ceci laisse penser que l'on peut invoquer la formation transitoire d'un composé dont la dégradation conduirait à NOAlCl_4 . Celui-ci pourrait être NO_2AlCl_4 dont on observerait la décomposition vers 30°C

sur la courbe de la figure 4 . L'hypothèse de la formation transitoire de ce composé est en accord avec le caractère très acide de AlCl_3 .

Même si l'existence du composé NO_2AlCl_4 reste du domaine de l'hypothèse, la formation certaine de NOAlCl_4 et AlOCl dans cette réaction confirme le schéma de dissociation de NO_2Cl déjà observé à propos de la réaction entre NO_2Cl et HSO_3Cl d'une part (14), entre NO_2Cl et d'autres acides de Lewis d'autre part (15).

B.II.2) Réaction dans l'anhydride sulfureux liquide :

L'utilisation du solvant SO_2 comme nous l'avons constaté à propos de la réaction entre NOCl et AlCl_3 , permet la formation de l'ion AlCl_4^- . On pouvait logiquement espérer favoriser l'ionisation de NO_2Cl suivant NO_2^+ et Cl^- et obtenir ainsi le complexe NO_2^+ , AlCl_4^- .

Les réactifs sont introduits de la même façon que dans la réaction de NOCl et AlCl_3 dans SO_2 .

Dans un premier temps, l'introduction progressive de NO_2Cl n'entraîne qu'une simple coloration de la solution en vert. Il apparaît ensuite un précipité blanc dont le volume augmente progressivement. Dans une troisième étape solution et précipité se colorent brutalement en jaune-orange, ce qui indique qu'une seconde réaction a lieu entre NO_2Cl et le précipité initialement blanc. Jusqu'à présent, nous ne nous sommes intéressés qu'au premier précipité (blanc). Celui-ci, séparé du solvant par filtration, est lavé plusieurs fois à SO_2 , puis séché sous pression réduite. Les plaques de verre fritté classiques s'obstruant lors de la filtration en raison de la granulométrie du produit, nous utilisons l'appareillage de la figure 5. L'originalité de ce dernier provient de l'utilisation d'une toile de téflon interchangeable, comme paroi poreuse. L'analyse chimique montre l'absence totale d'azote et la présence de S^{VI} provenant d'une oxydation du solvant.

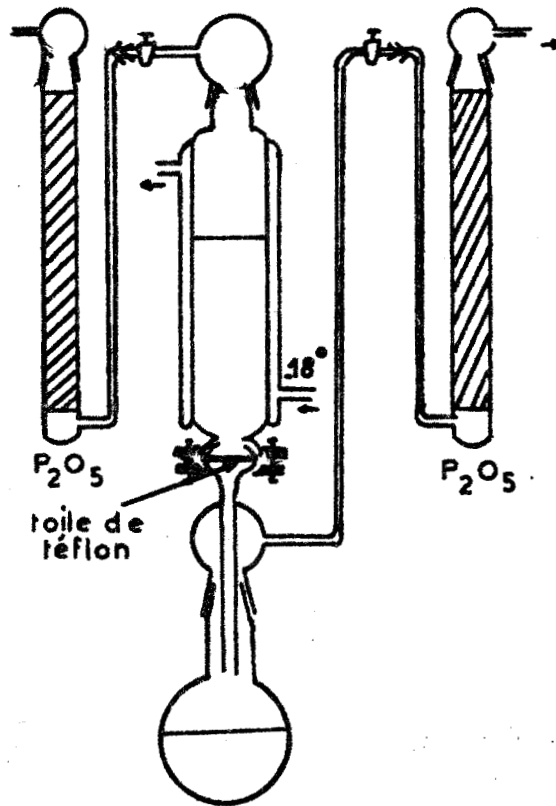


FIG. 5

Les rapports entre les éléments sont : $Cl/Al/S^{VI} = 6/2/5$. Le bilan pondéral en comptant S^{VI} sous forme de SO_3 est en excellent accord avec la formule $Al_2Cl_6, 5 SO_3$. (tableau I.3).

- . Tableau I.3. -

Prise initiale en mg	Al x 10 ³	Cl x 10 ³	S ^{VI} x 10 ³	N	Cl/S	S/Al	Cl/Al	Bilan pondéral
570	1,70	5,09	4,21 ₄	0	1,20 ₇	2,47	2,99	561,2
413,2	1,23 ₅	3,75	3,10	0	1,21	2,53	3,03	414,4

Il peut s'agir soit d'un composé défini, soit d'un mélange équimoléculaire de $AlCl_3, 3 SO_3$ et $AlCl_3, 2 SO_3$, tous deux signalés une fois dans

la bibliographie (16), (17). Nous ne prenons pas position actuellement sur ce point. L'étude est compliquée par le fait que tous ces composés sont amorphes. Nous signalerons simplement que la dégradation thermique conduit au sulfate d'aluminium pur avec libération de SO_2Cl_2 caractérisé par spectroscopie infrarouge.

En aucun cas l'action de NO_2Cl sur AlCl_3 dans SO_3 ne semble conduire à NO_2AlCl_4 dans les conditions expérimentales.

. Remarque . Dans les mêmes conditions opératoires N_2O_5 et N_2O_4 oxydent le solvant SO_2 .

C. - CONCLUSION . -

La préparation de NOAlCl_4 en présence de solvant est aisée. Elle conduit à un produit d'excellente qualité . Le principal intérêt de la préparation utilisant NOCl comme solvant est de fournir une quantité importante de produit pur. L'appareillage nécessaire reste simple. L'amélioration proposée par l'utilisation de SO_2 comme solvant est d'apporter plus de souplesse et de rapidité à la préparation.

L'extension de nos techniques en vue de la préparation de NO_2AlCl_4 n'a pas conduit au résultat attendu. L'action directe de NO_2Cl sur AlCl_3 permet cependant de retrouver NOAlCl_4 . En présence de AlCl_3 , NO_2Cl joue le rôle d'oxydant vis-à-vis du solvant SO_2 et conduit à la formation d'un composé de la famille $\text{AlCl}_3 - \text{SO}_3$.

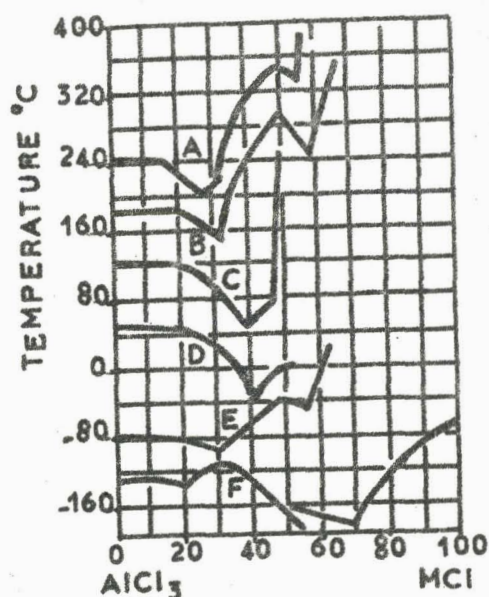
CHAPITRE II

PREPARATION DE CHLOROALUMINATES METALLIQUES

Les chloroaluminates sont des solvants intéressants. C'est ce qui explique que l'on trouve exclusivement des références concernant leurs propriétés physico-chimiques.

Les études de diagrammes de phase, des mixtes $M Cl + AlCl_3$ (fig.6), (18), (19), (20), (21) montrent qu'il est possible en principe d'utiliser comme méthode générale la fusion des mélanges stoechiométriques. Celle-ci est particulièrement commode dans le cas du sodium ou $NaCl$ est pratiquement insoluble dans $NaAlCl_4$. Une filtration après fusion permet d'éliminer un éventuel excès de $NaCl$.

Mais utilisant des ampoules scellées, cette synthèse donne de faibles quantités de chloroaluminate. Par ailleurs et surtout on observe un noircissement lors du chauffage et le produit final est grisâtre.



A	(TlCl - AlCl ₃)	lire ordonnée	- 50°
B	(NH ₄ Cl - AlCl ₃)	"	+ 10°
C	(NaCl - AlCl ₃)	"	+ 70°
D	(LiCl - AlCl ₃)	"	+ 140°
E	(CuCl - AlCl ₃)	"	+ 270°
F	(SnCl ₂ - AlCl ₃)	"	+ 320°

FIG. 6

Tout en ayant utilisé cette méthode nous en avons mis au point une autre, plus souple permettant de travailler sur des quantités importantes à température ambiante ou en-dessous. Utilisant un solvant, elle a un autre avantage, celui de permettre d'accéder à des monocristaux en jouant sur la vitesse d'évaporation du solvant.

Comme le sel de lithium était le moins connu (18) parmi les alcalins nous avons commencé par cette préparation.

Ces essais ont été ensuite étendus aux chloroaluminates de sodium et de potassium.

II. A. -PREPARATION DU CHLOROALUMINATE DE LITHIUM . -

Bien que la séparation entre les préparations du chloroaluminate de lithium et des autres chloroaluminates alcalins soit arbitraire, nous avons préféré insister sur LiAlCl_4 . Les essais étendus aux sels de sodium et potassium ont apporté une confirmation des résultats acquis.

II.A. 1) Préparation par fusion directe :

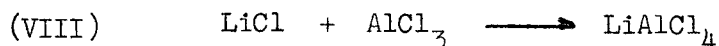
L'appareillage que nous avons utilisé est un réacteur formé d'un tube en Pyrex, portant en son milieu par une plaque de verre fritté de porosité 1.

Le mélange des chlorures contenant un léger excès de LiCl est introduit en boîte sèche dans l'un des compartiments du réacteur. Celui-ci est ensuite scellé sous vide, à l'abri de l'humidité. Puis on le place dans un four vertical, de manière que tout l'ensemble soit porté à la même température évitant ainsi la condensation d' AlCl_3 sur les parties froides. Le mélange est chauffé jusqu'à fusion complète. On incline ensuite le four de manière à permettre le passage du liquide à travers la paroi poreuse. On élimine de la sorte les particules solides de LiCl susceptibles d'être entraînées dans la phase liquide. On interrompt alors le chauffage ; le produit cristallise. Le solide correspond, aux erreurs d'analyse près, à LiAlCl_4 comme le montrent les résultats du tableau II.1.

- . Tableau II. 1 . -

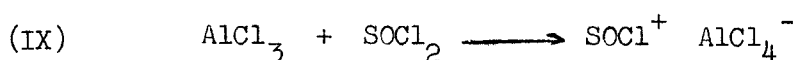
Prise initiale: en mg	$\text{Al} \times 10^3$		$\text{Cl} \times 10^3$		$\text{Li} \times 10^3$		Cl/Al	Bilan pondéral
	théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
488,3	2,78	2,74 ₅	11,08	11,16	2,78	2,74 ₅	4,03	489,5
545,2	3,10	3,05	12,4	12,4	3,10	3,05	4,06	545,0

La réaction s'écrit :

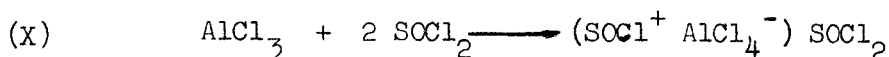


II.A.2) Préparation dans le solvant SOCl₂ :

Le fait que SOCl₂ dissolvent des quantités importantes de chlorure d'aluminium et qu'il forme avec lui des ions complexes (22), (23), (24) :



ou



nous a d'autant plus incités à l'utiliser comme solvant que le chlorure de lithium y est insoluble. En présence de ce chlorure, une réaction d'échange de cation entre SOCl⁺ et Li⁺ pouvait, à priori, favoriser la formation du chloroaluminate. Enfin, l'élimination du solvant par évaporation semble facile en raison de sa température d'ébullition relativement basse.

La qualité du chlorure de thionyle pour analyse vendu dans le commerce requiert une purification. La méthode retenue est celle préconisée par (25).

Purification de SOCl₂

Principe : Le triphényl phosphite P(C₆H₅O)₃ réagit avec les différentes impuretés : SO₂Cl₂, SCl₂, S₂Cl₂ pour former des produits non volatils (C₆H₅O)₃PO, (C₆H₅O)₂PS₂ et (C₆H₅O)₃PCl₂. Bien qu'il réagisse également avec SOCl₂, pour donner SCl₂, cette dernière réaction est beaucoup moins rapide que les précédentes.

Mode opératoire : On ajoute à 1 litre de SOCl₂ commercial 160 cm³ de triphényl phosphite. On agite le tout très fortement, afin d'éviter une réaction locale entre (C₆H₅O)₃P et SOCl₂, durant 1/2 heure. Après un court chauffage à reflux vers 75° (point d'ébullition de SOCl₂ : 75,5-76°), on recueille SOCl₂. On arrête la distillation lorsque la température atteint 85-86°. La distillation de la fraction recueillie, contenant 15 à 20 ml de triphénylphosphite par litre donne un produit pur, très légèrement coloré en jaune.

