

50376
1973
137
n° d'ordre: 402

50376
1973
137

THÈSE

PRESENTEE A

L' UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de
DOCTEUR TROISIEME CYCLE
(MENTION CHIMIE STRUCTURALE)

par

GAËTAN MAIRESSE

*

CHLOROALUMINATES ALCALINOTERREUX SYNTHESES — CARACTERISATIONS ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES



Thèse soutenue le 6 Juillet 1973 devant la Commission d'Examen

MM. M. LUCQUIN Président

J. HEUBEL
B. VANDORPE
F. WALLART } Examineurs

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN,
HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE,
WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de Biologie
Maritime et Régionale de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BACCHUS Pierre
BEAUFILS Jean-Pierre
BECART Maurice
BIAYS Pierre
BLOCH Vincent
BONNEMAN Pierre
BONTE Antoine
BOUGHON Pierre
BOURIQUET Robert
CAPET Marcel-Francis
CELET Paul
CONSTANT Eugène
CORSTIN Pierre
DECUYPER Marcel
DEFRETIN René
DELATTRE Charles
DURCHON Maurice
FAURE Robert
FOURET René
GABILLARD Robert
GEHU Jean-Marie
GLACET Charles
GONTIER Gérard
GUILLAUME Jean

Astronomie
Chimie Générale
Physique
Géographie
Psychophysiologie
Chimie et Physico-Chimie Industrielle
Géologie Appliquée
Mathématiques
Biologie Végétale
Institut de Préparation aux Affaires
Géologie
Physique Industrielle-Electronique
Paléobotanique
Mathématiques Générales
Biologie Marine
Géologie Générale
Zoologie Générale et Appliquée
Mécanique
Physique
Radio-Electricité-Electronique
Institut Agricole
Chimie Organique
Mécanique
Biologie Végétale

MM.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
MM.	LOMBARD Jacques	Sociologie
	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
	MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
	POUZET Pierre	Informatique
Me	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
MM.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
	TRIDOT Gabriel	Chimie
	VAILLANT Jean	Mathématiques
	VIDAL Pierre	Automatique
	VIVIER Emile	Biologie Animale
	WERTHEIMER Raymond	Physique
	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

MM.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
	DELHAVE Michel	Chimie
	FLATRES Pierre	Géographie
	LEBRUN André	Electronique
	LINDER Robert	Botanique
	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELLET Jean	Physique
	BILLARD Jean	Physique
	BODARD Marcel	Botanique
	BOILLET Pierre	Physique
	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
	GODMAND Pierre	Chimie Physique
	GRUSON Laurent	Mathématiques
	GUILBAULT Pierre	Biologie
	LACOSTE Louis	Biologie
	LANDAIS Jean	Chimie
	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM.	LOUCHEUX Claude	Chimie
	MÆS Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
MM.	MONTEL Marc	Physique
	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
	PANET Marius	I.E.E.A.
	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

MM.	ADAM Michel	Economie Politique
	ANDRE Charles	Sciences Economiques
	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
	ANTOINE Philippe	Mathématiques
	AUBIN Thierry	Mathématiques
	BART André	Biologie
	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
	BOTILLY Bénéoni	Biologie
	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
	BOSCQ Denis	Mathématiques
	BRIDoux Michel	Chimie
	BRUELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
	CAPURON Alfred	Biologie Animale
	CARREZ Christian	I.E.E.A.
	CORDONNIER Vincent	Informatique
	CORTOIS Jean	Physique
	COULON Jean	I.E.E.A.
	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
	DELAUNAV Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
	DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
	DERTEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
	DOUHKAN Jean-Claude	Physique
	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
	DYMENT Arthur	Mathématiques
	ESCATIG Bertrand	Physique
Mme	EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
MM.	FONTAINE Jacques André	Génie Electrique
	FONTAINE Jacques Marie	I.U.T. Lille
	FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
	FRÉLICH Daniel	Sciences Appliquées
	GAMBLIN André	Géographie
	GOBLÔT Rémi	Mathématiques
	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
	HERMAN Maurice	Physique
	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
MM.	KREMBEL Jean	Chimie
	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
	LAURENT François	Automatique
	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
MM.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
	LERÔY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
	LERÔY Yves	Electronique

MM. LHENAFF René	Géographie
LOCQUENEUX Robert	Physique
LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
MM. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
MESSELYN Jean	Physique
MIGEONG Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
PARSY Fernand	Mathématiques
PECQUE Marcel	Chimie
PERROT Pierre	Chimie
PERTUZON Emile	Biologie
PONSOLLE Louis	Chimie
POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
RACZY Ladislas	Physique
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
MM. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
ROY Jean-Claude	Biologie
SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
SEGUIER Guy	Electronique
SIMON Michel	Psychologie
SLIWA Henri	Chimie
SMET Pierre	Physique
SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologie
MM. THERY Pierre	Calais
TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
VANDORPE Bernard	Chimie Physique
VILETTE Michel	Génie Mécanique
WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MES PARENTS

TEMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE.

A MA FEMME ET A MON FILS

TEMOIGNAGE D'AFFECTION.

A MON MAITRE
MONSIEUR JOSEPH HEUBEL
PROFESSEUR A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

HOMMAGE DE MA PROFONDE GRATITUDE

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

Qu'il me soit permis de le remercier pour la bienveillante confiance qu'il m'a toujours manifestée, les encouragements et les précieux conseils dont il m'a fait bénéficier et qui m'ont permis de surmonter les difficultés rencontrées.

Monsieur le Professeur LUCQUIN a bien voulu accepter la présidence du jury. Je suis sensible à l'honneur qu'il me fait en jugeant ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur VANDORPE qui a accepté d'examiner ce travail et à Monsieur WALLART, Docteur ès Sciences, pour l'intérêt qu'il a porté à nos recherches par spectroscopie Raman.

Que mes Camarades de Laboratoire., Personnel Technique et Chercheurs et plus particulièrement Messieurs P. BARBIER et J.P. WIGNACOURT, veuillent bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour leur esprit de collaboration.

Je sais gré à Mademoiselle F. LHOVEZ d'avoir mené avec soin l'impression de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	1
<u>Chapitre I. Synthèse des chloroaluminates et chlorogallates alcalinoterreux.</u>	
I. Préparation par fusion.....	5
II. Préparation en solutions	6
A. Synthèse dans $SOCl_2$	7
B. Synthèse dans SO_2	9
<u>Chapitre II. Caractérisation des chloroaluminates alcalino-terreux.....</u>	13
I. Stabilité thermique	
A. Chloroaluminates.....	14
B. Solvates.....	17
II. Caractérisation radiocristallographique.	
A. Chloroaluminates.....	18
B. Solvates.....	19
III. Spectroscopie Raman.	
A. Chloroaluminates alcalinoterreux.....	20
B. Chloroaluminates solvatés.....	22
<u>Chapitre III. Caractères chimiques.</u>	
I. Préparation de chlorosulfates alcalinoterreux.	
A. $CaCl_2 + HSO_3Cl$	27
B. $SrCl_2 + HSO_3Cl$	29
C. $BaCl_2 + HSO_3Cl$	30
II. Caractérisation des chlorosulfates alcalinoterreux.	
A. Clichés de diffraction X.....	32
B. Spectroscopie infrarouge.....	32
C. Décomposition thermique	
1) Chlorosulfate de calcium.....	33
2) Chlorosulfate de strontium.....	33
3) Chlorosulfate de baryum.....	34
4) Généralisation.....	36
III. Chlorosulfates mixtes d'aluminium et de métaux alcalino-terreux.	
A. Préparation à partir de HSO_3Cl	38
B. Préparation à partir de SO_3	39
C. Caractérisation.....	39
IV. Réaction des chloroaluminates alcalinoterreux avec l'ammoniac.....	42
V. Tétrahalogénoaluminates mixtes.....	47
Résumé et Conclusions.....	50
Annexe - Méthodes de purification et d'analyse - Techniques utilisées.	

- . INTRODUCTION . -

Si la littérature concernant les chloroaluminates alcalins $MAICl_4$ est assez abondante, elle est par contre beaucoup plus discrète lorsqu'il s'agit des sels d'autres cations.

Il semble que ce soit BAUD qui en 1904 ait signalé pour la première fois l'existence de composés d'addition entre $AlCl_3$ et les chlorures alcalinoterreux¹. Il les obtient par fusion des chlorures et élimination de l'excès de $AlCl_3$ par sublimation. Par mesure de la chaleur de dissolution dans l'eau, il met alors en évidence les sels doubles : $4 AlCl_3, 3 CaCl_2$; $4 AlCl_3, 3 SrCl_2$; $4 AlCl_3, 3 BaCl_2$; $4 AlCl_3, 2 BaCl_2$, dont aucun n'a jamais été confirmé à l'exception du dernier.

En 1923 KENDALL et Coll.² étudiant par analyse thermique le binaire $AlCl_3 + BaCl_2$ pensent y avoir identifié $2 AlCl_3, BaCl_2$, mais - prudemment - ajoutent un point d'interrogation. C'est en 1925, que paraît le premier travail approfondi sur la question, GERMANN et Coll.^{3 4} utilisent le phosphore comme milieu réactionnel. Les chlorures alcalinoterreux y étant insolubles, contrairement aux chloroaluminates et à $AlCl_3$ les auteurs ajoutent MCl_2 à une solution de $AlCl_3$ et après décantation et séparation du solide restant, évaporent le solvant. Ils mettent ainsi en évidence $CaAl_2Cl_8$, $SrAl_2Cl_8$ et $BaAl_2Cl_8$ en même temps que plusieurs solvates. Ces sels sont considérés comme résultant de la neutralisation de $2 AlCl_3, COCl_2$ formulé comme acide phosphénoaluminique $COAl_2Cl_8$ par des bases chlorures.

Il faut ensuite attendre 1964, où BELT et SCOTT⁵ procédant par fusion avec une vingtaine de mélanges $AlCl_3$ + chlorures divalents, essayent de caractériser les composés formés par leur cliché X de poudre en éliminant des diagrammes les raies des composants. Si la formation de composés leur paraît certaine dans le cas des alcalinoterreux, aucune précision ne vient étayer cette conclusion laconique.

Puis en 1968 paraît un travail de portée plus générale sur les complexes de tétrachlorométallates avec l'acétonitrile. REEDIJK et GROENEVELD⁶ utilisant une technique préparative analogue à celle de GERMANN isolent toute une série de chloroaluminates et de chlorogallates alcalinoterreux solvatés, sans préciser s'il est possible de passer aux sels non solvatés.

En ce qui concerne les chlorogallates alcalinoterreux, deux mémoires seulement^{7 8} en dehors du travail de REEDIJK, signalent l'existence de ces sels dans les binaires $GaCl_3 - MCl_2$.

De cet aperçu bibliographique, aux références somme toute assez peu nombreuses, il ressort essentiellement que les chloroaluminates et chlorogallates alcalinoterreux ne constituent jamais le but principal des travaux. Ils servent plutôt à illustrer une méthode de synthèse¹, l'utilisation de l'analyse thermique², une théorie sur les acides et les bases^{3 4} des essais d'identification par spectres de poudres en diffraction X⁵, ou une étude générale de complexes⁶.

Il nous semblait donc qu'une étude physicochimique et surtout chimique ponctuelle faisait défaut.

Notre but était donc :

- 1) De mettre au point une méthode simple, commode et sans danger de synthèse. Nous l'examinons dans le premier chapitre.
- 2) De déterminer quelques propriétés caractéristiques pour chacun des composés obtenus: stabilité et décomposition thermique, clichés X et spectres

de vibration - Le chapitre 2 expose les résultats obtenus.

3) D'étudier un certain nombre de caractères chimiques. Ils font l'objet du 3ème chapitre.

Nous avons été guidés, dans le choix des premières investigations par le fait que chloroaluminates et chlorogallates sont solubles dans SO_2 et $SOCl_2$, solvants utilisés lors de la préparation, et que HSO_3Cl s'y dissolvait aussi.

Nous étions donc tout naturellement conduits à étudier en premier lieu la synthèse des chlorosulfates mixtes d'aluminium et de métaux alcalinoterreux d'autant plus que le plan de travail de l'équipe prévoyait les mêmes synthèses avec les sels alcalins correspondants²⁹.

Pour caractériser ces chlorosulfates mixtes une bonne connaissance des chlorosulfates alcalinoterreux était nécessaire.

Nous pensions trouver les éléments correspondants dans le travail de CIRUNA et ROBINSON⁹ qui est le seul à notre connaissance à traiter ce sujet. Malheureusement la synthèse que préconisent ces auteurs conduit dans le cas de Sr et Ba à la formation de solvates, ce qui semble leur avoir totalement échappé. Il nous a donc fallu reprendre leur travail.

Nous en avons tiré une conclusion générale sur la décomposition des chlorosulfates puis, en nous basant sur cette nouvelle référence, nous avons caractérisé et étudié les chlorosulfates mixtes d'aluminium et de métal alcalinoterreux.

Nous nous sommes intéressés ensuite à l'ammonolyse des chloroaluminates.

Cette réaction très exothermique, donne des résultats différents suivant que l'on opère avec un gaz dilué et en refroidissant ou au voisinage de $100^\circ C$.

Enfin, la substitution de Cl s'étant avérée facile, nous nous sommes intéressés aux possibilités d'échanges d'halogènes. Pour nous trouver dans les meilleures conditions nous avons opéré sur des solutions, ce qui explique le choix

de KBr. Dans ce cas les espèces $[Al Cl_{4-x} Br_x]^-$ apparaissent simultanément, ce qui montre que l'échange est très facile et rapide conduisant à des équilibres.

Enfin l'ensemble des résultats - qui constituent une première étape de l'étude des chloroaluminates alcalinoterreux - est résumé dans la dernière partie de ce mémoire.

Afin de faciliter la lecture de l'exposé, nous avons rassemblé en annexe, en fin de mémoire, les méthodes de purification et d'analyse et les données techniques relatives aux appareillages utilisés.

Chapitre I

- . SYNTHÈSE DES CHLOROALUMINATES ET CHLOROGALLATES ALCALINOTERREUX . -

I. - PRÉPARATION PAR FUSION . -

Elle est classique et consiste à fondre en tube scellé sous vide un mélange stœchiométrique soit 2 AlCl_3 pour 1 MCl_2 .

Elle conduit dans tous les cas à un produit analytiquement pur, dont le cliché X ne révèle aucune raie des chlorures de départ et dont le thermogramme reproductible est le même que pour le chloroaluminate préparé à basse température.

Elle présente cependant deux inconvénients :

- *Le chloroaluminate formé est toujours gris plus ou moins foncé et laisse après hydrolyse, un résidu insoluble dont la masse est d'ailleurs très faible, de l'ordre de l'erreur de pesée.*
- *La méthode nécessite une pesée très exacte ce qui comporte de sérieuses difficultés si l'un des sels est très hygroscopique.*

Les dosages reportés dans le tableau (I-1) montrent que malgré ces inconvénients le résultat est très acceptable.

TABLEAU I-1

Prise initiale rapportée à mg:	Al x 10 ³ moles		Cl x 10 ³ moles		M ^{II} x 10 ³ moles		Cl/Al	Bilan pondéral mg
	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.		
Ca 378	2	2,02	8	7,96	1	0,98 ₅	3,94	376
Sr 425,6	2	2,02	8	8,1	1	1,03	4,01	434
Ba 475,3	2	2,02	8	8,09	1	0,99	4,01	477

Il est cependant bien plus avantageux de faire la synthèse en solution.