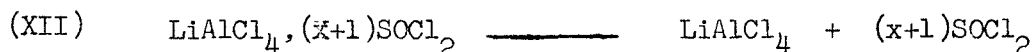
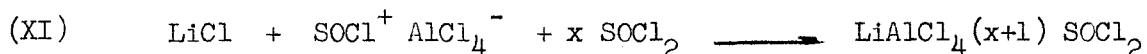
On dépose LiCl en excès sur la plaque de verre fritté et on introduit progressivement la solution d'AlCl₃ dans SOCl₂. L'ensemble maintenu sur la plaque frittée par la surpression d'azote sec est soumis à une agitation. La réaction est exothermique et on peut observer la disparition progressive de la phase solide. Après une heure de contact, on récupère le filtrat par inversion du sens du balayage d'azote. SOCl₂ est éliminé par distillation sous pression réduite à température ambiante d'abord, puis à 100°C. L'élimination totale du solvant nécessite plusieurs jours de traitement. Le solide obtenu est blanc et cristallisé. Les dosages (tableau II.2) donnent entre les éléments, les rapports Cl/Al/Li 0 4/1/1 ; le bilan pondéral est en excellent accord. LiAlCl₄ obtenu est de bonne qualité. On en fait facilement 30 g avec 50 ml de solvant.

- . Tableau II. 2 . -
.....

Prise initiale : mg	Cl x 10 ³		Al x 10 ³		Li x 10 ³		Cl/Al	Bilan pondéral
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
400,4	9,10	9,17	2,275	2,30	2,275	2,27	3,98 ₆	403,5
501,6	11,40	11,30	2,85	2,86	2,85	2,86	3,98 ₅	498,4

Nous pensons que la difficulté d'éliminer le solvant est due à l'existence d'un solvate relativement stable.

Les réactions de formation du chloroaluminate LiAlCl₄ peuvent s'écrire :



II.A.3) - Préparation dans le solvant SO₂ :

L'existence du solvate dans le cas précédent et la purification délicate du solvant, rendent l'ensemble de la préparation du chloroaluminate assez longue. Il nous a semblé intéressant de refaire les essais en utilisant comme solvant l'anhydride sulfureux. Les propriétés de SO₂ sont voisines de celles de SOCl₂ et les chlorures alcalins y sont pratiquement insolubles (26). Le tableau II.3 rappelle les valeurs de ces solubilités.

- . Tableau II. 3. -
.....

Sel	Solubilité à 26°C (g /100g)
LiCl	0,00062
NaCl	0,00040
KCl	0,0126

La conduite de la préparation est identique à celle décrite précédemment (II.A.2). L'élimination du solvant est alors rapide. Il se forme aussi un solvate avec SO₂, mais celui-ci est facilement détruit par chauffage.

L'analyse du produit (tableau II.4), montre les rapports Cl/Al/Li 4/1/1 ; le degré de pureté est excellent. Les réactions sont analogues à (XI) et (XII).

- . Tableau II.4. -
.....

Prise initiale en mg	Al x 10 ³		Cl x 10 ³		Li x 10 ³		Cl/Al	Bilan pondéral
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
503	2,86	2,85	11,44	11,38	2,86	2,85	4,0	500,9
974,2	5,53	5,60	22,18	21,92 ₅	5,53	5,60	3,92	968,7
637	3,62	3,65	14,48	14,60	3,62	3,65	4,0	642,4

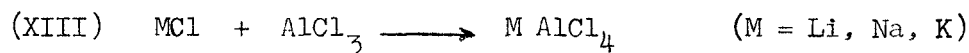
II.A. 4) - Conclusion :

Les trois méthodes de préparation du chloroaluminate de lithium conduisent à un produit d'excellente qualité comme le montre la comparaison des tableaux (II.1), (II.2), (II.4). L'utilisation de solvants permet d'obtenir des quantités importantes de LiAlCl_4 pour des volumes réactionnels relativement faibles. Si nous n'avons pas obtenu jusqu'à présent de monocristaux de LiAlCl_4 , nous avons par contre isolé ceux des solvates aussi bien dans SO_2 qu'avec SOCl_2 . Il s'agit d'un type nouveau de composés non signalés à ce jour. Leur étude est en cours. Nous n'abandonnerons pas pour autant les essais d'obtention de monocristaux de LiAlCl_4 , d'autant plus que nous avons obtenu de cette façon NaAlCl_4 à l'état monocristallin.

II.B. - PREPARATION DES CHLOROALUMINATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM . -
.....

II.B.1) - Préparation par fusion directe :

La préparation des chloroaluminates de sodium et de potassium par fusion directe du mélange des chlorures est identique à celle décrite à propos du sel de lithium (II.A.1). Les résultats des dosages des produits obtenus (tableau II.5) montrent que NaAlCl_4 et K AlCl_4 sont purs aux erreurs d'analyse près. La réaction de formation du chloroaluminate peut donc s'écrire pour tous les alcalins , sous la forme générale :



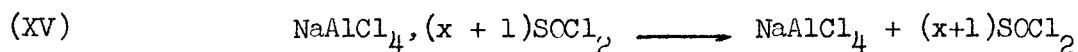
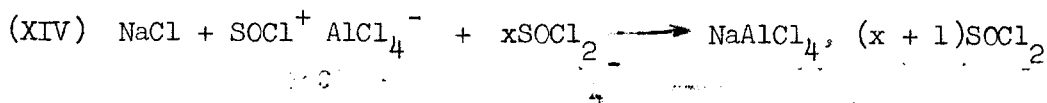
- . Tableau II.5. -
.....

Prise initiale en mg	$\text{Al} \times 10^3$		$\text{Cl} \times 10^3$		$\text{M} \times 10^3$		Cl/Al	Bilan pondéral
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
Na { 638	3,32 ₅	3,3	13,30 ₅	13,20	3,32 ₅	3,33	3,96 ₅	635,1
	594,1	3,09	12,36	12,27	3,09	3,09	3,99	591,5
K { 629	3,02	3,02	12,08	12,18	3,02	3,02	4,02	631,6
	396	1,90 ₅	7,62	7,63 ₅	1,90 ₅	1,92	3,98	397,8

II.B.2) - Préparation dans le solvant SOCl₂ :

NaCl et KCl sont tous deux insolubles dans SOCl₂. Par contre, les chloroaluminates correspondants ont des comportements différents : NaAlCl₄ est soluble dans SOCl₂, alors que KAlCl₄ est pratiquement insoluble.

Le mode opératoire utilisé avec LiAlCl₄ (II.A.2) s'applique directement à NaAlCl₄. L'élimination difficile du solvant laisse ici aussi supposer le passage transitoire par un solvate. Le produit obtenu en fin d'opération est NaAlCl₄ pur comme le montrent les résultats du tableau (II.6). Les réactions de formation sont à calquer sur (XI , XII) données à propos de LiAlCl₄.



Dans la préparation de KAlCl₄, le mode opératoire précédent a été modifié en raison de l'insolubilité du chloroaluminate. Le réacteur est le même. KCl est déposé sur la plaque de verre fritté et l'on utilise un excès de AlCl₃. La réaction a lieu, mais elle est lente et généralement incomplète, ce qui s'explique par un moins bon contact entre les réactifs. L'excès de AlCl₃ est éliminé lors de la filtration. Dans le cas présent on n'observe pas la formation de solvate avec SOCl₂, et le produit est souillé de KCl n'ayant pas réagi. KAlCl₄ est séparé du mélange par solubilisation dans SO₂. Les dosages (tableau II.6) concernent KAlCl₄ ainsi obtenu. Celui-ci est d'excellente qualité. La réaction de préparation correspond à (XIII)

Dans aucun des cas, nous n'avons obtenu, en utilisant SOCl₂, des monocristaux.

- . Tableau II. 6 . -

	Prise initiale en mg	Al x 10 ³		Cl x 10 ³		M x 10 ³		Cl/Al	Bilan pondéral
		Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
Na	519,7	2,18 ₅	2,19	8,74	8,72	2,18 ₅	2,19	3,98	419
	439,8	2,29	2,32	9,16	9,18	2,29	2,32	3,96	441,9
K	577,9	2,78	2,76	11,12	11,05	2,78	2,76	4,01	574,5
	628	3,02	3,05	12,08	12,12	3,02	3,05	3,98	631,4

II.B.3) - Préparation dans le solvant SO₂ :

La technique opératoire est la même que celle du chlorure alcalin. La conduite de la préparation a été décrite à propos du sel de Lithium (II.A.3). Dans tous les cas, nous observons la formation d'un solvate avant d'obtenir le chloroaluminate. L'analyse de ce dernier (tableau II.7) donne les rapports Cl/Al/M de 4/1/1 correspondant aux chloroaluminates purs aux erreurs d'analyse près. Ce mode opératoire présente d'autant plus d'intérêt qu'il nous a permis d'obtenir NaAlCl₄ sous forme de monocristaux. Les réactions sont analogues à (XI) et (XII).

- . Tableau II.7. -

	Prise initiale en mg	Al x 10 ³		Cl x 10 ³		M x 10 ³		Cl/Al	Bilan pondéral
		Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
Na	647,1	3,37	3,45	13,48	13,35	3,37	3,45	3,88	646
	638	3,32 ₅	3,33	13,20	13,30	3,32 ₅	3,33	4,00	639,2
K	788	3,78	3,75	15,15	15,10	3,78	3,75	4,02 ₅	784,5
	981,6	4,70	4,64	18,85	18,65	4,70	4,64	4,02	970

II.B.4) - Conclusion :

La comparaison des différents tableaux (II.5, 6,7) montre que les chloroaluminates NaAlCl_4 et KAlCl_4 obtenus par ces trois méthodes sont de pureté comparable. Dans les cas présents, nous n'avons pas encore obtenu les solvates à l'état de monocristaux. Par contre, en utilisant SO_2 nous avons pu préparer NaAlCl_4 à l'état monocristallin.

II.B.5.)- Résumé :

Le tableau II.8 montre les résultats obtenus avec les trois chloroaluminates alcalins par les différentes méthodes.

- . Tableau II. 8. -
.....

	LiAlCl_4				NaAlCl_4			
	Solvate	Solvate monocrist.	chloroal.	chlor. monocrist.	Solvate	Solvate monocrist.	chlor.	chlor. monocrist.
Fusion directe	-	-	+	-	-	-	+	-
SOCl_2	+	+	+	-	+	-	+	-
SO_2	+	+	+	-	+	-	+	+

	K AlCl_4			
	Solvate	Solvate monocrist.	chloroal.	chlor. monocrist.
Fusion directe	-	-	+	-
SOCl_2	-	-	+	-
SO_2	+	-	+	-

II. C. - PREPARATION DES CHLOROALUMINATES DES METAUX ALCALINO-TERREUX . -
.....

II.C.1) - Généralités sur les sels alcalino-terreux :

Ont été préparés les chloroaluminates de baryum, strontium et calcium. Ceux-ci correspondent à la formule générale $M'(AlCl_4)_2$ ($M' = Ba, Sr, Ca$).

Les données bibliographiques concernant cette famille de chloroaluminates sont peu nombreuses. Quatre articles, seulement, à notre connaissance, mentionnent l'existence de ces composés (4) , (5), (6), (27). Belt et Scott (27) et Baud (4) et (5) procèdent par fusion directe. Le premier obtient par cette voie chacun des trois sels. Le second n'obtient que le sel de baryum et pour Sr et Ca, les produits de décomposition de formule globale $(M'Cl_2)_3(AlCl_3)_4$. Comme nous nous intéressons présentement aux seuls sels $M'(AlCl_4)_2$, nous avons exclus la préparation par fusion directe à partir du mélange des chlorures. Nous avons dans tous les cas opéré en présence de solvant. Cette façon de procéder avait déjà été retenue par (6) avec $COCl_2$. Elle conduit aux sels $M'(AlCl_4)_2$. Les solvants que nous avons retenus sont ceux déjà utilisés pour les sels alcalins : $SOCl_2$ et SO_2 .

II.C.2) - Préparation dans les solvants $SOCl_2$ et SO_2 :

Le mode opératoire est le même quel que soit M' et le solvant utilisé. Les chlorures sont tous insolubles et les chloroaluminates correspondants, solubles. La conduite de la préparation est décrite en (II.A.2).

Dans tous les cas, la difficulté d'éliminer le solvant indique le passage transitoire par le sel solvaté. Nous n'avons pas cherché dans le présent travail à isoler ces solvates, mais uniquement à préparer $M'(AlCl_4)_2$ pur.

Les sels $Ba(AlCl_4)_2$ et $Ca(AlCl_4)_2$, $Sr(AlCl_4)_2$ obtenus de cette manière sont purs, comme le montrent les résultats des dosages (tableau II.9). Nous ne les avons pas encore obtenu à l'état de monocristaux.

- . Tableau II. 9 . -

Prise initiale en mg	Al x 10 ³		Cl x 10 ³		M ⁺⁺ x 10 ³		Cl/Al	Bilan pondéral	
	théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.			
Ba {	975,2	4,10	4,12	16,40	16,32	2,05	2,00	3,97	965
	594,6	2,50	2,55	10,00	10,02	1,25	1,26	3,96 ₅	596,3
Sr {	992,4	4,65	4,60	18,64	18,65	2,33	2,30	4,05	982,4
	1881,6	8,84	8,82 ₅	35,36	35,60	2,42	4,41	4,02	1890
Ca 1076	5,68	5,63	22,77	22,4	2,85	2,82	3,99	1060	

II. D. - CONCLUSION GENERALE . -

Si la fusion des chlorures permet d'accéder aux chloroaluminates lorsqu'il s'agit de sels alcalins, cette méthode n'est plus possible - sauf exception - dans le cas des alcalinoterreux.

Par contre en utilisant les solvants, SO₂ ou SOCl₂, on aboutit dans tous les cas, aux chloroaluminates purs, en passant par l'intermédiaire d'un solvate (sauf pour KAlCl₄). Cette méthode originale, souple, facile à mettre en oeuvre peut donner aisément des quantités importantes de produit. De plus elle permet souvent d'isoler des monocristaux de solvate et même parfois de chloroaluminate .

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES CHLOROALUMINATES

Nous examinerons successivement dans ce chapitre les différents chloroaluminates préparés.

III. A. - CHLOROALUMINATE DE NITROSYLE . -

Les études ont porté simultanément sur des échantillons provenant des deux méthodes de préparation décrites au chapitre I. Les valeurs trouvées sont en parfait accord • Nous obtenons bien le même produit par chacune des deux méthodes.

III.A.1) - Aspect - Points de fusion :

Le chloroaluminate de nitrosyle se présente sous forme de poudre extrêmement fine, légèrement colorée en jaune. Il est très hygroscopique. Les valeurs du point de fusion de NOAlCl_4 relevées dans la bibliographie sont 108 - 112° pour (9), 109 - 112° pour (28), avec une décomposition du produit, alors que (29) donne la valeur 108 - 110° et un début de décomposition vers 140°C seulement. Houtgraaf par contre trouve la valeur 178-180°,

sans décomposition apparente. Les écarts considérables entre ces différentes mesures nous ont incité à reprendre la détermination du point de fusion. Une première série de mesures a été faite à partir d'un produit préparé en vue de l'étude chimique. L'échantillon avait été introduit sans précautions spéciales dans un capillaire. La valeur moyenne obtenue se situait entre 168° et 172° . Ceci nous a laissé penser que la température de fusion devait être proche de celle indiquée par Houtgraaf et que l'écart de 6 à 10° pouvait être attribué à une légère hydrolyse de notre échantillon au cours des manipulations antérieures. La même hypothèse expliquerait les écarts relevés dans la littérature.

Pour vérifier ces faits, nous avons dans un premier temps, préparé NOAlCl_4 dans un appareil scellé permettant l'introduction directe de l'échantillon dans le capillaire. La température trouvée pour le point de fusion est alors de $174^{\circ} \pm 2^{\circ}$. Nous retiendrons cette valeur comme température de fusion. La fusion est réversible et n'entraîne aucune décomposition du produit.

Nous avons par la suite déterminé l'abaissement du point de fusion en fonction de l'hydrolyse partielle. $\text{NOAlCl}_4^{\text{broyé}}$ en boîte sèche est laissé en contact avec l'humidité de l'air pendant des temps déterminés. Il suffit de deux minutes seulement pour abaisser le point de fusion de 174° à 110°C . Ceci semble vérifier l'hypothèse avancée.

III.A.2) - Comportement thermique :

Nous avons étudié le comportement thermique du produit entre l'ambiante et 1000°C . En régime de chauffe de $150^{\circ}/\text{h}$ et sous courant d'azote sec, le thermogramme (fig.7) présente deux pertes de masses successives. La première nettement plus importante a lieu entre 200° et 400° environ, la seconde entre 430° et 600° . En fin d'essai, nous observons la présence d'un résidu stable.

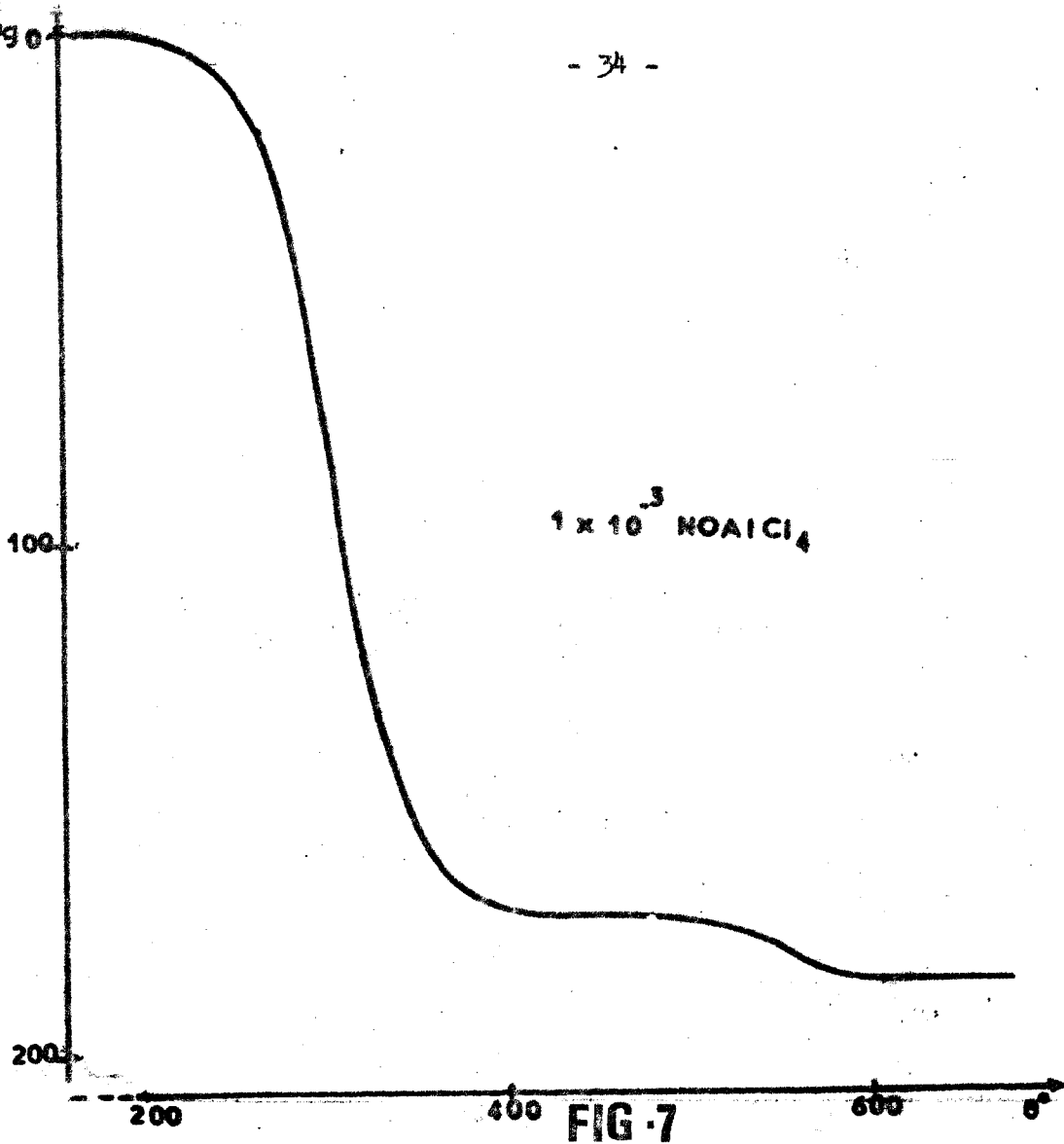


FIG. 7

La sublimation sans décomposition de NOAlCl_4 n'est pas compatible avec le thermogramme obtenu et l'existence d'un résidu. Pour préciser ce fait, nous avons effectué une série d'essais dans l'appareil de la fig.8.

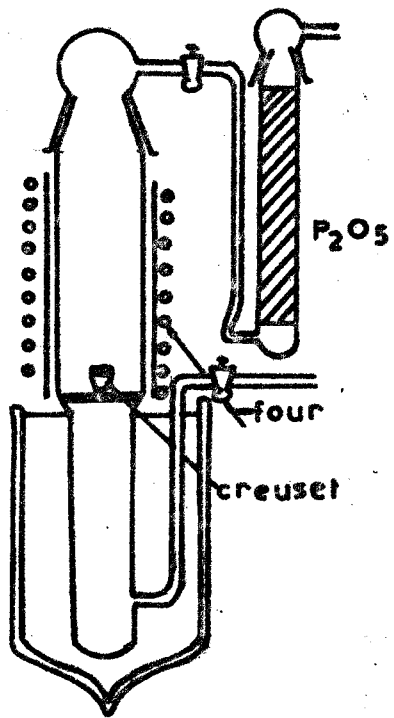


FIG. 8



La distance creuset-paroi froide est la plus petite possible, de façon à diminuer au maximum les risques de recombinaison des "produits de décomposition". Ceux-ci sont condensés à la température de l'azote liquide dès leur sortie du creuset. En plus de NOAlCl_4 sublimé ou reformé par la réaction (I) entre AlCl_3 et NOCl , nous avons pu caractériser par spectroscopie infrarouge la présence de NOCl libre. Ce NOCl ne peut provenir que de la décomposition du produit avec formation de AlCl_3 . Les étapes ultérieures seront étudiées plus tard.

III.A.3) - Etude radiocristallographique :

La caractérisation de NOAlCl_4 par son spectre de diffraction X est d'autant plus intéressante, qu'elle n'a jamais été effectuée à notre connaissance. L'échantillon est introduit en boîte sèche dans des capillaires en verre de Lindemann. Les spectres sont obtenus en utilisant une chambre Debye-Scherrer. Le dépouillement du spectre est effectué au microdensitomètre. Les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités relatives sont reportées dans le tableau III.1.

- . Tableau III. 1 . -
.....

d	I/I ₀	d	I/I ₀
6,97	25	2,60	<10
5,64	55	2,50	85
5,20	25	2,44	<10
5,00	10	2,36	30
4,71	30	2,28	55
4,54	50	2,20	30
4,18	10	2,17	10
3,83	30	2,06	20
3,66	60	1,99	15
3,50	50	1,87	25
3,24	15	1,76	35
3,13	100	1,73	20
3,00	50	1,70	65
2,95	70	1,67	30
2,91	70	1,65	37
2,87	60	1,61	30
2,79	95	1,57	45
2,72	40		

III.A.4) - Etude du spectre Raman :

Cette étude a déjà été réalisée en 1954 par Houtgraaf. Ce dernier signale la présence, sur toute l'étendue du spectre, d'un bruit de fond intense et continu qu'il attribue à la fluorescence. Houtgraaf précise que ce fond continu empêche l'observation et le positionnement exact des raies Raman de faible intensité (ν_3 et ν_4).

L'utilisation d'un spectromètre Raman utilisant une source Laser à Hélium-Néon ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$), plus performant qu'un spectrographe classique a permis l'enregistrement photoélectrique du spectre (fig.9). Celui-ci est totalement exempt de fluorescence. La détermination des fréquences est aisée, même en ce qui concerne les raies faibles. Comparativement à nos valeurs (tableau III.2.), nous avons reporté celles données par Houtgraaf.