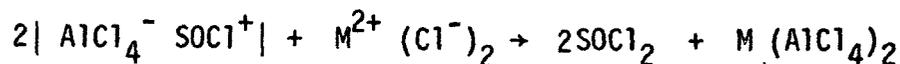
II. - PREPARATION EN SOLUTIONS . -

Pour des raisons diverses GERMANN^{3 4} et REEDIJK⁶ ont utilisé des solvants : l'un COCl₂, l'autre CH₃CN. Nous avons conservé le principe de la méthode, mais en éliminant de notre choix le premier, parce que dangereux à manipuler, le deuxième parce que difficile à obtenir anhydre et de plus impropre à réaliser la réaction entre AlCl₃ et BaCl₂⁶.

Nous avons utilisé d'abord le chlorure de thionyle excellent solvant de AlCl₃ et GaCl₃¹⁰ qui y apparaissent comme chloroacides :



L'action d'une chlorobase y revient donc simplement à une neutralisation :



De plus ce solvant est nécessairement anhydre, puisque par réaction avec l'eau il donne SO₂ et HCl. Cette qualité est précieuse dans le cas des chlorures IIIB particulièrement hygroscopiques.

Enfin sa température d'ébullition (76°C) permet de l'évaporer facilement et la méthode de purification de FRIEDMANN et WETTER¹¹ par le triphénylphosphite, de l'obtenir spectroscopiquement pur.

A) Synthèse dans SOCl_2 :

On introduit dans le réacteur (Fig1), muni d'une plaque de verre fritté, le chlorure divalent, insoluble dans SOCl_2 , en excès par rapport à la quantité théorique. On ajoute ensuite progressivement la solution de trichlorure MCl_3 dans SOCl_2 préparée à l'abri de l'humidité. L'ensemble est maintenu sur la plaque par une légère surpression d'azote sec et l'appareillage est protégé de l'humidité atmosphérique en amont et en aval par des colonnes garnies d'anhydride phosphorique. Une agitation magnétique facilite le contact des réactifs.

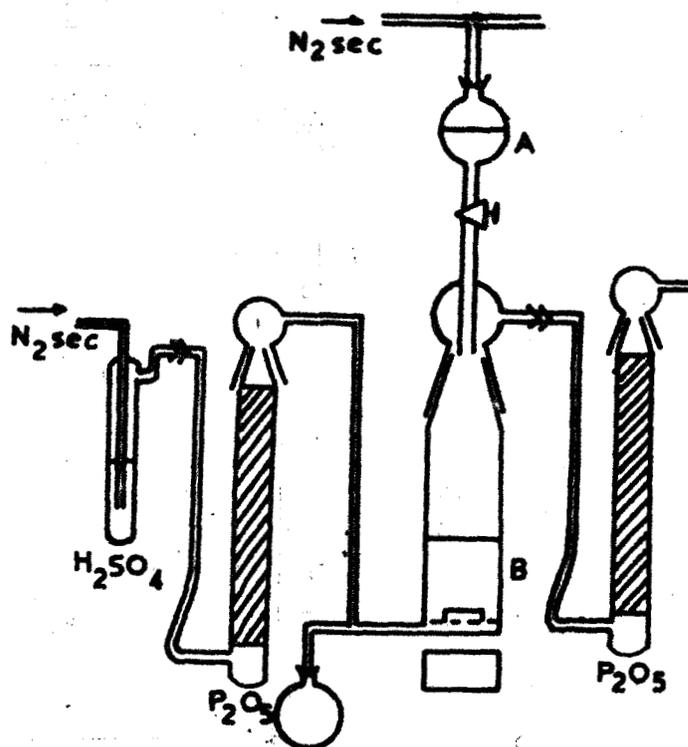


FIG1

Dès la mise en contact de la solution de trichlorure et du chlorure alcalinoterreux, on observe un effet exothermique accompagnant la dissolution progressive du chlorure divalent. Au bout d'une heure environ de contact la phase liquide est séparée de l'excès de chlorure par filtration. Le

chlorure de thionyle est alors éliminé d'abord sous pression réduite à température ambiante. Pour obtenir les chloroaluminates purs il est indispensable de chauffer le résidu sous pression réduite à 100°C pendant plusieurs heures, en interrompant l'essai de temps en temps pour briser la croûte cristalline qui se forme.

Les dosages sont reportés dans le tableau (I-2).

TABLEAU I -2

Prise initiale rapportée à mg	Al x 10 ³ moles		Cl x 10 ³ moles		M ^{II} x 10 ³ moles		Cl/Al	Bilan pondéral en mg
	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.		
Ca 378	2	1,98	8	7,92	1	0,98 ₅	4,0	374
		2		8		1,01		
Sr 425,6	2	2	8	8,01	1	0,99 ₅	4,01	425
		1,99		8,0		0,99		
Ba 475,3	2	1,99	8	7,95	1	1	3,99	472
		2,02		7,97		0,99		

Les rapports Cl/Al voisins de 4, Cl/M voisins de 8 et Al/M voisins de 2, ainsi que les bilans sont en excellent accord avec la formulation M_{II}(AlCl₄)₂.

S'il est nécessaire de chauffer vers 100°C, c'est qu'il se forme des solvates comme c'est le cas aussi pour COCl₂^{3 4} et CH₃CN⁶. L'existence de solvates a été confirmée pour les chloroaluminates de Ba, Sr et Ca. Leur séparation s'est avérée délicate par suite de l'extrême solubilité des chloroaluminates dans SOCl₂.

En évaporant le chlorure de thionyle sous une pression de 10⁻¹ mmHg à température ambiante, le liquide restant devient de plus en plus visqueux.

Le solvate ne cristallise qu'après un temps très long dépassant fréquemment les 15 jours. Il correspond respectivement aux formulations : $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2, 2 \text{SOCl}_2$; $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2, 1 \text{SOCl}_2$; $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2, 2 \text{SOCl}_2$.*

Le tableau I-3 donne les résultats analytiques correspondants .

TABLEAU I-3

Prise d'essai rapportée à mg :		$\text{Al} \times 10^3$ moles		$\text{Cl} \times 10^3$ moles		$\text{M}^{\text{II}} \times 10^3$ moles		Cl/M ^{II}	Al/M ^{II}
		théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.		
Ba	713,3	2	2,02	12	11,9	1	1	11,9	2,02
Sr	544,6	2	2,02	10	10,2	1	0,98	10,4	2,05
Ca	616	2	2,01	12	12,08	1	0,97	12,45	2,07

En raison de la formation des solvates, l'élimination du solvant est longue.

Nous avons pensé qu'il serait possible de minimiser cet inconvénient en utilisant un solvant dont le point d'ébullition serait nettement inférieur à celui de SOCl_2 : SO_2 .

2) Synthèse dans SO_2 :

L'anhydride sulfureux a l'avantage d'être un excellent solvant des chlorures IIIB. Il avait déjà été employé avec succès pour la synthèse des chloroaluminates alcalins et de nitrosyle¹².

* Ces résultats sont ceux obtenus au cours de nos essais. Ils n'excluent pas l'existence d'autres solvates dans les systèmes $\text{M}_{\text{II}}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{SOCl}_2$.

Comme pour SOCl_2 , les chlorures alcalinoterreux y sont insolubles. On se trouve donc dans les mêmes conditions que précédemment, mais le solvant qui bout à 85°C plus bas est plus facile à éliminer. D'autre part les données que nous avons sur LiAlCl_4 ¹³ montraient que le solvate formé avec SO_2 était bien moins stable que celui obtenu avec SOCl_2 .

Nous utilisons le même appareillage que précédemment, complété par une jaquette et un réfrigérant à reflux alimentés en série par un cryostat.

Le mélange de chlorures contenant un excès de sel alinoterreux est préparé en boîte sèche et déposé sur la plaque frittée. Puis on y condense SO_2 .

Une agitation magnétique facilite le brassage des réactifs dans le solvant. Le chlorure d'aluminium se dissout très rapidement et sa solution réagit sur la suspension de chlorure alcalinoterreux. Celui-ci disparaît alors progressivement. Lorsque la réaction est terminée, on filtre par gravité. En déconnectant le réfrigérant du cryostat, on élimine le solvant du filtrat. On obtient alors une solution visqueuse sursaturée qui cristallise par légère dépression ou balayage d'azote sec. Les sels obtenus sont parfaitement blancs et cristallisés et non solvatés à température ambiante. En conduisant l'opération lentement on obtient directement des monocristaux. Le tableau I-4 donne quelques exemples de dosage.

TABLEAU I-4

Prise d'essai rapportée à mg	$\text{Al} \times 10^3$ moles		$\text{Cl} \times 10^3$ moles		$\text{M}^{\text{II}} \times 10^3$ moles		Cl/Al	Bilan pondéral mg
	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.		
Ca 378	2	1,99 2,02	8	7,86 8,12	1	0,985 1,03	3,95 4,02	371 377
Sr 425,6	2	2,01 2	8	8,05 7,95	1	0,985 0,99	4 3,98	423 422
Ba 475,3	2	2,04 1,99	8	7,95 8,02	1	0,97 1	3,90 4,03	473 475

Disposant de deux solvants courants faciles à purifier, nous avons cherché à généraliser la préparation à l'ensemble des chloroaluminates et chlorogallates alcalins et alcalinoterreux. Le résultat a été positif, sauf en ce qui concerne le chlorogallate de potassium que l'on ne peut préparer dans SOCl_2 . Par ailleurs, le chloroaluminate de potassium étant insoluble dans SOCl_2 , le mélange initial doit contenir un excès de AlCl_3 . Comme le montrent les résultats analytiques du tableau I-5, on a une excellente concordance entre valeurs théoriques et valeurs trouvées.

TABLEAU I-5

Solvant	Composés	Prise d'essai rapportée à mg	Cl		M^{III}		$M^{(I \text{ ou } II)}$		Bilan pondéral mg	
			$\times 10^3$ moles théor.	$\times 10^3$ moles trouv.	$\times 10^3$ moles théor.	$\times 10^3$ moles trouv.	$\times 10^3$ moles théor.	$\times 10^3$ moles trouv.		
SOCl_2	AlCl_4^-	Li^+	175,9	4	3,98	1	1,005	1	0,996	173
		Na^+	192	4	4	1	1	1	0,99	192
		K^+	208	4	4	1	0,99	1	1	206
	GaCl_4^-	Li^+	218,6	4	3,98	1	0,99	1	0,995	216
		Na^+	234,7	4	3,98	1	0,995	1	0,99	234
		K^+	pas de réaction							
	$(\text{GaCl}_4^-)_2$	Ca^{++}	463,4	8	8	2	2,02	1	0,995	463
		Sr^{++}	511,0	8	7,8	2	1,98	1	1	506
		Ba^{++}	560,7	8	8	2	2	1	1	561
	SO_2	GaCl_4^-	Li^+	218,6	4	3,96	1	0,995	1	0,995
Na^+			234,7	4	1	1	1	1	1	235
K^+			250,7	4	4	1	1	1	0,995	250
$(\text{GaCl}_4^-)_2$		Ca^{++}	463,4	8	8	2	1,99	1	1	463
		Sr^{++}	511,0	8	8,02	2	2	1	1	511
		Ba^{++}	560,7	8	7,97	2	1,99	1	1	559

La solubilité élevée de AlCl_3 , GaCl_3 et des chlorométallates dans SOCl_2 et SO_2 (sauf dans le cas du sel de potassium mentionné ci-dessus), permet de préparer des quantités importantes de sels avec peu de solvant (de l'ordre de 20 g dans 20 ml). L'anhydride sulfureux apparaît plus indiqué lorsque l'on veut isoler le sel non solvaté, mais les deux solvants permettent d'entreprendre l'étude chimique de cette famille directement en solution. Dans ce cas il suffit de dissoudre dans le solvant le mélange stoechiométrique des chlorures. Cette simplification est d'autant plus intéressante que ces sels, en particulier les chlorogallates sont extrêmement hygroscopiques. Le choix du solvant est alors guidé par le type de réaction chimique que l'on désire réaliser comme nous le verrons dans la suite de ce travail.

Chapitre II

- . CARACTERISATION DES CHLOROALUMINATES ALCALINOTERREUX . -

Cette famille de sels n'ayant jamais fait l'objet d'une étude systématique, il nous a semblé intéressant de combler cette lacune et de comparer chaque fois que c'était possible, les résultats avec ceux concernant les sels alcalins un peu mieux connus.

Nous examinons ici successivement le comportement thermique, les clichés X de poudres et le spectre de diffusion Raman.

A. - STABILITE THERMIQUE . -

1. Chloroaluminates :

Soumis à la thermolyse en régime dynamique (150°C/h) sous courant d'azote sec, les chloroaluminates de Ca, Sr et Ba semblent se comporter chacun de façon particulière.

Pour le sel de Ca (Fig. II₁) on observe une perte unique d'environ 250 mg par millimole qui débute vers 280°C et se termine vers 450°C.

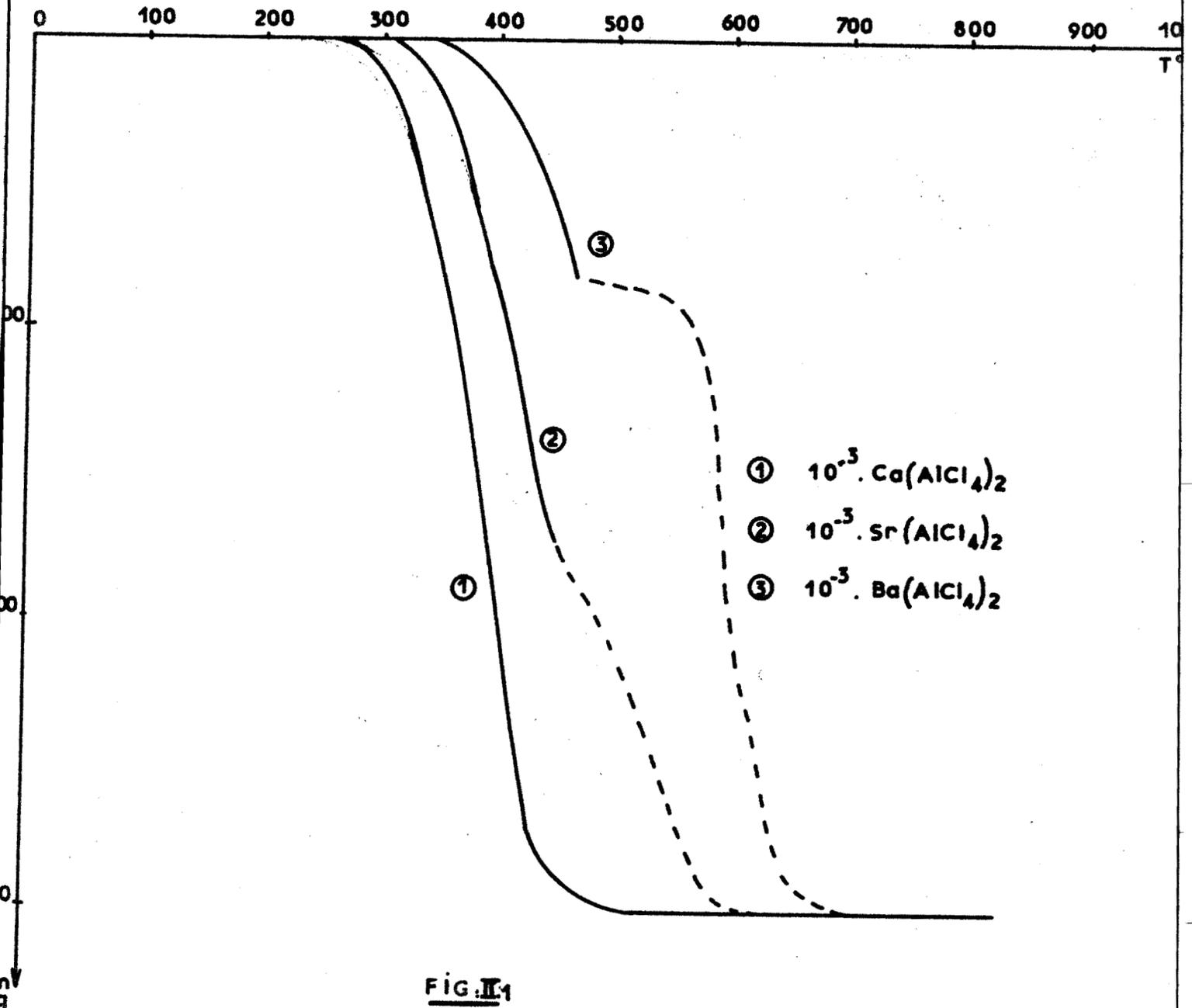
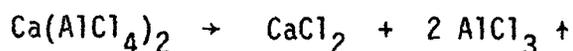


FIG. II₁

Dans le résidu nous caractérisons une petite fraction insoluble, amorphe, inattaquable par les acides donc constituée vraisemblablement d'alumine et la majeure partie soluble que le cliché de diffraction X et l'analyse chimique permettent d'identifier à CaCl_2 . La quantité de chlorure de calcium restante correspond à la quantité de Ca présente dans le chloroaluminate en début de thermolyse. Le mécanisme de décomposition proposé est donc le mécanisme inverse de la synthèse :



La perte théorique correspondant à ce processus serait de 267 mg par millimole. La perte réelle n'atteint qu'environ 95% de cette valeur à cause vraisemblablement de l'hydrolyse transformant une partie du chlorure d'aluminium libéré lors du processus de décomposition, en alumine.