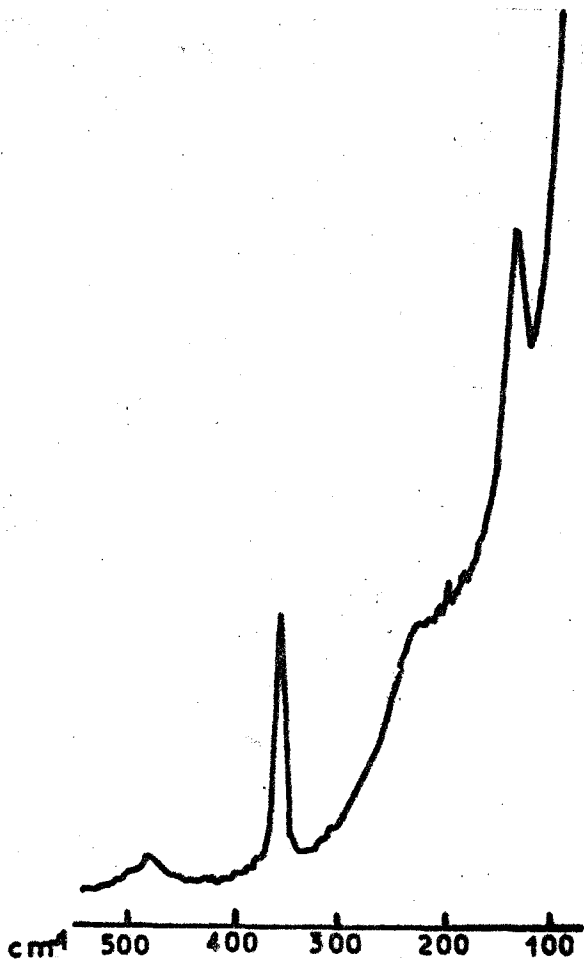


FIG. 9

Elles sont en bon accord, en ce qui concerne les valeurs de ν_2 (132 cm^{-1}) et ν_1 (356 cm^{-1}). Seules ces deux raies ont été nettement observées par Houtgraaf en dehors de la raie très intense à 2236 cm^{-1} et attribuée à NO^+ . Certains de nos spectres font apparaître un épaulement de la fréquence ν_4 (470 cm^{-1}) situé vers 520 cm^{-1} . Enfin, nous observons une large bande d'absorption correspondant à ν_3 , située entre 175 et 235 cm^{-1} , alors que Houtgraaf donne la valeur 167 cm^{-1} . Nous n'avons jamais observé par ailleurs de raie à 549 cm^{-1} .

Houtgraaf, par analogie avec les résultats obtenus à propos du spectre de NaAlCl_4 où il observe 6 fréquences de vibration entre 146 cm^{-1} et 575 cm^{-1} suggère que l'anion AlCl_4^- dans NOAlCl_4 peut être légèrement déformé. Il appartiendrait alors au groupe de symétrie C_{3v} .

La forme des bandes d'absorption de ν_3 et ν_4 que nous observons semble confirmer cette hypothèse. Chaque raie est effectivement dédoublée, surtout en ce qui concerne ν_3 .

- . Tableau III.2. -
.....

NOAlCl ₄ nos valeurs	NOAlCl ₄ Houtgraaf	Attribu ion
132	132	ν_2
{ 175 235	167	ν_3
358	356	ν_1
470-520	460 479	ν_4
	549	
2246	2236	ν_{NO^+}

III.A.5) - Conclusion :

Nos essais de détermination du point de fusion de NOAlCl_4 ont permis d'expliquer les divergences relevées dans la littérature. Nous retiendrons la valeur de 174°C comme température de fusion de NOAlCl_4 .

Le spectre de diffraction X constitue une caractérisation nouvelle de NOAlCl_4 . L'étude du spectre Raman permet d'affiner la position des fréquences de vibration. L'absence de fluorescence constitue un critère de pureté de notre produit. L'observation du profil des bandes ν_3 et ν_4 permet d'envisager une symétrie de l'ion AlCl_4^- différente de la symétrie T_d .

III. B. - CHLOROALUMINATE DE LITHIUM . -
.....

III.B.1) - Aspect et constantes :

Le chloroaluminate de lithium se présente sous forme de poudre blanche, fine et hygroscopique. Nos essais de détermination du point de fusion donnent la valeur de 136° , valeur en accord avec les données bibliographiques.

III.B.2) - Comportement thermique :

L'étude du comportement thermique des chloroaluminates alcalins a été réalisée en détail à propos du sel de sodium (21). Nos essais montrent, pour LiAlCl_4 un comportement analogue : LiAlCl_4 est stable jusque 420° . Au-delà, de cette température, apparaît la distillation accompagnée d'une décomposition partielle suivant la réaction (XVI), réaction inverse de (VIII) confirmée par la présence de LiCl dans le résidu. LiCl a été caractérisé par spectre de R.X. et dosage.



III. B. 3) - Etude radiocristallographique :

Les essais concernant cette partie de notre travail ont fait l'objet d'une publication en 1968 (30). Les valeurs des distances interréticulaires et des intensités relatives y sont données. En juin 1969 nous avons relevé dans les Chemicals Abstracts, la publication d'un travail (Semenenko et Col.) portant sur l'étude radiocristallographique de l'ensemble des chloroaluminates alcalins (31). Le tableau III.3 montre la comparaison des résultats obtenus dans ces deux études pour le spectre de diffraction de LiAlCl_4 . Les valeurs de d et de I/I_0 sont en bon accord.

- . Tableau III. 3. -
.....

Sel de Lithium			
(1)		(2)	
d	I/I_0	d	I/I_0
6,51	< 10		
5,82	50	5,81	22,5
4,88	40	4,89	10
4,76	50	4,73	30
4,60	50	4,63	40
3,91	30	3,91	27,5
3,48 ₄	25		
3,25 ₄	75	3,23	82,5
3,12 ₇	< 10	3,10	7,5
3,00 ₇	60	2,98	65
2,96 ₁	25		
2,89 ₄	100		
2,89 ₅		2,86	90
2,85 ₆	75		
2,83 ₄	75	2,83	100
2,72 ₆	20	2,73	20
2,56 ₇	< 10	2,56	22,5
2,40 ₇	10	2,39	10
2,28 ₂	10	2,30	10
2,29 ₉	25	2,23	22,5
2,19 ₇	35	2,20	20
2,17 ₃	25	2,17	20
2,04 ₂	< 10	2,04	10
		1,88	52,5
		1,81	75
		1,72	35
		1,70	32,5
		1,68	35
		1,60	27,5

(1) Semenenko (2) nos résultats

Semenenko a déterminé la géométrie de la maille à partir du spectre Debye-Scherrer.

Il lui attribue les valeurs des paramètres suivantes : (système monoclinique).

$$a = 6,98 \quad b = 6,41 \quad c = 12,98 \quad \beta = 93^{\circ}7$$

La détermination complète de la structure ne sera possible qu'à partir d'une étude sur monocristaux. Semenenko ne semble pas les avoir obtenus à ce jour.

IIIB.4.) - Conclusion :

Les essais de caractérisation de LiAlCl_4 ont permis de retrouver la température de fusion ainsi que le comportement thermique attendu, par analogie avec celui du sel de sodium.

Nous avons donné pour la première fois le spectre de diffraction X de LiAlCl_4 . Les valeurs des distances interréticulaires que nous avons déterminées sont en parfait accord avec celles publiées ultérieurement par Semenenko.

III. C. - CHLOROALUMINATES DE SODIUM ET POTASSIUM . -

Nos essais de caractérisation des chloroaluminates de sodium et de potassium confirment d'une façon générale les données bibliographiques concernant ces sels mieux connus.

Nous nous bornerons à les résumer dans le tableau III.4.

- . Tableau III. 4. -

Sels :	Point de fusion	Stabilité thermique
Li	136°	420 - 430°
Na	155°	500°
K	257°	500°

Baenziger en 1951 (32) a déterminé la structure complète du sel de sodium. Le cliché obtenu pour ce sel est comparé (tableau IV.5) à celui connu depuis Baenziger. Par contre l'étude du sel de potassium a été entreprise simultanément par nous, par Semenenko (31) et par Chini et Col. (33). Les résultats sont en parfait accord .

III. D. - CHLOROALUMINATES ALCALINO-TERREUX . -
.....

Les températures de fusion et les stabilités thermiques en régime de chauffe de 150°/h sont reportées dans le tableau (III.4'). Les valeurs des distances interréticulaires et des intensités relatives déduites des spectres de diffraction X sont reportées dans le tableau III.6. Nous donnons au tableau III.7, les valeurs trouvées par Belt et Scott (27) pour ces mêmes sels.

La simple comparaison des deux séries de mesures montre que les clichés sont dans tous les cas, totalement différents. Deux explications sont possibles:

- Chaque sel existerait sous deux formes cristallines distinctes, une forme basse température correspondant à nos valeurs et une forme haute température, correspondant aux valeurs de Belt et Scott.
- Les produits obtenus sont différents.

Alors que les résultats de nos analyses indiquent sans aucune ambiguïté la formation de composés de formule globale $M(\text{AlCl}_4)_2$, Belt et Scott ne donnent aucun résultat de dosage et leurs produits de plus, sont obtenus par fusion du mélange des chlorures. Braud (4), (5) précise que dans ces conditions on n'obtient pas le chloroaluminate de calcium, mais les produits de décomposition, de formule globale $4 \text{AlCl}_3, 3 \text{CaCl}_2$.

Les auteurs auraient donc obtenu ce dernier composé. Une étude indépendante de ce travail doit être entreprise de manière à préciser ce point.

- . Tableau III. 4' . -
.....

Sels	Point de fusion	Stabilité thermique
Ba	295°	350°
Sr	325°	350°
Ca	280°	270-275°

- . Tableau III.5. -

K AlCl ₄						Na AlCl ₄			
(1)		(2)		(3)		(1)		(4)	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
				6,95	15	5,23	40	5,30	23
				5,86	40	4,88	25	4,93	23
4,61	40	5,51	d	5,54	20	4,61	30	4,62	6
				5,25	10	3,56	55	3,62	40
		4,65	md	5,10	10	3,11	82,5		
		4,60	md	4,62 ⁵				3,10	100
				4,56 ⁵	15	3,08	100		
4,24	25	4,24	d	4,23	45	2,91	80	2,95	86
3,87	50	3,90	md	3,89	100	2,85	80		
				3,80	25			2,80	57
3,70	57,5	3,72	m	3,72	75	2,78	40		
		3,60	mf			2,52	60	2,51	71
3,55	52,5	3,57	mf	3,58	40	2,46	20	2,47	29
3,46	45	3,46	md	3,46	40	2,28	40	2,30	23
				3,26	10	2,22	17,5	2,22	23
3,25	42,5	3,24	md	3,25	10	2,08	25	2,10	29
3,12	62,5	3,14	f	3,13	100	2,07	20	1,99	11
3,05	37,5	3,07	d	3,07	20	1,86	20	1,87	23
				2,99	20	1,76	40	1,76	34
2,94	100	2,96	f	2,95 ⁷	75	1,64	70	1,64	100
		2,89	m	2,88 ⁷	15	1,61	25	1,57	11
2,85	70	2,86	mf	2,58 ⁸	60	1,51	20	1,52	17
2,77	70	2,78	mf	2,78 ⁸	40	1,47	12,5	1,48	6
		2,75	md			1,42	12,5		
2,66	60	2,67	mf	2,66 ⁸	40	1,40	12,5		
2,55	32,5	2,57	d	2,56 ⁹	15				
		2,54	d						
2,51	95	2,53	md	2,51 ⁸	30				
2,44	27,5	2,40	md						
2,33	42,5								
2,28	32,5	2,29	md						
2,22	37,5	2,23	d						
2,16	27,5								
2,13	25								
2,03	10								
1,97	27,5								

(1) Nos résultats

(2) réf. 33

(3) Semenenko

(4) Baenziger



- . Tableau III.6. -
.....

Sel de Calcium		Sel de Strontium		Sel de Baryum	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
6,19	35	6,97	100	7,34	60
5,72	10	6,20	15	5,62 ⁵	100
4,91	35	4,86	40	5,21 ⁶	55
4,44	10	4,67	20	4,67 ⁵	30
4,00	25	4,50	40	4,18	40
3,10	100	3,60	30	3,95	40
3,03	20	3,48	10	3,75	20
2,83	15	3,28	35	3,71	35
2,72 ⁶	15	3,13	65	3,60 ⁵	25
2,53 ⁷	10	3,04	25	3,45 ⁷	30
2,45 ⁷	40	2,96	40	3,35 ⁷	30
2,34 ⁷	10	2,84	15	3,27 ⁸	35
2,31 ⁷	10	2,75	40	3,16 ⁸	25
2,25 ⁵	20	2,73	30	3,02 ⁵	50
2,17	10	2,67	25	2,96 ⁵	35
2,14	10	2,58	25	2,90	35
2,08	10	2,54	15	2,84 ⁷	20
2,02	10	2,45	25	2,81	40
1,97	10	2,36	15	2,65	80
1,91	10	2,34	15	2,59	75
1,86	10	2,29	20	2,49	40
1,79	10	2,26	20	2,41	40
1,72	10	2,20	40	2,35	25
1,68	10	2,14	15	2,25	30
1,64	10	2,10	10	2,23	35
1,55	10	2,04	10	2,19	20
		1,97	10	1,78	40
		1,93	10	1,75	20
		1,90 ⁵	20		
		1,86 ⁷	10		
		1,79 ⁷	10		
		1,77	10		



- . Tableau III. 7. -

Sel de Calcium		Sel de Strontium		Sel de Baryum	
d	$I/I_0 \times 100$	d	$I/I_0 \times 100$	d	$I/I_0 \times 100$
9,29	1,0	6,30	0,9	7,56	1,0
6,85	0,4	5,83	0,6	5,83	0,6
6,24	0,6	4,97	0,8	5,28	0,6
5,83	0,6	4,04	0,4	4,60	0,8
4,86	0,2	3,79	0,4	3,54	0,1
4,57	0,1	3,60	0,4	3,23	0,1
3,65	0,1	3,39	0,4	2,92	0,4
3,41	0,1	3,15	1,0	2,82	0,4
3,28	0,1	2,92	0,6	2,61	0,2
3,11	0,6	2,79	0,6	2,51	0,2
2,92	0,6	2,60	0,2	2,45	0,2
2,79	0,6	2,54	0,2	2,17	0,4
2,48	0,8	2,46	0,9	2,01	0,1
2,32	0,1	2,31	0,4	1,85	0,1
2,25	0,1	2,27	0,4	1,74	0,1
1,76	0,1	1,91	0,1	1,71	0,2
1,70	0,2	1,79	0,1	1,55	0,1
1,64	0,1	1,76	0,1	1,51	0,1
1,47	0,1	1,71	0,4	1,40	0,1
1,40	0,1	1,56	0,1		
1,11	0,1	1,51	0,1		
1,08	0,1	1,45	0,1		
		1,40	0,2		
		1,26	0,1		
		1,20	0,1		
		1,11	0,1		
		1,08	0,1		



CHAPITRE IV

<p>REACTIONS DE NOAlCl_4 : CHLOROALUMINATES ALCALINS CHLOROAMIDURE D'ALUMINIUM DISULFATOALUMINATE DE NITROSYLE</p>
--

Les rares travaux consacrés à NOAlCl_4 essaient uniquement de mettre en évidence la présence de l'ion NO^+ à partir de mesures physiques. Burg et Campbell (8), puis Asmussen (9) et plus récemment Houtgraaf (10) déduisent des mesures de conductivité et de magnétochimie d'une part, de l'étude Raman d'autre part que le chloroaluminate de nitrosyle est intermédiaire entre un composé moléculaire pur NOAlCl_4 et un composé hétérogène pur $\text{NO}^+ \text{AlCl}_4^-$. Cette dernière forme serait prédominante. Ce résultat est confirmé aussi par Seel (34).

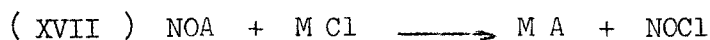
L'absence totale de données sur les caractères chimiques du chloroaluminate de nitrosyle nous a conduit à orienter la suite de ce travail dans cette voie.

Le caractère partiellement ionique laissait prévoir des réactions propres à NO^+ et d'autres caractéristiques de AlCl_4^- . Ceci pouvait donc

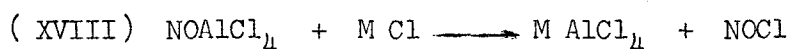
souppçonner la possibilité et de réactions d'échange de cations et-par analogie avec SO_3Cl^- - de substitutions nucléophiles. Ce sont ces prévisions et le souci de relier le chloroaluminate de nitrosyle à des termes connus dérivés des chloroaluminates qui ont fixé le choix des réactifs.

IV. A . - ECHANGE DE CATION - ACTION DES HALOGENURES ALCALINS . -
.....

Des études antérieures (35) (14) ont montré que les sels de nitrosyle donnent avec les chlorures alcalins des réactions d'échange de cation suivant :



Transposée à $NOAlCl_4$, cette réaction devrait s'écrire :



En fait, le chloroaluminate de nitrosyle commence à réagir avec les chlorures de Li, Na et K entre 70° et 100°. La réaction est terminée suivant les cas entre 200° et 380° et la perte de masse correspond exactement à 65,5 mg par mole (fig.10). NOCl est caractérisé sans ambiguïté dans la phase gaz par son spectre infrarouge.

Le résidu ne contient plus d'azote si ce n'est à l'état de traces. Les dosages sont reportés au tableau IV.1. Le rapport Cl/Al/M est très voisin de 4/1/1. Le cliché de diffraction X et le comportement thermique aux températures supérieures sont ceux des chloroaluminates.

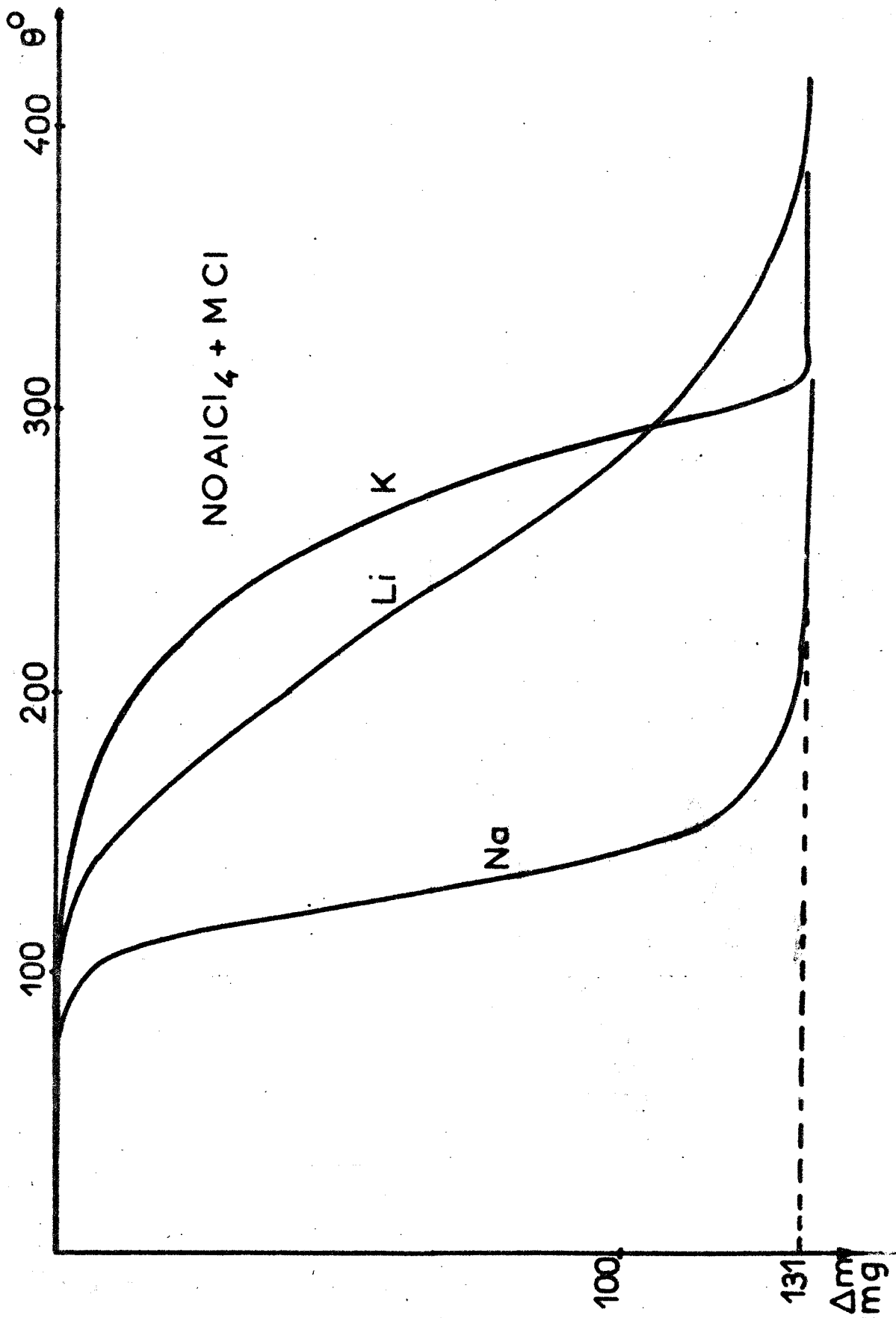


FIG. 10

- . Tableau IV. 1 . -

Sels	Prise initiale en mg	Al x 10 ³	Cl x 10 ³	M x 10 ³	N x 10 ³	Bilan pondéral
Li	176	1,00 ₈	4,05	1,00 ₈	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



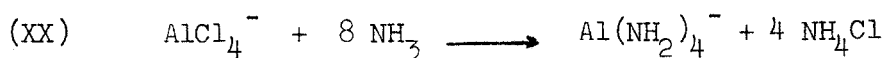
Cette réaction a été vérifiée pour X = Cl, Br, I et M = Li, Na, K. Elle est valable aussi dans le cas où l'halogène est le fluor, mais en raison de l'électronégativité de cet élément la réaction se poursuit par une substitution de Cl par F pour aboutir au tétrafluoroaluminate.

La réaction (XIX) en même temps qu'elle apporte des exemples supplémentaires pour (XVII), apparaît comme une voie d'accès nouvelle aux chloroaluminates alcalins. Elle apporte une confirmation "chimique" des données structurales.

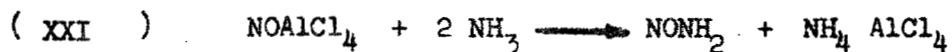
IV. B . - ACTION DE L'AMMONIAC - $\text{AlCl}_2\text{NH}_2, 4 \text{NH}_3$. -

IV.B. 1) - Ammonolyse de NOAlCl_4 :

Rouxel et ses collaborateurs (36) ont récemment synthétisé les amidocaluminates $\text{M Al}(\text{NH}_2)_4$ par action de l'aluminium et du métal alcalin dans l'ammoniac liquide. Nous nous proposons initialement, en faisant réagir NH_3 sur NOAlCl_4 d'atteindre cette famille de composés. Il était en effet logique d'espérer substituer aux atomes de chlore de l'ion AlCl_4^- des groupements NH_2 et d'obtenir :



Lorsque NOAlCl_4 est placé dans une atmosphère d'ammoniac, on observe une déflagration. Ceci suggère la formation de nitrosamide NONH_2 instable, dont la décomposition violente (39) (14) est responsable du phénomène observé. On peut donc admettre que dans un premier temps on a :



Mais, la formation d'eau par décomposition de la nitrosamide ne permet pas d'isoler la réaction ultérieure de type (XX) . C'est pourquoi celle-ci a été étudiée à partir d'un chloroaluminate alcalin.

IV.B. 2.) - Ammonolyse des chloroaluminates alcalins :

Le chloroaluminate (Li, Na, ou K) est introduit en boîte sèche dans un réacteur (fig. 11) comportant une plaque de verre fritté. Un agitateur permet d'homogénéiser le solide et éventuellement de le broyer sans perte de produit.