Dans le cas des sels de Sr et de Ba, la décomposition semble ~~semble~~ s'effectuer en deux étapes (Fig.II₁), la première débutant respectivement à 320°C pour le Sr et 350°C pour le Ba. Ce phénomène semblerait indiquer qu'il existe pour chacun de ces deux sels, un composé intermédiaire moins riche en chlorure d'aluminium et plus stable thermiquement que le chloroaluminate $\text{M}(\text{AlCl}_4)_2$.

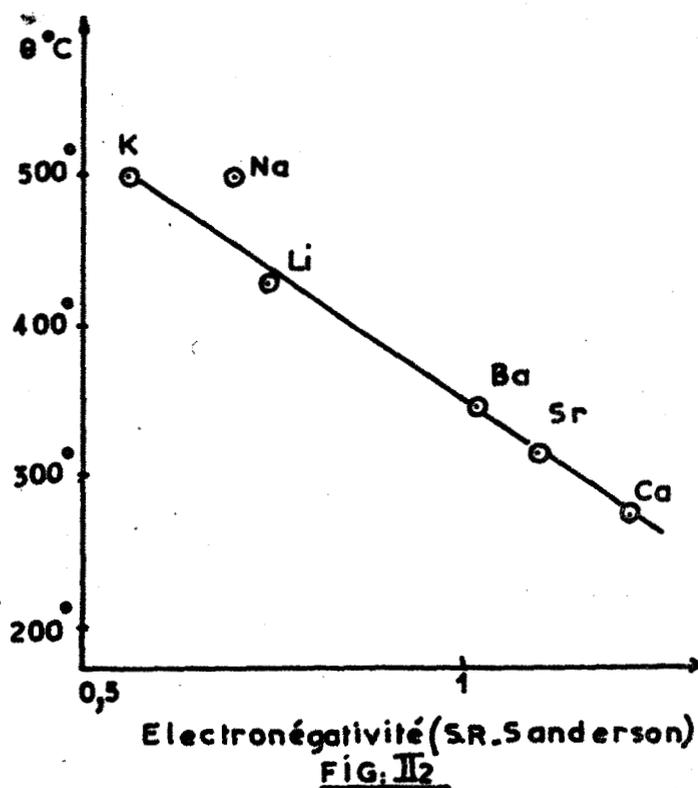
Mais l'examen des courbes de thermolyse indique que pour chacun de ces deux sels, le rapport des deux pertes de masse est extrêmement variable : pour le sel de Ba nous avons observé des rapports variant de 1/2 à 1/5. L'amplitude relative des deux pertes est non seulement nettement différente d'un échantillon à un autre, mais également pour un même échantillon et en opérant dans les mêmes conditions. Cette non reproductibilité du phénomène s'accompagne parfois, surtout dans le cas du Ba, d'une irrégularité de la deuxième perte se traduisant par une courbe "en escalier". Si l'on examine le produit à ce moment, on s'aperçoit qu'il y a formation de croûtes à la surface de

l'échantillon qui est visqueux. L'élimination des gaz est alors liée à l'état de surface. Ce phénomène est bien connu dans la décomposition thermique du disulfate de sodium par exemple. On le supprime en chargeant le liquide avec un solide divisé inattaquable: nous avons donc mélangé intimement, à l'abri de l'humidité atmosphérique, une masse de sel avec une masse triple de sable de Fontainebleau(éventuellement d'alumine) préalablement lavé aux acides bouillants, rincé et calciné. Nous n'observons alors qu'une perte correspondant sensiblement au départ de deux moles de $AlCl_3$ par mole de chloroaluminate. L'analyse du résidu confirme ce résultat. Le mécanisme de décomposition en régime dynamique de chauffe de $150^\circ C/h$ est donc unique pour les sels de Ca, Sr et Ba, si l'on néglige la très faible quantité d'alumine qui se forme, suite à l'hydrolyse :



Le mécanisme est semblable à celui observé pour les sels alcalins¹². L'utilisation de vitesses de chauffe plus réduites ($50^\circ C/h$) ne modifie pas l'allure des courbes.

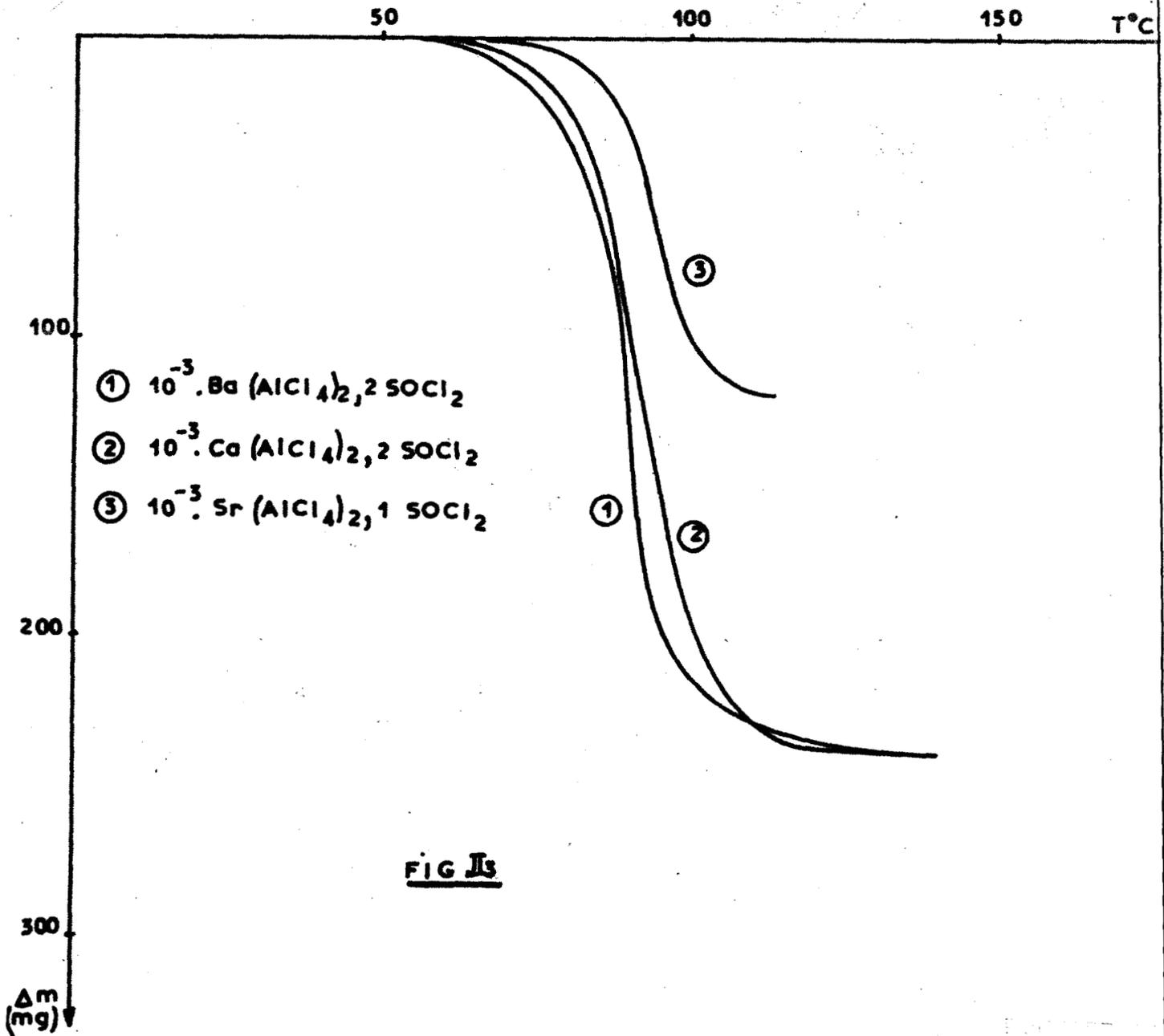
En portant les températures de début de décomposition en fonction de l'électronégativité du métal(selon Sanderson)(fig. II₂) on obtient sensiblement une droite qui passe aussi par le point correspondant aux sels alcalins¹² à l'exception du sel de Na. Le début de décomposition semble donc lié au caractère plus ou moins ionique du chloroaluminate.



2) Solvates :

Soumis à la thermolyse en régime dynamique de 150°C/h sous courant d'azote sec nous observons une perte débutant vers 60-80°C et se terminant vers 100-120°C (fig.II.3). Cette perte correspond au départ de chlorure de thionyle de solvatation: deux moles dans le cas des sels de Ba et de Ca, une mole dans le cas du sel de Sr.

Au-dessus de cette température, on retrouve les courbes classiques de décomposition des chloroaluminates, dont il a été question plus haut.



B.- CARACTERISATION RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE . -

1). Chloroaluminates :

Les seules données dont nous disposions à ce sujet étaient celles de BELT et SCOTT⁵ publiées en 1964, qui, ignorant les travaux de GERMANN et Coll. ont réalisé une étude radiocristallographique sur poudres des mélanges fondus $AlCl_3$ - chlorure divalent pour des rapports molaires variant entre 3 et 1/3. En éliminant les raies caractéristiques de $AlCl_3$ et du chlorure divalent, ils attribuent les autres raies aux composés du type $M(AlCl_4)_2$ sans vérification d'aucune sorte. Cette méthode étant peu sûre, nous avons repris cette étude en utilisant les produits analytiquement purs (méthode des poudres avec film et goniomètre à compteur). Nous avons ainsi constaté que chaque sel, sauf celui de calcium, existe sous deux formes allotropiques: l'une que nous appellerons α obtenue à partir des solutions dans SO_2 , après évaporation à température ambiante, l'autre, forme β , dans $SOCl_2$ en éliminant le solvant au voisinage de $100^\circ C$. Cette forme est obtenue aussi lors de la synthèse par fusion directe des composants. Les tableaux II.1, II.2, et II.3 en annexe de ce paragraphe, comparent nos résultats à ceux de BELT et SCOTT. Pour la forme β les valeurs sont assez voisines, dans le cas du Sr. Les écarts observés pour les autres sels peuvent vraisemblablement s'expliquer par la méthode sommaire et discutable utilisée par ces auteurs.

Nous avons également vérifié que l'on pouvait passer de la forme α basse température à la forme β haute température pour chaque sel, par recuit prolongé en tube scellé à une température de l'ordre de $130^\circ C$, cette transformation étant irréversible. Il nous est arrivé également d'obtenir, lors de synthèses dans $SOCl_2$, la forme cristalline α , l'évaporation du solvant s'étant faite à une température plus basse qu'habituellement.

La température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ n'a pu être précisée, car aucun effet thermique n'est décelable lorsqu'on soumet le produit à l'A.T.D. ou l'A.E.D. La cinétique de transformation est donc lente. Le fait qu'après plusieurs cycles échauffement-refroidissement rapides on retrouve intégralement α le confirme. Un recuit prolongé est donc nécessaire pour passer de α à β .

L'utilisation de SO_2 comme solvant de synthèse permet, par évaporation contrôlée d'obtenir des monocristaux de chloroaluminates. Si l'obtention elle-même dans la solution mère est aisée, il est extrêmement difficile de les séparer de cette solution. Celle-ci est en effet visqueuse (et sursaturée dès qu'on s'éloigne de l'interface solide-solution). La perturbation mécanique que l'on produit en essayant de retirer un cristal suffit à provoquer une germination importante et à le recouvrir de microcristaux.

Nous espérons par la suite trouver un deuxième solvant suffisamment peu actif pour permettre la dilution sans que les monocristaux soient notablement attaqués. Ceci nous permettra de déterminer les groupes d'espace et d'indexer les diagrammes de poudre correspondants.

2) Solvates :

La fragilité thermique de ces composés ne nous a pas permis d'obtenir des clichés de bonne qualité. En effet le simple broyage entraîne une dégradation importante et rend délicat tout échantillonnage. Il nous a quand même été possible d'obtenir des spectres de poudre en utilisant une chambre Debye-Scherreret des capillaires en verre de Lindemann, remplis en boîte sèche. L'état de cristallisation étant très mauvais, les clichés photographiques obtenus sont difficilement exploitables, mais ils permettent néanmoins de différencier sans ambiguïté les sels solvatés des sels non solvatés. Nous donnons dans la figure II₄ l'allure générale du spectre de chaque espèce.