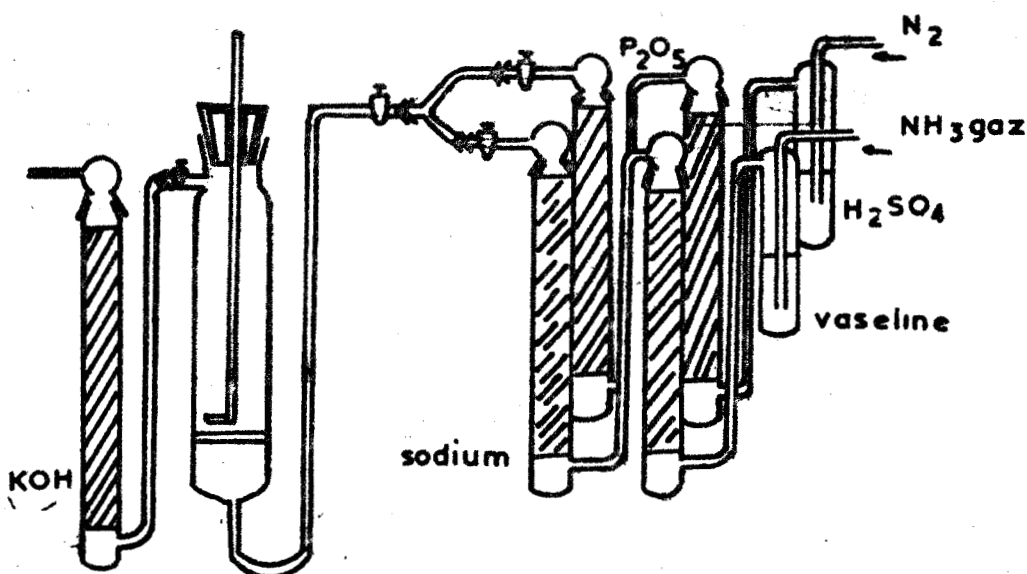


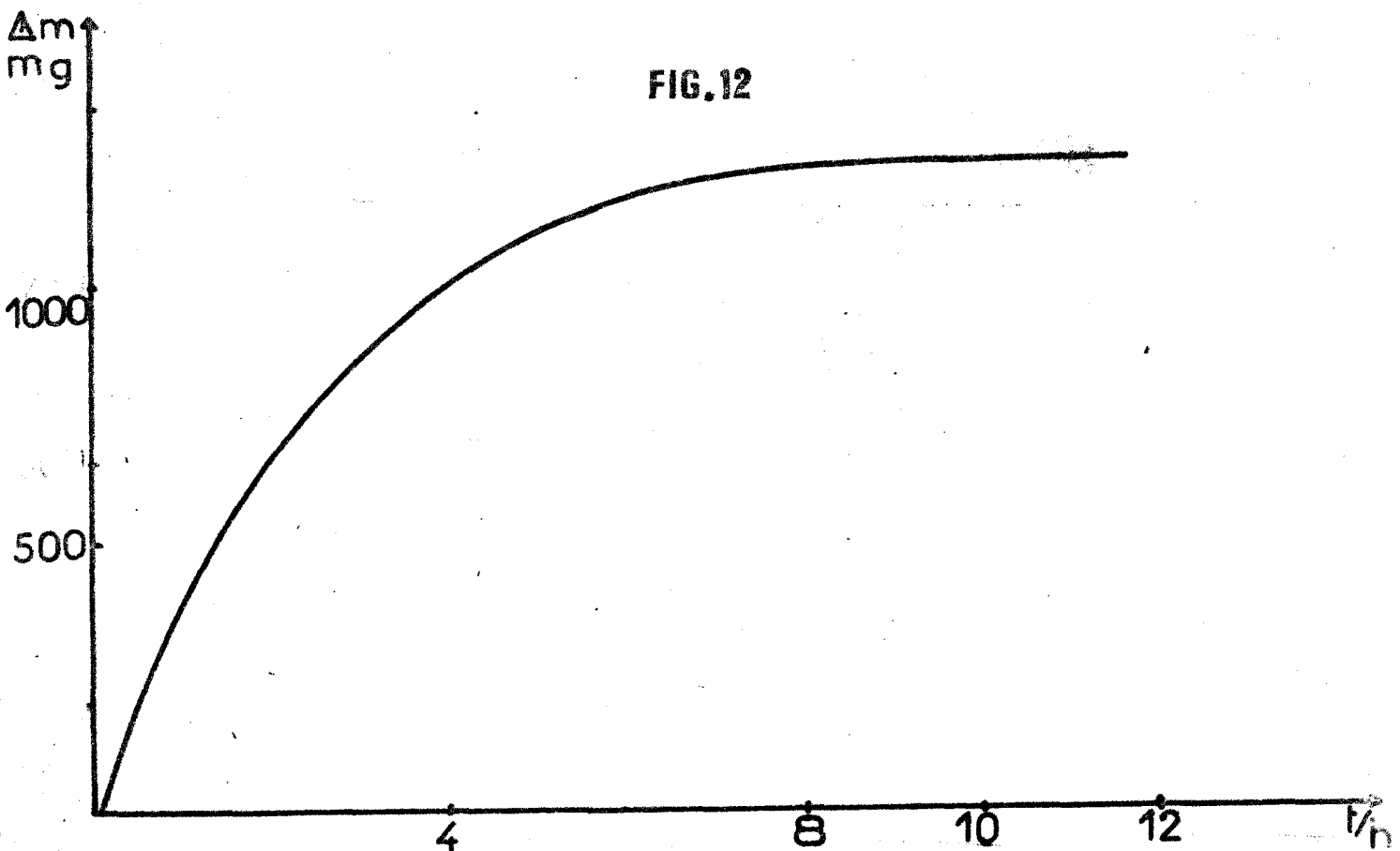
FIG 11

Le 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 sur une balance au 1/10 de mg. Les pesées correspondant à des durées de passage d'ammoniac de une à deux heures environ ont été effectuées en atmosphère d'azote après balayage du réacteur pendant plusieurs heures.

NH_3 gaz séché par passage sur colonnes de sodium est entraîné par de l'azote vecteur. Le rapport des débits $\frac{d \text{NH}_3}{d \text{N}_2}$ est égal à 1. Par spectrométrie infrarouge nous n'avons relevé la présence d'aucune phase volatile autre que NH_3 .

La courbe de la fig.12 montre la fixation à débit constant d'ammoniac pour un échantillon de 2,2295 g de NaAlCl_4 , soit $11,012 \cdot 10^{-3}$ moles. Aucune inflexion n'apparaît. L'augmentation de masse limite à température ambiante est de 1,165 g. Elle correspond à la fixation de $68,60 \cdot 10^{-3}$ moles de NH_3 , soit 6 moles d'ammoniac par mole de chloroaluminate initial. La durée effective de l'ammonolyse est d'une dizaine d'heures.

BUS
LILLE



L'analyse du produit - tableau IV.2 - donne entre les éléments les rapports N/Cl/Al/M voisins de 6/4/1/1. Un atome d'azote pour 6 n'est pas sous forme d'ion ammonium. Nous le dosons après attaque acide .

- . Tableau IV. 2. -
.....

Masse initiale en mg	Al x 10 ³	Cl x 10 ³	N x 10 ³	M x 10 ³	Bilan pondéral
294	1,0	3,90	5,93	1,0	292
294	0,99 ₅	3,96	5,92	0,99	288

Le cliché de diffraction X du solide indique la présence simultanée des chlorures MCl et NH₄Cl comme seules phases cristallisées.

L'exothermicité de la réaction et l'importante augmentation de volume du solide indiquent la formation d'un ammoniacate.

Les observations précédentes et principalement la fixation limite de 6 NH₃ par mole de MAlCl₄, l'existence d'un seul NH₂ et la présence de MCl ne sont en aucune manière compatibles avec le schéma réactionnel (XX).

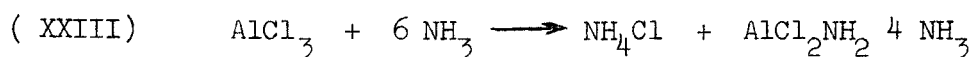
La réaction qui rend compte de la totalité de ces observations peut s'écrire :



Elle fait appel à la formation de AlCl₂NH₂, 4 NH₃, composé récemment signalé par Rouxel (37). En effet, celui-ci par action de NH₃ liquide sur les chloroamidoaluminates MAlCl₂(NH₂)₂, obtient une solution de AlCl₂NH₂, 4 NH₃.

IV.B.2) - Ammonolyse de AlCl_3 :

Pour confirmer l'écriture de la réaction (XXII) et principalement la formation de AlCl_2NH_2 , 4NH_3 , nous avons effectué la réaction à partir du chlorure d'aluminium. Cette façon de procéder simplifie le problème puisqu'on évite la formation de MCl . L'action de NH_3 gaz conduisant à un mélange d'ammoniacates, ce qui est en accord avec les nombreuses données bibliographiques (38), nous avons préféré utiliser l'ammoniac liquide. Un très grand volume d'ammoniac est alors nécessaire pour dissoudre une petite quantité de chlorure. Après filtration et élimination de l'excès de NH_3 , on obtient un résidu blanc volumineux. L'analyse donne entre les éléments les rapports Al/Cl/N voisins de $1/3/6$. Un azote est sous forme de NH_2 comme dans la réaction à partir des chloroaluminates. Le spectre X indique la présence de NH_4Cl seul. A notre avis la réaction ne peut s'écrire que suivant :



Les spectres infrarouge des produits des réactions (XXII) et (XXIII) sont rigoureusement identiques. Comme les chlorures MCl et NH_4Cl sont transparents, cela signifie que la partie amorphe est identique dans les deux cas. Il en est de même pour le comportement thermique ce qui est logique puisque la différence ne réside que dans la présence de MCl dans le premier cas.

IV.C.) - ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE NOAL(SO₄)₂ . -
.....

Si les aluns d'aluminium et de métaux alcalins $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2$ sont bien connus, le sel de nitrosyle correspondant $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ n'a jamais été signalé à notre connaissance. Il semblait possible de l'obtenir par action de l'acide sulfurique sur le chloroaluminate de nitrosyle.

IV. C.1) - Action de NOAlCl_4 avec H_2SO_4 sans solvant :

Le réacteur utilisé est celui de la fig.11. On ajoute H_2SO_4 100 % à NOAlCl_4 déposé sur la plaque poreuse traversée par un courant d'azote sec ascendant. Après plusieurs essais, nous avons retenu les proportions : 3 moles d'acides pour 1 mole de NOAlCl_4 . L'ensemble est maintenu à 50° pendant plusieurs jours, et homogénéisé régulièrement. La phase gaz formée au cours de la réaction est piégée à -110°C . Par spectroscopie infrarouge on y caractérise uniquement HCl . Il n'y a pas de phase liquide résiduelle. Le solide apparaît comme sec.

Il ne contient plus de chlore (tableau IV.3). L'aluminium et l'azote s'y retrouvent intégralement de même que le S^{VI} qui a été introduit. Ce résultat exclut une éventuelle élimination de chlore sous forme SO_2Cl_2 ou NOCl (en effet le spectre I.R. n'en révèle pas). On voit par ailleurs (essais 2 et 3) que le rapport $\text{S}^{\text{VI}}/\text{Al}^{3+}$ ou $\text{S}^{\text{VI}}/\text{N}$ est voisin de 3.

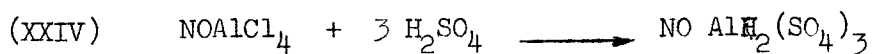
L'interprétation la plus conforme à ce fait expérimental consiste à admettre la formation de $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ soit $\text{NOAlH}_2(\text{SO}_4)_3$, ce qui conduit à un bilan pondéral correct. $\text{NOAlH}_2(\text{SO}_4)_3$ apparaît dans ce cas, comme un sel de $\text{H}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ connu. A l'appui de cette hypothèse, on peut signaler que si le rapport des quantités de réactifs $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NOAlCl}_4$ est < 3 , il reste du chlore dans le résidu. Dans le cas contraire (rapport > 3), le résidu apparaît comme pâteux. L'acide sulfurique imbibe le solide et on le retrouve au dosage (essai n°1).

- . Tableau IV.3 . -

Prise initiale:	Al x 10 ³	Cl x 10 ³	S ^{VI} x 10 ³	N x 10 ³	H ₂ SO ₄	NOAl(SO ₄) ₂	Bilan
en mg							pondéral
883,7	1,025	-	8,43	1,03	6,43	1,03	881
628,4	1,785	-	5,195	1,77	1,81	1,77	626
780,6	2,24	-	6,45	2,20	2,22 ₅	2,20	777

La thermolyse du résidu conduit dans un premier temps entre 170° et 310° à l'élimination d'une mole d'acide sulfurique laissant $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ pur caractérisé par son dosage, son cliché X caractéristique et son comportement thermique reproductibles (IV.D).

Nous pensons donc pouvoir écrire :



Nous consacrons plus loin un paragraphe à ce dernier composé, inconnu avant notre travail.

La réaction de H_2SO_4 sur NOAlCl_4 est une réaction hétérogène. Il nous a semblé intéressant de la faire en milieu homogène c'est-à-dire d'utiliser une solution - Le choix du solvant NOCl nous permettait d'ailleurs, du même coup, d'éviter la séparation préalable de NOAlCl_4 donc sa contamination par l'humidité atmosphérique.

IV.C. 2) - Réaction dans le solvant NOCl :

Nous opérons dans ce cas directement sur des solutions de AlCl_3 dans NOCl . L'appareillage utilisé est celui de la fig.2 avec une ampoule à brome en plus, qui permet l'introduction de l'acide dans le réacteur.

La solution de NOAlCl_4 dans NOCl est portée à une température voisine de -10°C. Un courant d'azote sec ascendant maintient la solution sur la pastille de verre fritté. On introduit H_2SO_4 par petites fractions. Un précipité se forme dès le contact entre la solution et l'acide. Lorsque la totalité de H_2SO_4 a été introduite, on inverse le sens du courant d'azote dans le réacteur. Le solvant passe à travers le disque poreux. On élimine en même temps NOAlCl_4 qui n'a pas réagi comme le montrent l'analyse chimique,

le cliché de diffraction X et la courbe de décomposition thermique du solide obtenu après élimination de NOCl.

Le solide retenu sur la plaque frittée est séché sous pression réduite à température ambiante pendant plusieurs jours. Les dosages (tableau IV.4) montrent qu'il ne contient plus de chlore, si ce n'est à l'état de traces. Le rapport S^{VI}/Al toujours supérieur à 3 et N/Al toujours supérieur à 1, varient légèrement selon les essais.

- . Tableau IV. 4. -
.....

Prise initiale en mg	Al x 10 ³	Cl x 10 ³	S ^{VI} x 10 ³	N x 10 ³	NOAl(SO ₄) ₂	NOHSO ₄	H ₂ SO ₄	Bilan pondéral
1121,5	1,55	0	9,86	3,76	1,55	2,21	4,55	1 113
729	1,078	0	6,40	2,30	1,078	1,22	3,12	725
562,8	0,78 ₅	0	4,87 ₅	1,88	0,785	1,10	2,21	550

Ce solide soumis à la pyrolyse perd du poids entre 100° et 310° et laisse un résidu de NOAl(SO₄)₂ pur.