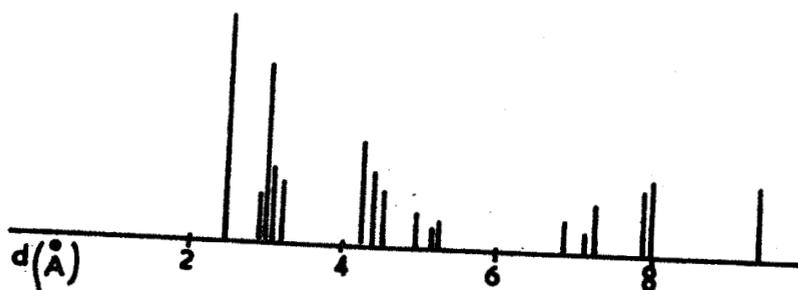
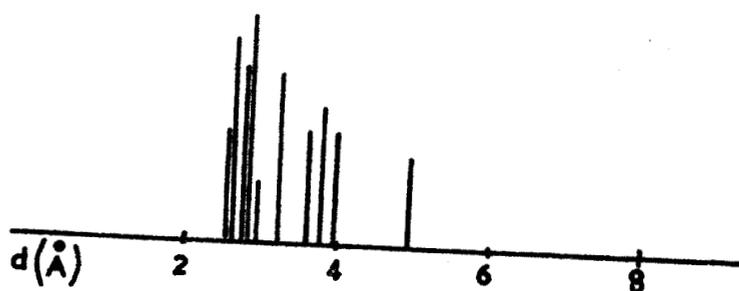
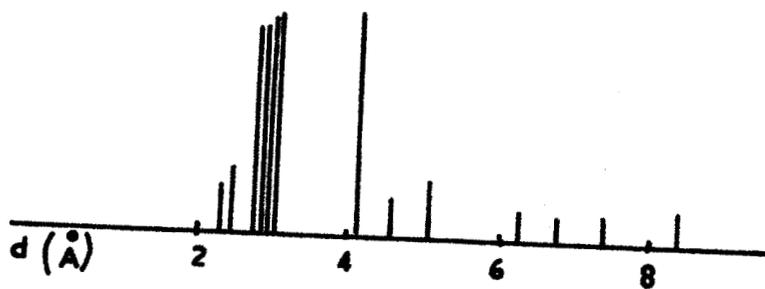


FIG. II₄

- TABLEAU II.1 : Clichés de diffraction X de $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$. -

Nos Résultats		BELT et SCOTT	
d	I	d	I/I ₀
619	m	9,29	1,0
5,72	tf	6,85	0,4
4,91	m	6,24	0,6
4,44	f	5,83	0,6
4,00	m	4,86	0,2
3,10	F	4,57	0,1
3,03	f	3,65	0,1
2,83	f	3,41	0,1
2,72	f	3,28	0,1
2,53	f	3,11	0,6
2,45	m	2,92	0,6
2,34	f	2,79	0,6
2,31	f	2,48	0,8
2,25	m	2,32	0,1
2,17	f	2,25	0,1
2,14	tf	1,76	0,1
2,08	tf	1,70	0,2
2,02	f	1,64	0,1
1,97	tf	1,47	0,1
1,91	tf	1,40	0,1
1,86	f	1,11	0,1
1,79	tf	1,08	0,1
1,72	tf		
1,68	f		
1,64	f		
1,55	f		

- TABLEAU II.2 : Clichés de diffraction X de $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$. -

Forme α (dans SO_2)		Forme β (dans SOCl_2)		BELT et SCOTT	
d	I	d	I	d	I/I ₀
6,94	F	6,32	F	6,30	0,9
6,73	f	5,69	m	5,83	0,6
4,84	m	4,93	m	4,97	0,8
4,66	f	4,05	f	4,04	0,4
4,51	m	3,76	f	3,79	0,4
3,59	m	3,59	tf	3,60	0,4
3,49	f	3,44	f		
3,28	m	3,40	m	3,39	0,4
3,12	m	3,22	f		
3,05	f	3,16	m	3,15	1,0
2,97	m	3,12	m		
2,83	f	2,89	f	2,92	0,6
2,76	m	2,86	f		
2,73	m	2,77	tf	2,79	0,6
2,68	m	2,72	f		
2,59	m	2,69	tf		
2,54	f	2,65	tf		
2,47	m	2,59	f	2,60	0,2
2,45	m	2,54	f	2,54	0,2
2,37	m	2,46	m	2,46	0,9
2,34	f	2,31	f	2,31	0,4
2,29	m	2,27	f	2,27	0,4
2,26	f	1,91	tf	1,91	0,1
2,21	m				
2,18	tf				
2,14	f				
2,10	tf	1,79	tf	1,79	0,1
2,04	tf	1,76	tf	1,76	0,1
1,97	tf	1,71	f	1,71	0,4
1,93	tf	1,56	tf	1,56	0,1
1,90	f	1,51	tf	1,51	0,1
1,87	tf	1,45	tf	1,45	0,1
1,79	tf	1,40	tf	1,40	0,2
1,77	tf				

305
LILLE

- TABLEAU II.3 : Clichés de diffraction X de $Ba(AlCl_4)_2$ - -

Forme α (dans SO_2)		Forme β (dans $SOCl_2$)		BELT et SCOTT	
d	I	d	I	I	I/I ₀
7,58	m	7,56	F	7,56	1,0
7,49	m	6,18	f	5,83	0,6
6,43	F	5,43	tf		
6,38	F	5,26	m	5,28	0,6
6,20	m	4,55	m	4,60	0,8
5,32	m	3,51	f	3,54	0,1
4,76	m	3,41	f		
4,25	m	3,35	f		
4,21	f	3,32	m		
4,04	m	3,22	tf	3,23	0,1
3,83	tf	3,17	tf	2,92	0,4
3,78	tf	3,04	tf		
3,74	f	2,97	f		
3,64	f	2,93	m	2,82	0,4
3,52	m	2,80	m		
3,19	m	2,73	tf		
3,06	m	2,70	f		
3,00	f	2,65	tf		
2,85	f	2,60	f	2,61	0,2
2,81	f	2,58	f	2,51	0,2
2,67	m	2,48	m	2,45	0,2
2,60	m	2,44	tf		
2,51	f	2,38	m		
		2,34	f	2,17	0,4
		2,14	f	2,01	0,1
		1,83	f	1,85	0,1
		1,80	f	1,74	0,1
				1,71	0,1
				1,55	0,1
				1,51	0,1
				1,40	0,1

C. - SPECTROSCOPIE RAMAN . -

1) Chloroaluminates alcalinoterreux :

Dans toutes les structures cristallines des composés formés lors de combinaisons entre AlCl_3 et d'autres chlorures, qu'ils soient monovalents ou divalents, il existe l'ion tétraédrique AlCl_4^- plus ou moins déformé ainsi que cela a été montré par diffraction X. C'est le cas pour les chloroaluminates de sodium : NaAlCl_4 ¹⁴, de cobalt : $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$ ¹⁵ et mêmes les sels de cations plus complexes : $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ ¹⁶, $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$ ¹⁷ et $\text{Se}_8(\text{AlCl}_4)_2$ ¹⁸.

Les études par spectroscopie de vibration réalisées sur les chloroaluminates (toutes relatives à des cations monovalents) ont confirmé sa symétrie tétraédrique plus ou moins régulière suivant la nature du cation qui lui est associé^{19 à 24}. Nous avons cherché à vérifier si dans le cas des chloroaluminates alcalinoterreux, on retrouvait cette même symétrie.

La raie la plus intense et la plus caractéristique de ce groupement tétraédrique est la vibration de valence symétrique de la liaison Al-Cl. Elle se situe toujours, selon le cation associé et les conditions opératoires (milieu fondu, solide ou en solution) vers 350 cm^{-1} . Les vibrations ν_2 d'espèce E et ν_3 , ν_4 d'espèce F_2 sont plus sensibles aux changements d'état physique, aux variations de température et à la nature du cation. Ces phénomènes ont été mis en évidence dans l'étude comparative des spectres de NOAlCl_4 ²⁴ et de NaAlCl_4 ¹³ réalisés depuis 80°K jusqu'à la fusion de ces composés.

Dans le cas des sels alcalinoterreux nous trouvons la vibration ν_1 respectivement à 354 cm^{-1} pour le sel de Ca, 353 cm^{-1} pour le Sr et 348 cm^{-1} pour le Ba. En comparant nos valeurs à celles obtenues pour le sel de tétraméthylammonium: 352 cm^{-1} ²³ et pour le sel de nitrosyle : 359 cm^{-1} ²⁴, nous

observons de faibles glissements en accord avec l'électronégativité des différents cations dans la molécule.

	NaAlCl ₄ (a)	Ba(AlCl ₄) ₂ (a)	Sr(AlCl ₄) ₂ (a)	Ca(AlCl ₄) ₂ (a)	(NMe ₄)AlCl ₄ (b)	NOAlCl ₄ (a)
S.R.	2,44	3,605	3,630	3,665	3,83	4,291
ν_1	346	348	353	354	352	359

(a) nos résultats

(b) selon BRADLEY et Coll.²³

Les difficultés d'obtention des spectres, dues à la dégradation rapide des échantillons sous l'effet de rayonnement laser ont été en partie résolues grâce à l'utilisation d'un porte-échantillon tournant. Néanmoins, seul le spectre du chloroaluminate de strontium (forme cristalline β) a pu être obtenu et exploité dans de bonnes conditions (Fig II.5)

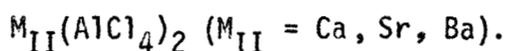
Pour ce sel, nous attribuons, par comparaison avec d'autres chloroaluminates (tableau II.4) une raie dissymétrique d'intensité moyenne située à 112 cm^{-1} , à la vibration $\nu_2(E)$; une raie large, comprise entre 430 et 505 cm^{-1} peu intense, à la vibration $\nu_3(F_2)$. Une raie dissymétrique, d'intensité moyenne, pointée à 172 cm^{-1} est attribuable à la vibration $\nu_4(F_2)$.

TABLEAU II.4

Mode	Sr(AlCl ₄) ₂ forme β	NaAlCl ₄ 298K (selon 13)	NaAlCl ₄ 498K (selon 22)	KAlCl ₄ 573K (selon 21)	NOAlCl ₄ 298K (selon 24)
$\nu_1(A_1)$	353	346	351	350	359
$\nu_s \text{ Al-Cl}$					
$\nu_2(E)$	112	115	121	122	133
$\delta_d \text{ Cl-Al-Cl}$					
$\nu_3(F_2)$	430 à 505	440 à 500	490	487	482
$\delta_d \text{ Al-Cl}$					
$\nu_4(F_2)$	172	177	186	182	203 à 228
$\delta_d \text{ Cl-Al-Cl}$					

N'ayant pu réaliser d'étude sur monocristal et les données de diffraction X sur poudres, montrant qu'il n'y a pas d'isotypie avec des sels de la même famille, il nous est impossible actuellement d'interpréter plus en détail le spectre de basse fréquence de ce composé.

Néanmoins, les résultats obtenus par spectroscopie Raman concernant les vibrations internes, nous autorisent à confirmer la formulation :



2) - *Chloroaluminates solvatés* :

Il nous semblait intéressant d'essayer de savoir si les molécules de chlorure de thionyle solvataient le cation ou se fixaient sur l'aluminium en modifiant sa coordinence.

Les données relatives à des complexes de chloroaluminates sont rares. GERMANN et coll.^{3 4} identifient les composés $CaAl_2Cl_8, 2 COCl_2$; $3 BaAl_2Cl_8, 8 COCl_2$; $BaAl_2Cl_8, COCl_2$; $5 Sr Al_2Cl_8, 9 COCl_2$; $SrAl_2Cl_8, COCl_2$, mais n'en font aucune étude structurale. Plus intéressantes sont les conclusions de REEDIJK et GROENEVELD⁶ qui formulent leurs composés : $Sr(CH_3CN)_7(AlCl_4)_2$ et $Ca(CH_3CN)_7(AlCl_4)_2$. Etudiant les complexes $M(CH_3CN)_n^{+P} (M'Cl_4^-)_p$ avec $M' = B, Al, Ga, In, Tl$ et Fe , ils s'appuient sur les données des spectres de champ de ligand, I.R. lointain, et Mössbauer dans le cas du Fe , pour montrer que les cations M sont complètement solvatés par CH_3CN , et que les anions $M'Cl_4^-$ sont présents. D'autre part une étude cristalline par diffraction X, a permis de préciser la géométrie des complexes $C_6H_6CuAlCl_4$ ²⁵ et $C_6H_6 AgAlCl_4$ ²⁶. Complété par une étude de spectroscopie infrarouge²⁷ ce travail montre que les groupements $AlCl_4^-$ restent des tétraèdres réguliers peu déformés en angles et distances.

Pour essayer de résoudre ce problème, nous avons commencé par refaire le spectre de SOCl_2 pur en phase liquide (température ordinaire) et à l'état solide (80°K).

La molécule de chlorure de thionyle possède une géométrie pyramidale et appartient au groupe de symétrie C_s . On doit donc observer 6 modes actifs en diffusion Raman et en absorption I.R., détaillés dans le tableau II.5

TABLEAU II.5

Spectres Raman des chloroaluminates alcalinoterreux solvatés

Modes (c)	SOCl_2			Sel de Ca		Sel de Sr	Sel de Ba	
	298K (a)	298K (b)	80K (b)	298K	80K	298K	298K	80K
				26	26		28	17
					53			36
				104	107	114		
$\nu_2(E)\delta_d(\text{Cl}^{\text{Al}}\text{Cl})$				122	127	123	122	126
$\nu_4(F_2)\delta_d(\text{Cl}^{\text{Al}}\text{Cl})?$						181	172 186	
$\nu_3(A')\delta_s(\text{Cl}^{\text{S}}\text{O})$	194	194	204	213	213	207	204	204
$\nu_6(A'')\delta_{as}(\text{Cl}^{\text{S}}\text{O})$	284	284	284	307	307	303	303	302
$\nu_1(A_1)\nu_s \text{Al-Cl}$				349	349	351	346	346
$\nu_4(A')\delta_s(\text{Cl}^{\text{S}}\text{Cl})$	344	344	350	390	392	367	363	363
$\nu_5(A'')\nu_{as} \text{S-Cl}$	443	438	432	479	481	471	477	474 492
$\nu_2(A')\nu_s \text{S-Cl}$	490	488	490	505	505	505	498 518	503 521
$\nu_1(A')\nu_s \text{S-O}$	1229	1227						

(a) selon LONG et BAILEY ³⁵

(b) Nos résultats.

(c) Les notations utilisées sont celles de K.NAKAMOTO³⁶

Si on suppose que SOCl_2 se fixe sur l'aluminium, la symétrie du groupement formé devient soit D_{4h} ou C_{2v} (avec 2 SOCl_2), soit C_{4v} (avec 1 SOCl_2). Selon ces hypothèses, le nombre de raies attendues en diffusion Raman, si on considère SOCl_2 comme un "groupement ponctuel" est respectivement de 5, de 15 et de 9. De plus ces modifications doivent entraîner des glissements et des éclatements pour les modes observés dans la symétrie tétraédrique. A ces vibrations, on doit naturellement ajouter celles, intenses, perturbées, de SOCl_2 .

Le nombre de raies observées (Fig.II.6) et leurs positions ne nous autorisent pas à retenir ces possibilités. Nous observons en effet 7 raies d'intensité moyenne entre 200 et 1250 cm^{-1} . Si on ne considère que le domaine inférieur à 600 cm^{-1} , en ce qui concerne SOCl_2 , 4 raies sont immédiatement identifiables en comparant les spectres réalisés à 298 et 80K avec celui du composé solvaté. Nous attribuons ainsi les raies observées à 479 cm^{-1} (Ca), 471 cm^{-1} (Sr) et 477 cm^{-1} (Ba), à la vibration d'élongation ν_{as} de type "A" de la liaison S-Cl ; les raies situées à 505 cm^{-1} (Ca), 505 cm^{-1} (Sr) et 518 cm^{-1} (Ba) à la vibration d'élongation symétrique ν_s de type A' de la liaison S-Cl. De même les raies observées à 213 cm^{-1} (Ca), 207 cm^{-1} (Sr) et 204 cm^{-1} (Ba) sont attribuées à la vibration de déformation δ_s de type A' de l'angle $(\text{Cl}-\text{S}-\text{O})$; celles à 307 cm^{-1} (Ca), 303 cm^{-1} (Sr) et 303 cm^{-1} (Ba) à la vibration de déformation δ_{as} de type A" du même angle $(\text{Cl}-\text{S}-\text{O})$.

Pour toutes ces fréquences fondamentales de SOCl_2 , nous observons des glissements de l'ordre de 20 cm^{-1} vers les hautes fréquences, ce qui nous autorise à attribuer à la ν_4 d'espèce A' (δ_s de $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$), les fréquences observées à 390 cm^{-1} (Ca), 367 cm^{-1} (Sr) et 363 cm^{-1} (Ba). Ces glissements laissent supposer une interaction importante de SOCl_2 avec le chloroaluminate alcalinoterreux.