Par ailleurs, le spectre d'absorption infrarouge que nous n'avons pas exploité à fond pour l'instant, présente néanmoins de façon certaine la raie caractéristique du groupement nitrosyle dans NOHSO₄ soit 2280 cm⁻¹.

Il est donc clair que le précipité est constitué au moins de NOAl(SO₄)₂ ou NOAlH₂(SO₄)₃ et NOHSO₄. Etant donné le résultat du paragraphe précédent l'hypothèse la plus vraisemblable fera appel à NOAlH₂(SO₄)₃ et NOHSO₄. Elle nous explique pourquoi le rapport NO/Al est supérieur à 1, mais elle est insuffisante pour justifier un rapport S/Al >> 6 observé expérimentalement.

Nous pensons donc qu'il reste un excès de H₂SO₄ fixé sur le précipité qui en fait apparaît "mouillé".

La présence de NOHSO_4 ainsi que l'excès de H_2SO_4 sont difficiles à justifier à priori.

En effet nous avons vérifié que dans les conditions opératoires ci-dessus (-10°) la réaction :



peut-être rendue quantitative.

D'autre part on comprend mal pourquoi il reste un excès de H_2SO_4 puisque NOAlCl_4 est en excès.

L'explication globale que nous pouvons donner actuellement repose sur la constatation fondamentale suivante :

Le chlorure de nitrosyle et l'acide sulfurique donnent lieu à une démixion à -10° . Bien qu'aucune réaction ne soit visible on peut penser qu'elle se fait à l'interface et que NOHSO_4 produit se dissout dans H_2SO_4 .

Lorsque ce dernier tombe dans notre solution, il se forme donc en partie $\text{NOAlH}_2(\text{SO}_4)_3$ suivant (XXIV) en partie NOHSO_4 qui reste dissous dans H_2SO_4 . La formation du solide et la non miscibilité de H_2SO_4 et NOCl sont des conditions suffisantes d'inhomogénéité pour justifier le résultat analytique. En comptant Al en $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$, l'azote restant en NOHSO_4 , le soufre résiduel en H_2SO_4 , le $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ déterminé correspond rigoureusement à celui que laisse une thermolyse.

A l'appui encore de nos hypothèses, on peut faire remarquer que notre produit de réaction placé à 40°C dans une atmosphère de NOCl fixe ce gaz et la quantité de NOHSO_4 augmente ce qui peut être considéré comme preuve de la présence d'acide sulfurique.

IV.C.4) - $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$:

L'obtention de $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ pur est possible, en partant du produit de la réaction entre H_2SO_4 et NOAlCl_4 avec ou sans solvant NOCl . Les traitements

thermiques (fig. 13 et 14) à 280°C suffisent pour obtenir $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ pur comme le montrent les résultats du tableau IV. 6.

Remarque : $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ peut-être considéré comme le sulfate mixte d'aluminium et de nitrosyle $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, (\text{NO})_2\text{SO}_4$ c'est-à-dire un alun. Le fait de l'appeler sulfatoaluminate rend compte de son obtention à partir du chloroaluminate NOAlCl_4 .

- . Tableau IV.5. -
.....

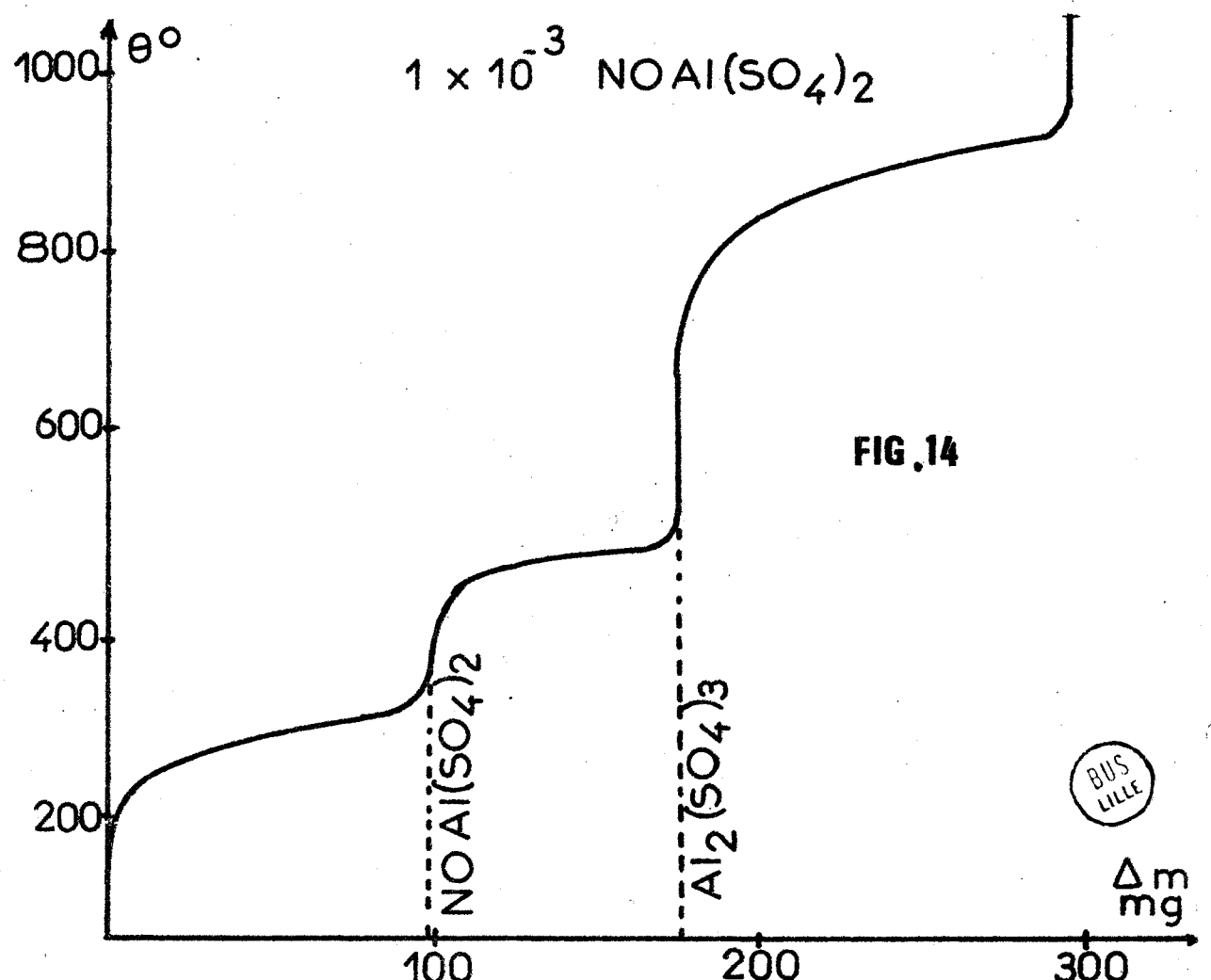
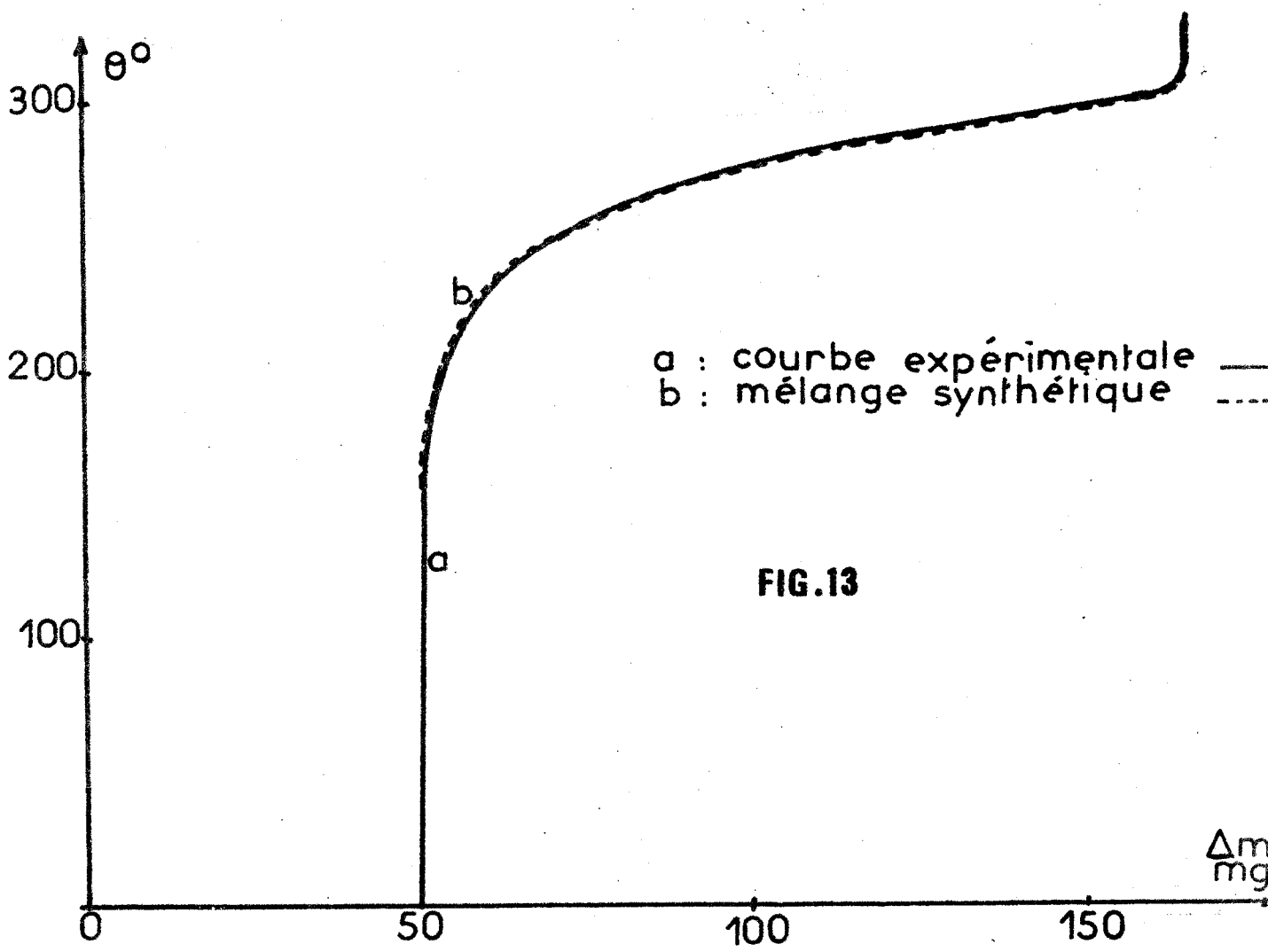
Masse initiale en mg	$\text{Al} \times 10^3$		$\text{N} \times 10^3$		$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$		Cl	S/Al	S/N	Bilan pondéral
	théor.	Trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.				
316,6	1,28	1,29	1,28	1,26	2,56	2,57	0	1,99	2,00	319,3
355,5	1,44	1,45	1,44	1,41	2,88	2,86 ₅	0	1,97	2,03	356
609,3	2,47	2,48	2,47	2,43	4,94	4,93	0	1,98	2,03	603

IV.D. - CARACTERISATION DE $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$. -
.....

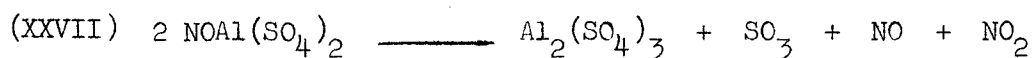
Pour caractériser $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ inconnu jusqu'à présent, nous avons étudié successivement son comportement thermique, son cliché de diffraction X, ainsi que la réaction d'échange de cation avec les chlorures alcalins.

IV.D.1) - Comportement thermique :

En régime dynamique de chauffe avec un programme de 150°/h, $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ est stable jusque 380°C, comme le montre la figure 14. Cette stabilité thermique est intéressante à retenir. En effet, elle est supérieure à celle des sels de nitrosyle en général. La plupart d'entre eux se décomposent à des températures inférieures à 300°C.