Dans le même domaine inférieur à 600 cm^{-1} nous retrouvons également, pour chacun des sels, deux raies qui correspondent aux fréquences précédemment observées dans les chloroaluminates non solvatés: la $\nu_1(A_1)$ vers 350 cm^{-1} et la $\nu_2(E)$ vers 120 cm^{-1} . Nous attribuons donc les raies à 349 cm^{-1} (Ca), 351 cm^{-1} (Sr) et 346 cm^{-1} (Ba) à la vibration de valence symétrique de la liaison Al-Cl. Par rapport aux chloroaluminates non solvatés, nous constatons un glissement vers les basses fréquences, insensible à l'effet de température :

	$\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 2\text{SOCl}_2$	$\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$	$\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot \text{SOCl}_2$	$\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$	$\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 2\text{SOCl}_2$
298K	354	349	353	351	348	346
80K		349				346

Ce phénomène de glissement sous l'effet de changement de cation avait été signalé au paragraphe précédent.

Nous attribuons également les fréquences 122 cm^{-1} (Ca), 123 cm^{-1} (Sr) et 122 cm^{-1} (Ba), sensibles aux variations de température ²⁴ à la vibration ν_2 d'espèce E ($\delta_d \text{ Cl} \text{---} \text{Al} \text{---} \text{Cl}$) de AlCl_4^- .

Les raies des vibrations ν_3 et ν_4 d'espèce F_2 , larges et d'intensité relativement faible dans les chloroaluminates sont plus difficilement observables à cause de la proximité des raies intenses de SOCl_2 : ν_3 ($\delta_s \text{ Cl} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O}$) et ν_2 ($\nu_s \text{ S-Cl}$).

Les modifications légères observées pour les fréquences relatives à AlCl_4^- et beaucoup plus importantes en ce qui concerne SOCl_2 nous autorisent donc à penser que les molécules de SOCl_2 se fixent sur le métal alcalinoterreux.

Chapitre III

- . CARACTERES CHIMIQUES . -

Il nous a paru intéressant de concevoir d'abord des réactions en solution pour éviter d'avoir à isoler les chloroaluminates alcalinoterreux fortement hygroscopiques. L'utilisation de réactifs solubles dans SO_2 ou SOCl_2 semblait donc particulièrement indiquée.

Parmi ceux-ci nous avons choisi HSO_3Cl , ce dernier permettant de passer facilement des chlorures aux chlorosulfates⁹, surtout en présence de SOCl_2 agent de chloruration²⁸.

Par analogie avec le travail de DRACHE²⁹ qui, faisant réagir SO_3 sur les chloroaluminates alcalins dans SO_2 , aboutit à des chlorosulfates mixtes pouvant probablement être formulés : $\text{M}_I(\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4)$ nous espérons pouvoir caractériser des réactions du type :



Le chlorosulfate d'aluminium ayant été étudié par DRACHE²⁹ nous pensions pouvoir nous appuyer aussi sur les résultats de CIRUNA et ROBINSON⁹ qui sont,

à notre connaissance les seuls à avoir isolé et caractérisé les chlorosulfates alcalinoterreux et distinguer ainsi nos produits de réaction d'éventuels mélanges.

En fait cette dernière publication nous a fait perdre un temps considérable et malgré une quarantaine d'essais faits dans des conditions variables, il nous a été impossible de retrouver leurs résultats, sauf pour le sel de calcium. Il est vrai que le mémoire fait état d'une seule analyse effectuée pour le sel de baryum, analyse qui repose sur la seule détermination de Cl^- et H^+ .

Dans le cas de Ba^{++} et Sr^{++} nous n'avons jamais pu obtenir que des solvates par synthèse directe.

De ce fait, ce qui devait être une opération de contrôle marginale est devenu partie intégrante de notre sujet.

I. - PREPARATION DE CHLOROSULFATES ALCALINOTERREUX: $\text{M}_{II}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ ($\text{M}_{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). -

CIRUNA et ROBINSON⁹ dissolvent le chlorure anhydre à saturation dans HSO_3Cl à l'ébullition et précipitent le chlorosulfate, au refroidissement par SOCl_2 . AUGER²⁸ a montré dans le cas des sels alcalins qu'il ne s'agissait pas seulement d'un effet de solvant comme le suggèrent les auteurs, mais aussi d'une réaction de chloruration du disulfate qui se forme si la réaction est effectuée dans HSO_3Cl à l'ébullition.

Les essais ont d'abord été réalisés d'après les indications de CIRUNA et ROBINSON⁹, donc à l'ébullition de HSO_3Cl , puis à température ambiante. Les résultats sont les mêmes au rendement près.

(A) $\text{CaCl}_2 + \text{HSO}_3\text{Cl}$:

Le réacteur utilisé est du même type que celui décrit lors de la préparation des chloroaluminates dans SOCl_2 (fig. I₁). L'ampoule à brome est remplacée par un ajutage latéral soudé sur le rodage. On y dépose CaCl_2 que l'on

fait progresser vers l'axe du réacteur par une vis sans fin en verre. CaCl_2 tombe par petites fractions dans HSO_3Cl maintenu sur la plaque frittée. Nous n'observons pas de dissolution appréciable du chlorure, même en portant HSO_3Cl à sa température d'ébullition. Cependant on caractérise par spectroscopie I.R. un dégagement de HCl . La réaction est assez lente. Après 48 Heures de contact facilité par l'agitation magnétique, nous introduisons SOCl_2 , puis filtrons. L'excès de HSO_3Cl est entraîné par SOCl_2 et le solide est lavé plusieurs fois par SOCl_2 , séché sous courant d'azote sec puis sous pression réduite de 10^{-2} mm de Hg. Il se présente sous forme d'un solide blanc, pulvérulent cristallisé et hygroscopique. Les résultats analytiques (tableau III.1a) ramenés à une millimole théorique soit 271 mg, montrent des rapports Cl/Ca et S/Ca voisins de 2 en bon accord avec la formule $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$.

TABLEAU III.1

	$\text{H}^+ \times 10^3 \text{ moles}$	$\text{Cl}^- \times 10^3 \text{ moles}$	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3 \text{ moles}$	$\text{Ca} \times 10^3 \text{ moles}$
Théorique	4	2	2	1
Trouvé a)	4,03	2,00	2,04	0,97
b)	3,95	2,00	1,98	0,97

La faible dissolution apparente de CaCl_2 à l'ébullition de HSO_3Cl nous a incités à travailler avec HSO_3Cl pur ou en solution dans SOCl_2 à température ambiante ou encore dans SO_2 à -15°C .

On évite ainsi les risques de dégradation de HSO_3Cl .

Dans le dernier cas, l'appareillage utilisé est celui de la figure III.1. Le réacteur R est maintenu à -15°C . On y condense SO_2 sur CaCl_2 , puis on

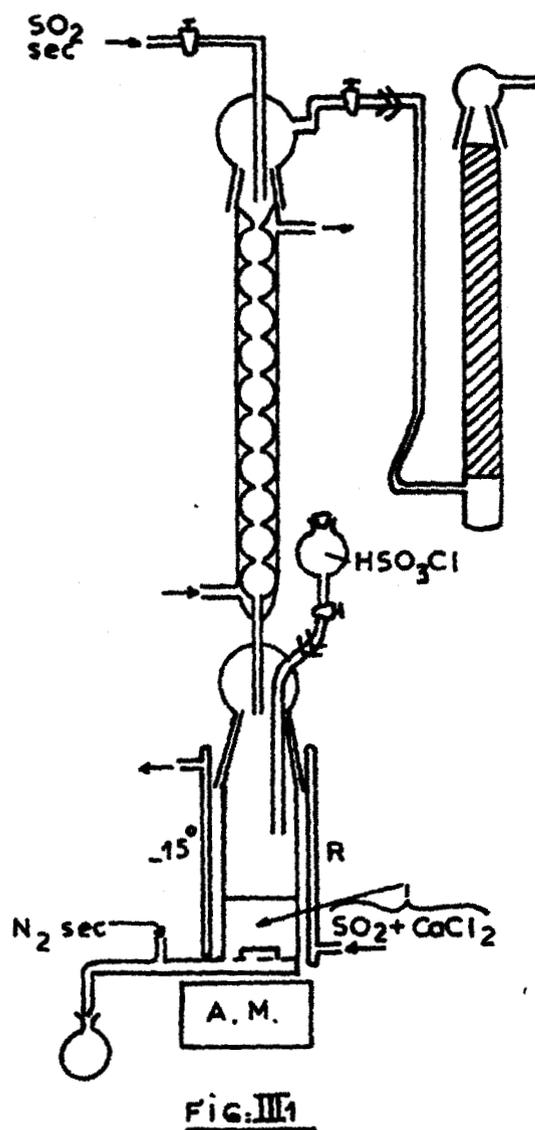
introduit progressivement HSO_3Cl en excès par rapport à la stoechiométrie. La suspension de CaCl_2 dans la solution est brassée pendant plusieurs heures puis filtrée. Le solide résiduel est lavé plusieurs fois avec SO_2 liquide. Le réfrigérant est alors déconnecté du cryostat et le précipité est séché sous courant d'azote sec puis sous pression réduite. L'analyse (tableau III.1-b) donne un résultat tout à fait comparable à celui obtenu par la méthode de CIRUNA et ROBINSON et le rendement est excellent. Il en est de même si le solvant est SOCl_2 . On a là encore :



Nous avons toujours utilisé par la suite les méthodes de basse température en présence de solvant.

(B) $\text{SrCl}_2 + \text{HSO}_3\text{Cl}$:

Comme CaCl_2 , SrCl_2 est peu soluble dans HSO_3Cl , même à l'ébullition. Après avoir saturé on laisse refroidir et on ajoute SOCl_2 . On filtre et lave avec SOCl_2 . Après passage d'azote sec, l'excès de SOCl_2 est éliminé



sous pression réduite à température ambiante. Il reste un solide volumineux, parfaitement pulvérulent et très hygroscopique.

Le dosage qui porte sur les éléments Sr, S, Cl et sur l'acidité totale ne peut s'interpréter que si l'on admet qu'il s'agit d'un solvate (ou d'un complexe) avec deux moles HSO_3Cl par mole de $\text{Sr}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$.

En travaillant à température ambiante ou en utilisant un solvant : SO_2 ou SOCl_2 , on obtient les mêmes résultats.

En utilisant des proportions stoechiométriques ($1 \text{ SrCl}_2 + 2 \text{ HSO}_3\text{Cl}$) on obtient aussi le solvate, SrCl_2 restant en excès, ceci quel que soit le mode opératoire.

Le tableau (III.2) donne les résultats de dosage reportés à 1 Sr^{2+} . Le sulfate est obtenu après hydrolyse dans l'eau, pesée de $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ et dosage de S^{6+} soluble par Ba^{2+} .

TALBEAU III.2

	$\text{Sr}^{2+} \times 10^3 \text{ moles}$	$\text{Cl}^- \times 10^3 \text{ moles}$	$\text{S}^{6+} \times 10^3 \text{ moles}$	$\text{H}^+ \times 10^3 \text{ moles}$
(a)	1	3,98	3,99	9,8
(a)	1	4,15	4,12	10,2
(b)	1	3,9	4,03	9,7
(c)	1	4	4	10

(a) dans SOCl_2 , (b) dans SO_2 , (c) théorique.

(c) $\text{BaCl}_2 + \text{HSO}_3\text{Cl}$:

BaCl_2 se dissout facilement, même à froid, Dans ce cas les phénomènes sont plus complexes. Quelles que soient les conditions expérimentales modifiées au cours d'une quarantaine d'essais, on recueille toujours en fin de manipulation un produit pulvérulent contenant HSO_3Cl , non éliminé par le solvant. Ceci est contraire aux résultats de CIRUNA et ROBINSON qui affirment en donnant un seul résultat de dosage de Cl^- et de H^+ , avoir obtenu le sel non solvate.

L'analyse (tableau III.3) permet de formuler les résultats obtenus : $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{Cl})_2, n \text{HSO}_3\text{Cl}$, n est un nombre compris entre 1 et 3, qui n'est pas entier dans le cas général. Cependant nous avons pu obtenir trois clichés X différents et trois seulement. Ils sont reproductibles et superposables chaque fois que la valeur de n se rapproche de l'un des entiers 1, 2 ou 3. Nous pensons que ces trois solvates existent et que la plupart du temps on isole des mélanges.

TABLEAU (III.3)

Ba x 10 ³ moles	Cl ⁻ x 10 ³ moles	S ^{VI} x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	n	type de cliché X
1	4,37	4,41	11,03	2,39	2
1	4,79	4,80	12,16	2,80	3
1	4,00	4,01	9,96	2	2
1	3,04	3,08	10,10	2,06	2
1	4,73	4,73	11,97	2,73	3
1	2,99	3,01	6,98	1	1
1	3,12	3,10	7,25	1,11	1
1	5,02	5,03	12,90	3,02	3

n : nombre global de molécules de HSO_3Cl de solvation, $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{Cl})_2, n \text{HSO}_3\text{Cl}$

types de cliché X : 1 $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{Cl})_2, 1 \text{HSO}_3\text{Cl}$

2 $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{Cl})_2, 2 \text{HSO}_3\text{Cl}$

3 $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{Cl})_2, 3 \text{HSO}_3\text{Cl}$

Si on utilise des proportions stoechiométriques (1 $\text{BaCl}_2/2 \text{HSO}_3\text{Cl}$) on obtient aussi un solvate et il reste du chlorure n'ayant pas réagi. Les résultats sont les mêmes quel que soit le solvant SO_2 ou SOCl_2 . Le monosolvate correspond à la précipitation à partir de solutions saturées à température ambiante ou saturées à l'ébullition et refroidies puis additionnées de SOCl_2 comme le préconisent CIRUNA et ROBINSON. On ne peut alors expliquer leurs résultats, qu'en admettant soit une erreur de dosage, soit un équilibre au voisinage de l'ébullition avec la phase $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ qui serait restée par hasard en état d'équilibre métastable à la suite d'un amorçage fortuit dans un mixte non agité.

La formation des solvates supérieurs est liée à la fois à l'excès de HSO_3Cl et à la quantité de SOCl_2 ajoutée. L'addition de ce réactif semble étendre le domaine de stabilité de ces solvates vers les températures plus élevées. Pour éclaircir cette question la construction des polythermes HSO_3Cl , $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$, SOCl_2 aurait été nécessaire ce qui évidemment sortait du cadre de ce travail.

Il reste néanmoins qu'en utilisant les données de CIRUNA et ROBINSON on ne peut obtenir $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ non solvate.

II. - CARACTERISATION DES CHLOROSULFATES ALCALINOTERREUX . -

A) Clichés de diffraction X :

Nous reportons dans les tableaux (III.4), (III.5) et (III.6) en annexe de ce paragraphe les distances interréticulaires et les intensités relatives des spectres de diffraction X réalisés avec le dispositif Debye-Scherrer pour chacune des espèces. Ces clichés, tous originaux à notre connaissance, nous ont permis d'identifier les différentes espèces synthétisées lors de l'action de HSO_3Cl sur BaCl_2 .

B) Spectroscopie infrarouge :

Il nous a paru également utile d'étudier les spectres d'absorption infrarouge de nos composés, afin d'y mettre en évidence l'ion chlorosulfate SO_3Cl^- .

Les échantillons ont été préparés en boîte sèche par mise en suspension du solide dans le nujol entre deux fenêtres en chlorure d'argent. Les sels de Ba et de Sr, que l'on obtient toujours solvatés ont été préalablement désolvatés par traitement thermique.

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre P.E. 457, le domaine exploré d'étendant de 450 à 4000 cm^{-1} .

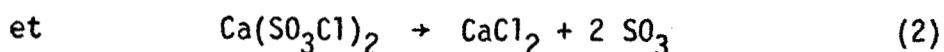
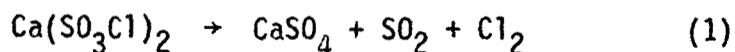
Nous rassemblons dans le tableau (III.7) en annexe du présent paragraphe, les fréquences observées pour chacun des sels en regard des résultats correspondants à d'autres chlorosulfates^{9 30 31}.

Nous remarquons que la concordance avec les résultats déjà publiés est satisfaisante en ce qui concerne les vibrations du squelette SO_3 . Néanmoins, il nous a été jusqu'à présent impossible d'atteindre les vibrations caractéristiques de la liaison S-Cl, aussi bien en infrarouge à cause de la difficulté d'échantillonnage, qu'en Raman à cause de l'importance de la fluorescence. Ceci nous interdit actuellement toute exploitation détaillée des spectres de ces composés.

C) *Décomposition thermique des chlorosulfates alcalinoterreux :*

(1) - *Chlorosulfate de calcium :*

En faisant abstraction d'une légère hydrolyse $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ commence à se décomposer en régime dynamique ($150^\circ\text{C}/\text{h}$) vers 300°C . Le palier de masse final est atteint vers 400°C (fig. III₂). Le résidu est essentiellement constitué de sulfate, mais contient un peu de chlorure (environ 12,5%). Globalement on a donc :



La deuxième réaction est compatible avec le mécanisme trouvé par DRACHE lors de la décomposition de $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$.²⁹

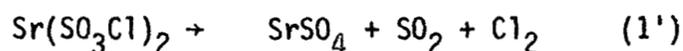
(2) - *Chlorosulfate de strontium :*

Ici la décomposition thermique se fait en deux étapes (fig. III₂). La première se situe entre 110 et 200°C et correspond sensiblement à

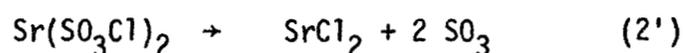
l'élimination de HSO_3Cl et à la formation de chlorosulfate pur. En fait, d'après l'analyse qui révèle un défaut de chlore, le résidu doit contenir un peu de disulfate qui est généralement un produit de réaction de SO_3 sur un chlorosulfate, SO_3 provenant de la décomposition de HSO_3Cl .

Ceci est confirmé par le fait, que, si la phase volatile est maintenue en contact avec le solide, il se forme plus de disulfate. Le spectre Raman de cette phase volatile préalablement piégée est celui de HSO_3Cl .

La deuxième perte commence vers 290°C , et se termine vers 400°C , où s'amorce un palier. Là encore le résidu est essentiellement du sulfate, seule phase visible sur le cliché X. Il contient cependant comme pour le calcium de l'ordre de 12% de chlorure. On a donc comme précédemment :



réaction principale avec:



(3) Chlorosulfate de baryum :

Comme précédemment la dégradation se fait en deux étapes (fig.III₂) : La première se situe entre 70 et 150 à 190°C , suivant la quantité de HSO_3Cl retenue dans le solvate. Le résidu est du chlorosulfate d'autant plus pur que l'élimination totale de HSO_3Cl s'est faite à température plus basse. L'impureté est du disulfate qui peut atteindre jusqu'à 10% du résidu.

La deuxième perte débute vers 270°C pour se terminer vers 360°C , laissant un mélange de chlorure et de sulfate. La teneur de chlorure du résidu est importante ici, comprise entre 20 et 30% en moles. Lors de cette deuxième perte, une inflexion est visible sur toutes les courbes, séparant deux pertes qui représentent environ 2/3 et 1/3 de la perte totale.

En ajoutant un gros excès de BaCl_2 au chlorosulfate pur on fait disparaître l'inflexion.

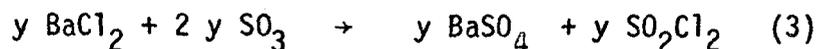
La perte de masse due à la dégradation du chlorosulfate devient moins importante que sans excès de BaCl_2 et tout le baryum du chlorosulfate initial se retrouve sous forme de sulfate.

L'interprétation de ce phénomène est la suivante : On peut admettre comme précédemment que les réactions suivantes :



représentent globalement la dégradation du chlorosulfate de baryum et l'expliquent quantitativement.

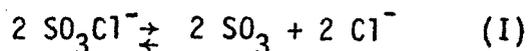
Si avec un excès de BaCl_2 tout le chlorosulfate initial se transforme en sulfate, il faut admettre que SO_3 formé en (2) réagit sur le chlorure suivant :



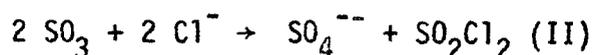
On perd alors, au lieu de $(x \cdot 135 + y \cdot 160)$ mg/mole $(x + y)135$ mg/mmole, ce qui est vérifié qualitativement et quantitativement.

Ces considérations permettent d'envisager la décomposition des chlorosulfates sous une forme plus générale et plus élaborée.

La première étape serait la dissociation :

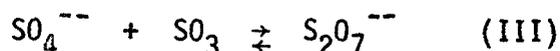


suivie de :



totale, si elle est rapide.

Si le disulfate est stable aux températures où se forme le sulfate suivant (II) on a en plus :



C'est le cas pour le sel de sodium. On voit alors que si l'on multiplie (I) par 3/2, la somme (I) x 3/2 + (II) + (III), correspond exactement à la réaction :

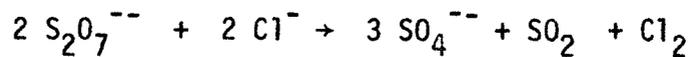


mise en évidence par HIXSON et TENNEY³³ dans le cas du chlorosulfate de sodium.

Dans la zone de température où le disulfate de sodium devient instable on a alors :



La somme 2 x (IV) + (II) représente exactement la deuxième phase de la décomposition imaginée par ces auteurs, soit :



Si la réaction (II) n'est pas rapide, elle est incomplète et le résidu contient du chlorure.

(4) Généralisation :

Finalement la thermolyse des chlorosulfates met en jeu les trois réactions fondamentales: (I), (II), (III).

Le résultat à notre avis dépend essentiellement de la valeur de $\Delta G = f(T)$, pour (I) et (III), de la volatilité du chlorure et, en raison de la stabilité des sulfates, de la cinétique de (II).

On a alors les cas suivants :

(a)- *Le chlorosulfate est peu stable et le chlorure volatil :*

La décomposition suivant (I) intervient à basse température. Le chlorure volatil peut alors échapper en partie à la réaction (II) et le SO_3 correspondant s'il peut être séparé du chlorure et du chlorosulfate peut être isolé (cas de NOSO_3Cl avec piègeage de NOCl). S'il n'est pas isolé du chlorosulfate, il peut donner soit un chlorodisulfate à basse température,

soit un disulfate à température plus élevée , suivant :



(b) - Le chlorosulfate est stable et le chlorure n'est pas volatil :

α) - La réaction (I) intervient dans un domaine de température où le disulfate n'est plus stable.

On observe la réaction (II) et on forme le sulfate. Cependant la cinétique de (II) intervient ou plutôt la différence de cinétique entre (II) et (I). Si (I) a une vitesse plus rapide que (II), on retrouve du chlorure non transformé (Ca, Sr). En augmentant le trajet de SO_3 , donc avec un excès de Cl^- , SO_3 peut réagir quantitativement.

β) - La réaction (I) intervient dans un domaine où le disulfate est stable.

On a à la fois (I), (II) et (III) ; (III) intervient au début de la décomposition tant que (III) est très déplacé vers la droite. $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$ joue transitoirement le rôle de "fixateur" de SO_3 . Au fur et à mesure que la température s'élève, l'équilibre exothermique (III) se déplace vers la gauche et comme il reste autant de chlorure qu'il y a de SO_3 ayant échappé à (II), l'excès de chlorure au palier final dépend de la vitesse relative de (II) et (III) (dans le sens droite gauche). C'est le cas pour le chlorosulfate de baryum. L'inflexion est due au fait que dans la première phase SO_3 est consommé par (II) et (III). Quand on atteint la limite de stabilité du disulfate, seule (II) est susceptible de retenir l'anhydride sulfurique.

Dans le cas limite du chlorosulfate de sodium où le disulfate est nettement plus stable que le chlorosulfate on peut en ajoutant un excès de sulfate supprimer (II) au profit de (III), de sorte que :

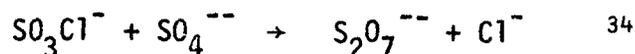


TABLEAU III.4 - Cliché de diffraction X de $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$

d	I/I ₀	d	I/I ₀
6,69	f	2,71	tf
6,30	tf	2,60	tf
5,62	tf	2,58	tf
4,70	f	2,47	tf
4,60	f	2,40	tf
4,40	m	2,30	tf
4,06	TF	2,22	tf
3,80	f	2,15	tf
3,61	m	2,09	f
3,52	F	1,98	tf
3,38	F	1,94	tf
3,18	m	1,90	tf
3,02	tf	1,82	tf
2,92	tf	1,77	tf
2,82	tf	1,75	tf



TABLEAU III.5 : Clichés de diffraction X de :

$\text{Sr}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$		$\text{Sr}(\text{SO}_3\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{HSO}_3\text{Cl}$	
d	I/I ₀	d	I/I ₀
7,32	f	8,30	f
6,64	f	8,06	f
6,42	m	5,72	f
5,66	tf	5,64	f
5,50	f	4,06	f
4,80	m	4,01	f
4,12	f	3,58	TF
3,72	f	3,19	tf
3,66	f	3,10	f
3,41	TF	2,97	tf
3,24	m	2,82	tf
3,13	m	2,68	tf
2,89	f	2,53	tf
2,84	f	2,29	tf
2,69	f	2,20	tf
2,34	tf	2,16	f
2,25	f	2,08	tf
2,18	tf	2,07	tf
2,15	tf	2,00	tf
2,02	tf	1,97	tf
1,90	tf	1,92	tf
1,86	tf	1,86	f
1,84	tf	1,82	tf
1,78	tf	1,78	tf
1,67	tf	1,72	f
1,44	f	1,65	tf



TABLEAU III.6 - Clichés de diffraction X de :

$Ba(SO_3Cl)_2$		$Ba(SO_3Cl)_2,1 HSO_3Cl$		$Ba(SO_3Cl)_2,2 HSO_3Cl$		$Ba(SO_3Cl)_2,3HSO_3Cl$	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
10,04	m	12,11	F	8,74	f	12,44	tf
8,50	m	10,40	f	7,92	tf	11,64	f
8,26	m	5,75	tf	5,37	f	11,26	m
6,44	f	4,82	tf	5,28	f	8,54	f
6,16	f	3,98	m	4,66	f	8,22	f
5,72	f	3,80	m	4,46	f	7,33	tf
5,53	tf	3,47	m	3,94	f	7,15	f
5,24	tf	3,43	m	3,67	tf	6,82	tf
5,03	tf	3,22	m	3,59	m	6,64	tf
4,85	tf	3,11	tf	3,54	m	6,15	tf
4,74	tf	2,70	tf	3,22	TF	6,01	tf
4,35	tf	2,46	tf	2,90	f	5,57	tf
4,10	f	2,40	m	2,88	f	5,43	tf
3,67	F	2,30	m	2,59	tf	4,93	tf
3,61	F	2,28	tf	2,48	tf	4,52	tf
3,53	F	2,14	tf	2,45	tf	4,46	tf
3,25	F	2,13	tf	2,32	f	4,20	tf
3,01	m	1,90	f	2,29	tf	4,13	tf
2,91	m			2,22	tf	4,00	tf
2,72	m			2,22	tf	3,76	TF
2,46	f			2,14	tf	3,59	tf
2,37	f			2,12	tf	3,46	m
2,29	m			2,05	f	3,41	m
2,23	f			2,00	tf	3,35	tf
2,21	f			1,90	f	3,20	tf
2,18	m			1,87	f	3,16	tf
2,10	f			1,85	m	3,04	tf
2,05	m			1,83	f	2,86	tf
2,02	m			1,77	tf	2,76	f
1,94	f			1,56	f	2,65	tf
1,87	f					2,55	tf
1,82	m					2,44	tf
1,81	f					2,38	tf
1,68	f						
1,24	m						



TABLEAU III.7 - Spectres infrarouges des chlorosulfates

Ba ²⁺		Sr ²⁺		Ca ²⁺		Ni ²⁺	Mn ²⁺	K ⁺	Attributions d
a	b	a	b	a	b	c	c	d	
						505			
540	529	545	535	540	545		532	533	
580		560		555			549	550	v ₅ (E) asym. SO ₃ bend.
	566		569		568	565			
590		580		570	599		560	592	
610	603	620	613	635	637	605	635	630	v ₂ (A ₁) sym. SO ₃ bend.
		645	639	660	657	645			
640	632	670			770			715	
853	849	875	849	875	869		876	729	
881		920		932					
892									
970	970	975	975	985	972	960	980		
		1025		1030				1041	
1060	1055	1065	1071	1080	1077	1060	1070	1055	v ₁ (A ₁) sym. SO ₃ stretch
1078	1070	1080	1082	1105	1100	1080	1080	1088	
1120									
1193	1193	1170	1170	1160	1162	1185			
1230		1230							
					1242		1235	1248	v ₄ (E) asym. SO ₃ stretch
1260	1262	1270	1261	1270		1270		1263	
		1300		1310	1306		1302	1268	
								2092	
								2287	

(a) nos résultats.

(b) CIRUNA et ROBINSON⁹

(c) PALAVIT³⁰

(d) AUGER, LEGRAND, PUSKARIC, WALLART, NOEL³¹



III. - CHLOROSULFATES MIXTES D'ALUMINIUM ET DE METAUX ALCALINOTERREUX . -

A) Préparation à partir de HSO_3Cl :

La méthode de préparation est la même pour les trois cations alcalino-terreux envisagés.

En général on pèse des quantités stoechiométriques de AlCl_3 et MCl_2 . Le mélange est introduit en boîte sèche dans le réacteur tubulaire comprenant une plaque frittée à sa partie inférieure. Une tubulure latérale avec deux rodages est soudée à la partie inférieure. L'un des rodages est raccordé à la ligne d'azote sec, l'autre à un ballon. Ce dispositif permet la filtration en fin d'expérience (Fig. I₁).

Le réacteur ainsi préparé est coiffé d'une tête de piège rodée par laquelle on introduit SOCl_2 ou SO_2 . Dans ce dernier cas, le réactif gazeux est liquéfié dans le réacteur grâce à une jaquette thermostatée.

Après dissolution totale, on introduit une quantité mesurée de HSO_3Cl pour analyse (CARLO ERBA). Celle-ci est stoechiométrique ou supérieure . La précipitation intervient aussitôt. On laisse reposer 1 heure ou 2, une pression d'azote en-dessous de la plaque frittée maintenant le liquide au-dessus.

Puis on filtre, d'abord par gravité, ensuite par dépression dans le ballon.

Le solide est alors lavé plusieurs fois par le solvant : SOCl_2 ou SO_2 suivant le cas. Celui-ci est éliminé par un courant d'azote sec traversant le lit, et en fin d'essai, sous pression réduite en élevant la température jusque vers 80°C dans le cas de SOCl_2 .

On obtient dans les trois cas un solide blanc, pulvérulent, amorphe très hygroscopique qui est alors soumis au dosage après hydrolyse. Les

résultats obtenus sont les suivants, ramenés à $10^{-3} M_{II}$ dosé.