Pour des températures comprises entre 380 et 500°C, on observe une perte pondérale de 78 mg/mmmole. Le résidu stable correspond au sulfate d'aluminium. La transformation est complète, ce qui confirme l'analyse chimique, le cliché de diffraction X et le comportement thermique aux températures supérieures à 500°C. Les schémas de décomposition s'écrivent :



suivi au-delà de 500°C de :



IV.D. 2) - Etude radiocristallographique :

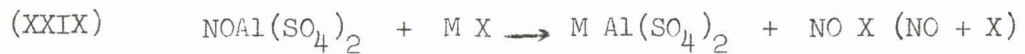
Les spectres ont été réalisés à partir de poudre sur chambre Debye-Scherrer. Le cliché obtenu montre que $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ est bien cristallisé. Le spectre est identique quel que soit le mode d'obtention du produit. Les valeurs de d et de I/I_0 sont reportées au tableau IV.6. Dès à présent ce cliché, en même temps qu'il constitue une caractérisation de $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$, permet de l'identifier dans les mélanges de solides.

- . Tableau IV.6. -
.....

d	I/I ₀	d	I/I ₀
8,09	85	1,98	6
3,99	8	1,82	11
3,64	100	1,62	4
2,88	25	1,54	8
2,71	20	1,51	13
2,52	30	1,44	6
2,27	7	1,36	15
2,03	5	1,33	14

IV.D3) - Réaction avec les chlorures alcalins :

La réaction a lieu dès 200°. La phase gaz NO X, a été caractérisée par spectroscopie I.R. L'analyse du résidu donne au composé la formule $M Al(SO_4)_2$ (M = Li, Na, K). Ces composés ont été identifiés par leur spectre de diffraction X et par leur comportement thermique.



en accord avec le schéma général :



Signalons que (XXIX) réaction d'échange de cation, outre son intérêt comme caractérisation de NO^+ , constitue une voie d'accès aux sulfatoalumina-tes anhydres. Ceux-ci sont habituellement obtenus par déshydratation des sels hydratés $M Al(SO_4)_2 \cdot x H_2O$, c'est-à-dire des aluns.

IV. E. - CONCLUSION . -
.....

La réaction du chloroaluminate de nitrosyle avec les chlorures alcalins tout en constituant une caractérisation chimique des ions NO^+ et $AlCl_4^-$ constitue une technique d'obtention des chloroaluminates alcalins. Cette réaction a été étendue aux halogénures alcalins.

L'ammonolyse des chloroaluminates alcalins et de $AlCl_3$ conduit au même composé $AlCl_2NH_2$, $4 NH_3$, signalé une seule fois et que nous avons caractérisé par spectroscopie infrarouge.

L'action de l'acide sulfurique est d'autant plus intéressante, qu'elle conduit au sulfatoaluminate de nitrosyle $NOAl(SO_4)_2$, composé inconnu à ce jour. Avec NOCl liquide, le produit contient en outre du sulfate acide de nitrosyle,

Une interprétation de la réaction est proposée.

$\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ est caractérisé par son comportement thermique : il est stable jusque 380°C environ et sa décomposition conduit au sulfate d'aluminium. Le cliché de diffraction X est caractéristique du produit. Les valeurs de d et I/I_0 sont données. La présence de l'ion NO^+ est mise en évidence par la réaction de $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ avec les halogénures alcalins.

RESUME ET CONCLUSIONS

Le caractère acide de Lewis de AlCl_3 et SO_3 permettent de soupçonner une analogie de comportement entre l'ion AlCl_4^- et l'ion SO_3Cl^- , qui nous est familier au laboratoire. L'analogie entre leurs structures ne fait que confirmer une telle hypothèse.

Or, il est un fait que, si les chloroaluminates ont, en raison de leur utilisation possible comme solvant, intéressé les physicochimistes, leur comportement chimique est peu connu.

L'objet de notre étude était de combler cette lacune, ou mieux, vu l'étendue du sujet, de commencer à le faire.

Le point de départ a été le chloroaluminate de nitrosyle dont on connaissait en plus du spectre Raman, quelques caractères physiques.

Nous en avons mis au point une synthèse originale et pratique en utilisant SO_2 comme solvant. L'extension de cette méthode à la synthèse du sel de nitryle correspondant nous a conduit à une réaction différente, mais fort intéressante, puisqu'elle conduit par une oxydation de SO_2 à basse température, à un composé de la famille des chlorosulfates.

Comme par action des chlorures métalliques NOAlCl_4 conduit à M AlCl_4 , nous avons étudié plusieurs méthodes de préparation des chloroaluminates métalliques qui nous ont donné des produits très purs. L'utilisation systématique des solvants SOCl_2 et SO_2 s'est avérée très intéressante puisqu'elle permet d'accéder facilement à des quantités importantes de chloroaluminates.

Nous avons synthétisé ainsi Li , Na , $\text{K (AlCl}_4)$, ainsi que Ca , Sr , $\text{Ba (AlCl}_4)_2$. Ces trois derniers n'ont été signalés qu'une fois et leur préparation nécessitait l'utilisation de phosgène. La méthode générale, conduit d'ailleurs dans un premier temps à des solvates aussi bien dans SOCl_2 que dans SO_2 . Ces solvates peuvent être obtenus sous forme de monocristaux grâce à une évaporation contrôlée du solvant.

Tous les chloroaluminates isolés sont cristallisés et nous en avons donné les clichés X. Seul celui du sel de sodium était connu sans ambiguïté quand nous avons abordé ce travail.

Profitant de l'amélioration de la technique Raman et de la qualité des échantillons, nous avons repris l'étude spectroscopique abordée par Houtgraaf pour NOAlCl_4 et montré que la symétrie C_{3v} était plus probable que la symétrie T_d admise jusqu'alors. Les réactions chimiques que nous avons envisagées sont essentiellement celles des chlorures, de l'ammoniac et de l'acide sulfurique. NOAlCl_4 donne avec MCl le chloroaluminate métallique correspondant avec perte de NOCl .

L'ammonolyse donne $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, produits de décomposition de la nitrosamide, qui perturbent la réaction de AlCl_4^- . Celle-ci étudiée avec un sel à cation fixe conduit à un ammoniacate de chloroamidure AlCl_2NH_2 . La substitution s'arrête à ce terme. Il en est de même pour AlCl_3 .

Enfin par action de l'acide sulfurique nous avons obtenu le composé

nouveau $\text{NOAl}(\text{SO}_4)_2$ en passant probablement par l'intermédiaire de $\text{NOAlH}_2(\text{SO}_4)_3$.

Le sulfatoaluminate de nitrosyle a été caractérisé par son spectre X. Nous avons analysé son comportement thermique caractéristique, ainsi que la réaction avec les chlorures alcalins qui conduit aux sulfatoaluminates, trait d'union avec les aluns.

- . REACTIONS CHIMIQUES . -

- (I) $\text{NOCl} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{NOAlCl}_4$
- (II) $2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{NOCl}$
- (III) $\text{AlCl}_3 + \text{NO}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{NO}_2\text{AlCl}_4$
- (IV) $\text{NO}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{Cl}^-$
- (V) $\text{NO}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}^+ + \text{NO}_2^-$
- (VI) $\text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{AlCl}_2^+ + \text{Cl}^-$
- (VII) $2 \text{AlCl}_3 + \text{NO}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{NOAlCl}_4 + \text{AlOCl} + \text{Cl}_2$
- (VIII) $\text{LiCl} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{LiAlCl}_4$
- (IX) $\text{AlCl}_3 + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{AlCl}_4^- \text{SOCl}^+$
- (X) $\text{AlCl}_3 + 2 \text{SOCl}_2 \longrightarrow (\text{AlCl}_4^- \text{SOCl}^+) \text{SOCl}_2$
- (XI) $\text{LiCl} + \text{SOCl}^+ \text{AlCl}_4^- + x \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{LiAlCl}_4, (x + 1) \text{SOCl}_2$
- (XII) $\text{LiAlCl}_4, (x + 1) \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{LiAlCl}_4 + (x + 1) \text{SOCl}_2$
- (XIII) $\text{MCl} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{MAlCl}_4$
- (XIV) $\text{NaCl} + \text{SOCl}^+ \text{AlCl}_4^- + x \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{NaAlCl}_4, (x + 1) \text{SOCl}_2$
- (XV) $\text{NaAlCl}_4, (x + 1) \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{NaAlCl}_4 + (x + 1) \text{SOCl}_2$
- (XVI) $\text{LiAlCl}_4 \longrightarrow \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$
- (XVII) $\text{NO A} + \text{M Cl} \longrightarrow \text{M A} + \text{NOCl}$
- (XVIII) $\text{NOAlCl}_4 + \text{M Cl} \longrightarrow \text{MAlCl}_4 + \text{NOCl}$
- (XIX) $\text{NOAlCl}_4 + \text{M X} \longrightarrow \text{MAlCl}_4 + \text{NO X} (\text{NO} + \text{X})$
- (XX) $\text{AlCl}_4^- + 8 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Al}(\text{NH}_2)_4^- + 4 \text{NH}_4\text{Cl}$
- (XXI) $\text{NOAlCl}_4 + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NO NH}_2 + \text{NH}_4 \text{AlCl}_4$



BIBLIOGRAPHIE

- (1) BUNSEN
Pogg. Ann. 92. 648. (1854).
- (2) B.TREMILLON et G.LETISSE.
J.Electroanal. Chem, 17, 371, (1968).
- (3) G.LETISSE et B.TREMILLON.
J.Electroanal. Chem, 17, 387 (1968).
- (4) E.BAUD.
C.R.Acad.Sc. 133, 869 (1901)
- (5) E.BAUD.
Ann.Chem. et Phys. (8), 1,45 (1904).
- (6) F.O.GERMAN, et TIMPANY.
F.O.GERMAN et D.M.BIROSEL.
J.Phys.Chem.29. 1423 (1925).
J.Phys.Chem.29. 1469. (1925).
- (7) WEBER.
Pogg.Ann. 101.465. (1857).
- (8) BURG et CAMPBELL.
J.Am.Chem.Soc. 70, 1964, (1948).
- (9) ASMUSSEN.
Z.Anorg.&Allgem.Chem. 243, 127 (1939).
- (10) HOUTGRAAF.
Thèse Amsterdam (1954).
- (11) A.CHRETIEN et Y.LONGI.
Bull.Soc.Chem. 11, 104 (1944).
- (12) STEPHEN et KUHN.
U.S. 3. 375. 083.
- (13) VILLE.
Mém. Poudres, 37, 342 (1955).
- (14) M. WARTEL.
Thèse, Lille octobre 1969.
- (15) H.H.BATEY et H.H.SISLER.
J.Am.Chem.Soc. 71, 3207 (1952).

- (16) WEINREICH. Bull.Soc.Chim. 2823, (1963).
- (17) P.T.PARKER. U.S.3. 242. 177.
- (18) J.KENDALL, E.D.CRITTENDEN et H.K.MILLER.
J.Am.Chem.Soc.45, 963 (1923).
- (19) I.WASILEWSKY, I.KACZOROWSKY et M.DYNKIN.
Przemysl.Chem. 18, 608 (1954).
- (20) A.CHRETIEN et E.LOUS. C.R.Acad.Sc. 217, 451 (1963).
- (21) W.FISCHER et A.L.SIMON. Z.Anorg.Alggem.Chem. 306, 1 (1960).
- (22) SPANDAU et BRUNECK. Z.Anorg.Chem. 270, 201 (1952).
- (23) SPANDAU et BRUNECK. Z.Anorg.Chem. 278, 197 (1955).
- (24) HECHT. Z.Anorg.Chem. 254, 44 (1947).
- (25) L.FRIEDMAN et W.P.WEITER. J.Chem.Soc(A), 36 (1967).
- (26) A.I.SHATENSTEIN et M.M.VIKTOROV. Acta.Physicochim.URSS. 7, 883 (1937).
- (27) R.F.BELT et H.SCOTT. Inorg.Chem.3,12, 1785 (1964).
- (28) J.R.PARTINGTON et A.L.WHYNES. J.Chem.Soc.London. 1952 (1948).
- (29) H.RHEINBOLDT et R.WASSERFUHR. Ber. 50. 736 (1927).
- (30) B.VANDORPE et P.BARBIER. C.R.Acad.Sci. 266, série C. p.332(1968).
- (31) SEMENENKO, SUROV, KEDROVA. Zh. Neorg.Khim.(14), 4, 923 (1964).
- (32) N.C. BAENZIGER. Acta. Cryst. 4, 216 (1951).
- (33) P.CHINI, L.GATTO, BARADEL, VACCA. Chim.Ind. 47 (6), 642, (1965).
- (34) F.SEEL. Z.Anorg.Chem. 261, 75 (1950).
- (35) R. DE JAEGER. Thèse 3° Cycle, Lille octobre 1967.
- (36) R.BREC et J.ROUXEL. Bull.Soc.Chim.Fr. 7, 2721 (1968)
- (37) R.BREC et J.ROUXEL. Assemblée Annuelle Soc.Chim.1967.Nantes
- (38) GMELIN'S HANDEBUCH DER ANORGANISCHEN. CHEMIE 8 Aufl.Bd 35 B p.240.(1933)
- (39) SCHWAG et GIESE. Ber. 67. 1109 (1934).