TABLEAU III.8

Composé	$M^{2+} \times 10^3$		$Al^{3+} \times 10^3$		$Cl^- \times 10^3$		$S^{VI} \times 10^3$	
	théor.	trouv.	théor.	Trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.
Ca^{2+}	1	0,98	2	1,99	8	8,07	8	8,04
Sr^{2+}	1	0,98	2	2,04	8	8,05	8	8,07
Ba^{2+}	1	1,00	2	2,04	8	8,00	8	7,95
$Ba^{2+} *$	1	1,00	2	1,96	8	7,86	8	8

B) - Préparation à partir de SO_3 :

Les chlorosulfates mixtes d'aluminium et de métaux alcalinoterreux peuvent aussi être obtenus en faisant réagir SO_3 sur les chloroaluminates. La réaction a été faite en solution dans SO_2 , dans le cas du sel de baryum.

$BaCl_2$ et $AlCl_3$ sont pesés pour avoir un rapport molaire égal à 1/2. On condense sur le mélange un excès de SO_2 . Après dissolution totale on ajoute une quantité stoechiométrique de SO_3 .

La précipitation est immédiate. Après filtration on lave avec SO_2 dont l'excès est éliminé à température ordinaire, sous pression réduite.

Le résidu pulvérulent est amorphe. Le dosage répond à la formule $(Al(SO_3Cl)_4)_2 Ba$ (tableau III.8 *) et la courbe de thermolyse est superposable avec celle du produit d'attaque de $(Al(Cl_4))_2 Ba$ par HSO_3Cl .

C) Caractérisation :

On voit dans le tableau (III.8) que le rapport S/Cl est égal à 1 ; S/Al et S/M sont respectivement égaux à 4 et à 8. Ce résultat analytique s'accorde

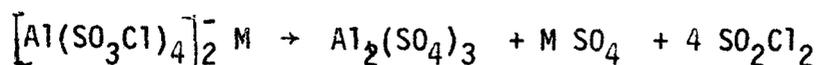
avec la formulation $M[Al(SO_3Cl)_4]_2$ ou $2 Al(SO_3Cl)_3, M(SO_3Cl)_2$. Il se distingue du mélange des chlorosulfates pour plusieurs raisons.

- 1) Le chlorosulfate mixte est amorphe, alors que tous les chlorosulfates alcalinoterreux sont cristallisés.
- 2) Dans le cas de Sr^{++} et Ba^{++} d'ailleurs, l'action de HSO_3Cl sur le chlorure donne dans les mêmes conditions de travail des solvates à 2 HSO_3Cl pour Sr^{2+} et plusieurs solvates $Ba(SO_3Cl)_2$ n HSO_3Cl , avec n compris entre 1 et 3 avec Ba^{2+} . Le chlorosulfate mixte n'est solvaté dans aucun des trois cas.
- 3) La décomposition thermique, différente de celle des chlorosulfates donne des courbes $\Delta m = f(\theta)$ présentant de grandes analogies avec celles relatives aux sels alcalins correspondants. Elle sont, à peu de chose près toutes superposables.

Une première perte débute vers $220^\circ C$ dans les trois cas (Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++}) et conduit aux alentours de $360 - 370^\circ C$ à un mélange de sulfate d'aluminium et de sulfate de M_{II} (Fig. III₃). Dans aucun essai nous n'avons pu mettre en évidence un sulfate double ' comme dans le cas des sels de Na^+ et K^+ .

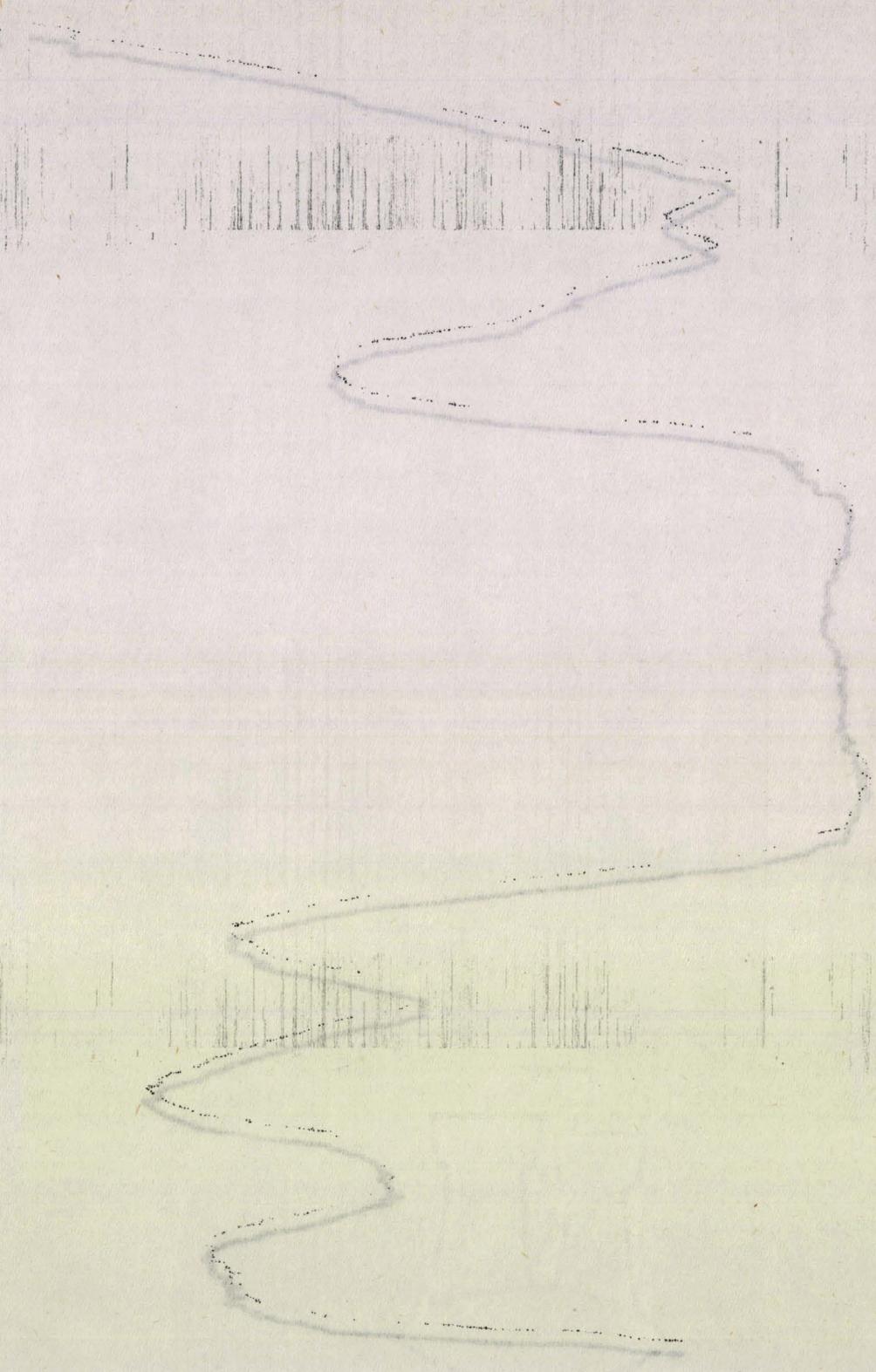
Puis le sulfate d'aluminium se transforme en oxyde. Le résidu final est le sulfate alcalinoterreux et l'oxyde Al_2O_3 .

En excluant cette dernière transformation, la réaction peut donc s'écrire :



L'absence totale de chlorure montre que cette dégradation est différente de celle d'un mélange.

1500 1000 900 800 700 600



Ca. $\text{Mg}(\text{CO}_3)$
Fig. III. Abscissa I.B.

4) Enfin les spectres d'absorption I.R. sont quasi-superposables. De plus, ils sont presque identiques à ceux des composés alcalins correspondants²⁹. Nous reproduisons dans la figure III.4 le spectre d'un des sels alcalinoterreux et reportons dans le tableau comparatif (III.9) les fréquences relevées.

TABLEAU III.9
Spectres I.R. des différents sels

Sel de Ca (a)	Sel de Sr (a)	Sel de Ba (a)	Sel de Li (b)	Sel de Na (b)	Sel de K (b)
545	545	545	550	545	545
600	600	600	600	590	595
650	650	650	650	645	630
			855	855	855
			890	885	880
1085	1085	1085	1085	1080	1078
1205	1205	1200	1205	1205	1200
1325	1325	1330	1330	1340	1340
1350	1350				

(a) nos résultats

(b) résultats de DRACHE²⁹

La concordance est remarquable si l'on excepte les deux fréquences supplémentaires trouvées pour les sels alcalins. L'intensité de ces dernières augmente avec le temps. Elles peuvent être attribuées à l'hydrolyse. Nous avons vérifié dans notre cas, après un certain temps, l'apparition d'une raie vers 900 cm^{-1} que nous pensons pouvoir attribuer à la ν_s de S-OH.

Si les données de la spectroscopie de vibration sont actuellement insuffisantes pour les raisons déjà exposées lors de l'étude des chlorosulfates

alcalinoterreux (difficultés expérimentales pour atteindre le domaine des vibrations S-Cl en I.R. et en Raman), les fréquences observées correspondent néanmoins à celles du groupement SO_3 dans les chlorosulfates (tableau III.7).

Tous ces résultats, bien qu'encore insuffisants, seraient en faveur de l'existence de quatre groupements SO_3Cl équivalents par aluminium.

IV. - REACTION DES CHLOROALUMINATES ALCALINOTERREUX AVEC L'AMMONIAC . -

L'action de l'ammoniac gaz sur les chloroaluminates alcalinoterreux est apparue assez complexe et nous avons repris dans un premier temps l'étude de la réaction de NH_3 gaz sur les chlorures alcalinoterreux^{37 38 39} et $AlCl_3$ ⁴⁰. Ces essais ont été réalisés à température ambiante avec de l'ammoniac, d'abord fortement dilué par de l'azote sec, puis avec le gaz pur.

Nous avons formé ainsi $AlCl_3, 6 NH_3$ cristallisé. $BaCl_2$ reste inaltéré. Par contre dans les conditions opératoires (température et pression ordinaires) les chlorures de Ca et de Sr fixent un peu moins que 8 NH_3 par mole (7,50 et 7,85 respectivement). Ces ammoniacates ont une tension de vapeur très importante et perdent d'ailleurs NH_3 sous courant d'azote, le terme final à température ambiante toujours, étant $CaCl_2, 2 NH_3$ et $SrCl_2, NH_3$.

La réaction de NH_3 gaz sur les chloroaluminates alcalinoterreux est très exothermique. Pour éviter l'élévation de température, il est nécessaire d'opérer au départ à forte dilution et dans un bain réfrigérant. NH_3 est desséché sur des colonnes de potasse, puis sur du sodium en rubans.

Le dispositif utilisé lors des premiers essais était constitué par une plaque de verre fritté sur laquelle on déposait le solide.

Les ruptures d'appareillage s'étant révélées extrêmement fréquentes nous avons modifié le réacteur de façon à supprimer la plaque frittée (Fig.III.5). Les gaz arrivent à la partie inférieure et traversent le lit de solide.

Un agitateur manuel en verre permet de le diviser à l'abri de l'atmosphère, grâce à une bague d'étanchéité en téflon. Deux robinets à vide permettent d'isoler le réacteur de la ligne de gaz et de suivre la variation de masse.

Au début de l'essai le rapport des débits d'azote et d'ammoniac est de l'ordre de 15 et la température de -10°C . Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, on diminue la dilution et augmente la température pour terminer par l'ammoniac pur à température ambiante. Le solide devient de plus en plus divisé, a tendance à se tasser en faisant éclater le réacteur et augmente de volume de façon spectaculaire (5 à 6 fois).

En fin d'essai, l'augmentation de masse correspond à la fixation de 18 à 19 millimoles environ de NH_3 par millimole de $\text{M}(\text{AlCl}_4)_2$ pour $\text{M} = \text{Ca}$ et Sr et de 12 millimoles environ pour Ba (tableau III.10).

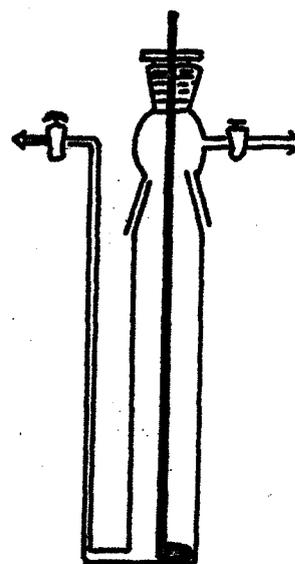


FIG.III₅

TABLEAU III.10

Fixation de NH_3 à température ambiante (thermicité contrôlée)

Composé	Quantité initiale		NH_3 fixé		NH_3
	Masse	Mole. 10^3	Masse	Mole. 10^3	$M(\text{AlCl}_4)_2$
$\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$	3,6333g	7,65	1,5615g	91,75	12,1
$\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$	2,7508g	6,46	2,0773g	122	18,9
$\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$	3,1786g	8,42	2,6088g	153,5	18,25

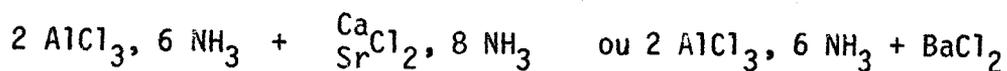
L'analyse chimique confirme ces résultats, mais ces produits, en particulier les sels de Ca et de Sr, ayant une forte tension de vapeur, la teneur en NH_3 diminue fortement lorsqu'on fait plusieurs dosages successifs.

Dans tous les essais les clichés de diffraction X révèlent la présence de $\text{AlCl}_3, 6 \text{NH}_3$.

En soumettant les échantillons à une extraction par l'ammoniac liquide desséché et distillé préalablement sur sodium, la quantité de produit soluble est extrêmement faible (< 1%) et est constituée de NH_4Cl .

Le thermogramme des produits obtenus apparaît identique à celui des mélanges $2 \text{AlCl}_3, 6 \text{NH}_3 + \text{MCl}_2(x \text{NH}_3)$ dans tous les cas.

De l'ensemble de ces résultats et des données bibliographiques, il ressort que l'ammonolyse réalisée en contrôlant la thermicité de la réaction conduit à un mélange d'ammoniacates :



Le fait que NH_4Cl ne se forme qu'à l'état de traces, exclut la substitution partielle ou totale des atomes de chlore par des groupements

NH_2 dans les ions AlCl_4^- et la formation d'amidoaluminate⁴¹.

Néanmoins, si l'on ne modère pas la réaction au début (basse température et gaz dilué), NH_4Cl apparaît comme constituant des produits de réaction et parfois comme seule phase cristallisée.

L'existence d'un second mécanisme faisant intervenir le chlorure d'ammonium, donc également les ions amidures NH_2^- apparaît dès que la température s'élève.

L'étude expérimentale quantitative a été tentée avec $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ puisque nous avons observé, dans des essais à température non contrôlée, l'apparition de colorations assez intenses et variables suivant le degré d'avancement de la réaction. Cependant les difficultés expérimentales particulières nous sont rapidement apparues. Tout d'abord il est indispensable d'opérer avec de l'ammoniac très dilué sinon on a des fluctuations thermiques importantes en raison de l'exothermicité de la réaction. D'autre part si l'on élève trop la température (à partir de 130°C), le produit de réaction devient partiellement liquide par suite de la formation locale d'eutectiques. Dans ce cas le réacteur se bouche après avoir fixé très peu d'ammoniac (environ 0,7 moles NH_3 pour 1 mole de chloroaluminate). Le chloroaluminate apparaît seul sur le cliché X.

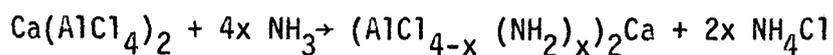
A température plus basse les grains s'agglomèrent et conduisent presque toujours au bris du réacteur avant la fin de l'essai.

Ainsi, dans un essai à 80°C où le résidu a pu être récupéré, on fixe 6 moles NH_3 par mole de $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$. Il apparaît alors, sur le cliché les raies de NH_4Cl et de $\text{AlCl}_3, 6 \text{NH}_3$. Ce résultat montre qu'à 80°C , on a deux types de réaction. Le choix de la température pour pouvoir isoler un seul mécanisme se trouve ainsi considérablement réduit.

Un essai à 100°C a pu être mené à terme grâce à une agitation manuelle très fréquente. Comme le solide durcit fortement, l'agitateur doit être en acier inox. La masse du réacteur devient trop importante et seul le trébuchet est utilisable affectant ainsi la précision des pesées.

L'échantillon soumis à la fin de l'essai à un courant d'ammoniac pur fixe environ 11,5 NH₃ par Ca(AlCl₄)₂. La formation de NH₄Cl est certaine. Il se dépose partiellement sur les parties froides du réacteur et dans les tubulures. L'élimination du chlore de AlCl₄⁻ implique une substitution par NH₂. Il est cependant difficile de l'évaluer quantitativement, cette évaluation nécessitant une élimination totale de NH₄Cl, donc l'utilisation d'un solvant. NH₃ ou CH₃OH, qui risque de dissoudre ou d'altérer le chloroaluminate substitué.

Le dosage du solide global montre que le rapport N/Cl est voisin de 1,4. Il est en accord avec l'hypothèse d'après laquelle NH₃ réagit selon:



Partant de cette hypothèse on a les possibilités suivantes :

- (1) a (AlCl₄)₂Ca 0 NH₄Cl
- (2) b [AlCl₃(NH₂)]₂Ca 2b NH₄Cl
- (3) c [AlCl₂(NH₂)₂]₂Ca 4c NH₄Cl
- (4) d [AlCl(NH₂)₃]₂Ca 6d NH₄Cl
- (5) e [Al(NH₂)₄]₂Ca 8e NH₄Cl

Le dosage du produit brut donne les résultats ci-dessous ramenés à 10 Al, ce qui correspond à 2,75 g.

Al	10	N	55,9
Cl	39,8	Ca	5

En se basant sur l'hypothèse ci-dessus on voit que la moitié de l'azote est sous forme de NH_4Cl . Le mélange de chloroaluminates substitués correspond dans ce cas au dosage suivant :

Al	10	
Cl	11,9	
N	28	soit $\text{Al} [\text{Cl}_{1,19}(\text{NH}_2)_{2,8}]_2 \text{Ca}$
Ca	5	

Le bilan pondéral s'établirait alors comme suit :

5 Al $[\text{Cl}_{1,19}(\text{NH}_2)_{2,8}]_2 \text{Ca}$	=	1,345
27,9 NH_4Cl		<u>1,49</u>
		2,83 g au lieu de 2,75

En fait aussi bien la décomposition thermique que l'extraction par CH_3OH montrent que la teneur en NH_4Cl calculée est raisonnable. Etant donnée la complexité des seuls amidoaluminates de Ca^{+1} , la vérification quantitative de l'hypothèse ci-dessus sort du cadre de ce travail, d'autant plus que la réussite des essais à température élevée est extrêmement aléatoire.

V) . - TETRAHALOGENOALUMINATES MIXTES . -

La réaction de l'ammoniac sur les chloroaluminates à température élevée semble conduire à une substitution partielle des halogènes, mais forme un produit secondaire difficile à éliminer: NH_4Cl .

Il nous a paru intéressant d'examiner une telle substitution dans un cas où l'abord expérimental était plus facile, c'est celui de l'échange d'halogène par un autre halogène.

Afin de réduire le problème à sa plus simple expression nous avons choisi de synthétiser directement le tétrahalogénoaluminate mixte à partir de AlCl_3 et d'un bromure soluble dans SO_2 : KBr .

L'existence de tétrahalogénoaluminates mixtes avait déjà été signalée à deux reprises dans la littérature. Dans les deux cas, le cation associé était d'ailleurs un cation ammonium substitué .

Ainsi en 1968, KIDD et TRUAX⁴² étudiant les solutions de Al_2Br_6 et de $(nC_3H_7)_4NBr$ dans le dichlorométhane mettaient en évidence par R.M.N. de ^{27}Al , les pics dus aux cinq ions $(AlCl_n Br_{4-n})^-$ $0 \leq n \leq 4$.

En 1970, BRADLEY , BRIER et JONES²³ caractérisent les mêmes ions par spectroscopie I.R. et Raman en partant de solutions, soit de $AlCl_3$ et $(CH_3)_4NBr$; $AlBr_3$ et $(CH_3)_4NCl$ ou enfin $(CH_3)_4N(AlCl_4)$ et $(CH_3)_4N(AlBr_4)$ dans le nitrométhane.

A partir des spectres de $AlCl_4^-$ et $AlBr_4^-$ un calcul de constantes de forces permet aux auteurs de déterminer les fréquences caractéristiques des ions mixtes. Ils déterminent ensuite les proportions des espèces en présence d'après l'intensité des pics en diffusion Raman.

Nous inspirant de ce travail nous avons condensé SO_2 sur un mélange mole à mole de $AlCl_3$ et KBr . Après évaporation du solvant on obtient un solide blanc, pulvérulent, cristallin qui, s'il est mis en contact avec l'atmosphère libre des vapeurs de brome.

Le cliché X du solide ne révèle que les raies de $KAlCl_4$. L'analyse indique qu'on a globalement 3 Cl pour 1 Br bien que, non broyé, le produit paraisse hétérogène. Le brome a été dosé par fluorescence X, l'halogène total par mercurimétrie. Le spectre Raman est reproduit sur la figure III.6.

Le tableau III.11 indique les pourcentages molaires trouvés, comparés à ceux de BRADLEY²³ dans le cas équivalent des mélanges équi-molaires $AlCl_3$ et $(CH_3)_4NBr$.

TABLEAU III.11

BRADLEY	NOS RESULTATS	ATTRIBUTION	% EN MOLES	
				BRADLEY
352 cm ⁻¹	355 cm ⁻¹	AlCl ₄ ⁻	32	29
308 cm ⁻¹	310 cm ⁻¹	AlCl ₃ Br ⁻	38	42
278 cm ⁻¹	279 cm ⁻¹	AlCl ₂ Br ₂ ⁻	22	23
247 cm ⁻¹	250 cm ⁻¹	AlClBr ₃ ⁻	8	6
214 cm ⁻¹	absente	AlBr ₄ ⁻		

Le mélange de tétrahalogénoaluminates, mis à part une faible perte de masse à partir de 80. °C, se décompose vers 500°C comme le tétrachloroaluminat de K. Le résidu solide est essentiellement constitué de chlorure de potassium (~ 98%) . On peut donc écrire :



Le chlore est pratiquement sans action à température ordinaire. Par contre NOCl réagit immédiatement avec substitution de Br par Cl. Mais pour mener la réaction à terme, il est nécessaire de broyer au maximum le solide et d'élever la température.

Nous nous proposons d'étudier les mêmes équilibres avec les sels alcalinoterreux.



- . RESUME et CONCLUSIONS . -

Le présent travail est consacré essentiellement aux chloroaluminates alcalinoterreux, signalés dès 1904, mais, en fin de compte très peu étudiés en particulier au point de vue chimique.

Nous avons été considérablement gênés et retardés dans cette étude par des données erronées ou très peu sûres et qui nous ont conduits à reprendre certains travaux pour partir de bases saines.

Il en résulte une facture un peu disparate de ce mémoire.

Nous avons dans un premier temps repris les essais de synthèse, soit par fusion directe, soit par réaction en solution.

Si la première méthode est acceptable, la deuxième est bien préférable. Utilisant deux solvants commerciaux SO_2 et SOCl_2 , elle permet l'obtention directe de solutions ou, après évaporation, des solides. Avec SOCl_2 il se forme facilement des solvates ; avec SO_2 on aboutit directement aux chloroaluminates non solvatés forme basse température (avec Sr et Ba) qui se transforment lentement, mais irréversiblement en forme haute température par chauffage. Cette forme haute température a la même structure que celle des chloroaluminates obtenus par fusion. Cette synthèse a été étendue aux chlorogallates de Li^+ , Na^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} .

La stabilité thermique des chloroaluminates alcalinoterreux est comparable. En régime dynamique ($150^\circ\text{C}/\text{h}$) elle débute entre 280°C et 350°C .

Cette température croissant lorsque l'E.N. du cation diminue. La décomposition se fait suivant :



qui est donc réversible et qui montre l'avantage de la préparation en solution. Les solvates avec $SOCl_2$ se décomposent en-dessous de $100^\circ C$. A chaque chloroaluminate correspond un cliché X reproductible que nous comparons à ceux de SCOTT et BELT. Nous donnons aussi les caractéristiques des formes de basse température pour Sr et Ba.

L'examen des spectres de diffusion Raman confirme que les sels alcalinoterreux contiennent l'ion $AlCl_4^-$ de géométrie tétraédrique. En ce qui concerne les chloroaluminates solvatés, la comparaison des spectres Raman obtenus à température ambiante et 80 K, avec ceux du chlorure de thionyle réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, nous permet de penser que les molécules de solvant se fixent sur les cations divalents.

Les chloroaluminates alcalinoterreux réagissent facilement avec l'acide chlorosulfurique pour donner des chlorosulfates mixtes d'aluminium et de métal alcalinoterreux. Bien qu'il n'existe pas encore de preuve formelle, il semble que l'on puisse les formuler comme des chlorosulfatoaluminates $M_{II}(Al(SO_3Cl)_4)_2$, tout à fait analogues aux sels alcalins correspondants.

Ils sont radicalement différents des mélanges de chlorosulfates. A ce propos nous avons montré que contrairement à la seule donnée bibliographique existante, on obtient toujours par réaction de HSO_3Cl sur $SrCl_2$ ou $BaCl_2$ des solvates et suggéré un mécanisme de décomposition thermique des chlorosulfates qui semble valable dans tous les cas connus.

La dégradation thermique des chlorosulfatoaluminates conduit en un premier temps au mélange des sulfates puis au mélange sulfate alcalinoterreux-alumine. Les courbes de thermolyse sont superposables non seulement

pour tous les alcalinoterreux, mais aussi pour les sels alcalins connus. Cette analogie se retrouve dans les spectres d'absorption I.R. dans lesquels on retrouve les fréquences attribuables au groupement SO_3 dans les chlorosulfates.

L'ammonolyse des chloroaluminates est une réaction très exothermique. Si l'on impose des conditions telles que la température reste voisine ou inférieure à l'ambiante, la réaction principale est la formation de l'ammoniacate $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ et du chlorure alcalinoterreux ou de son ammoniacate s'il est stable.

A température élevée la réaction ne peut être étudiée (et dans des conditions expérimentales très difficiles) qu'entre 80°C , où intervient encore partiellement la formation d'ammoniacates, et 130°C où le produit commence à fondre localement.

Aux environs de 100°C la formation de NH_4Cl en quantité importante est certaine, ce qui implique la substitution des halogènes. L'hypothèse de la formation de chloroamidoaluminates nous semble la plus vraisemblable.

Enfin la réaction de AlCl_3 sur KBr dans SO_2 nous a semblé être une voie d'accès commode aux chlorobromoaluminates connus par ailleurs, mais seulement dans le cas de cations organiques. On montre par spectroscopie Raman que l'on aboutit à un mélange d'espèces $\text{KAlCl}_x\text{Br}_{4-x}$. La composition du mélange dans le cas où $\text{AlCl}_3/\text{KBr} = 1$ comparée à celle du mélange obtenu à partir de AlCl_3 et $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ dans des conditions analogues, montre que cette substitution n'est pas influencée par le cation.

L'ensemble de ces résultats, qui nous a suggéré de multiples directions de recherches est à considérer comme un point de départ d'une étude plus approfondie.

- . BIBLIOGRAPHIE . -

- 1) Baud Annales de Chimie et de Physique (8), 1,1904, p.51.
- 2) J.Kendall, E.D.Grittenden et H.K.Miller. J.A.C.S. 45, 1923, p.963.
- 3) A.F.O.Germann et C.R.Timpany. J.Phys.Chem. 29, 1925, p.1423.
- 4) A.F.O.Germann et D.M.Birosel. J.Phys.Chem. 29, 1925, p.1469.
- 5) R.F.Belt et H.Scott. Inorg.Chem. 3, 12, 1964, p.1785.
- 6) J.Reedijk et W.L.Groeneveld. Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 87, 1968, p.513.
- 7) P.I.Fedorov, S.K.Nedev et Kuo Yuan Liu. Zh.Neorg.Khim.11,(2), 1966, p.406.
- 8) P.I.Fedorov, G.A.Lovetskaya et O.U.Sharkadi. Zh.Neorg.Khim.14,(9), 1969, p.2595.
- 9) J.A.Ciruna et E.A.Robinson. Canadian Journal of Chemistry 46, 1968, p.1715.
- 10) H.Spandau et E.Brunneck. Z.anorg.allgem.Chem. 270, 1952, p.201.
- 11) L.Friedman et W.P.Wetter. J.Chem.Soc.(A), 1967, p.36.
- 12) P.Barbier. Thèse 3° Cycle, Lille, février 1970.
- 13) P.Barbier. Communication personnelle.
- 14) N.C.Baenziger. Acta.cryst. 4, 1951, p.216.
- 15) J.A.Ibers. Acta. cryst. 15, 1962, p.967.
- 16) R.D.Ellison, H.A.Levy, K.W.Fung. Inorg.Chem.11,4, 1972, p.833.
- 17) T.W.Couch, D.A.Lokken, J.D.Corbett. Inorg.Chem. 11,2, 1972, p.357.
- 18) R.K.Mc Mullan, D.J.Prince, J.D.Corbett. Inorg.Chem.10,8, 1971, p.1749.
- 19) H.Gerding et H.Houtgraaf. Rec.Trav. Chim. Pays-Bas, 72, 1953, p.21.
- 20) D.E.H.Jones et J.L.Wood. Spectrochimica. Acta 23A, 1967, p.2695.
- 21) S.J.Cyvin, P.Klaboe, P.Rytter et H.A.Oye. J.Chem.Phys.52,1970, p.2776.
- 22) G.Torsi, G.Mamantor et G.M.Begun. Inorg.Nucl.Chem.Letters. 6, 1970, p.553
- 23) P.H.Bradley, P.N.Brier et D.E.H.Jones. J.Chem.Soc.A, 1971, p.1397.
- 24) P.Barbier, G.Mairesse, F.Wallart et J.P.Wignacourt C.R.275 C, 1972, p.475.
- 25) R.W.Turner et E.L.Amma .J.A.C.S. 88, 1966, p.1877.
- 26) R.W.Turner et E.L.Amma. J.A.C.S. 88,1966, p.3243.

- 27) Cl.Sourisseau Thèse 3° Cycle, Paris, juin 1969.
- 28) Y.Auger. Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, février 1970.
- 29) M.Drache. Thèse 3° Cycle, Lille, Septembre 1971.
- 30) G.Palavit. D.E.A. Lille, 1969.
- 31) Y.Auger, P.Legrand, E.Puskaric, F.Wallart et S.Noël. Spectrochimica Acta
27A, 1971, p.1351.
- 32) R. De Jaeger, Thèse, Lille, 1973. voir aussi 34
- 33) A.W.Hixson et Tenney . Ind.Eng.Chem. 33, 1941, p.1472.
- 34) E.Puskaric. Thèse 3° Cycle, Lille, mai 1969.
- 35) D.A.Long et R.T.Bailey . Trans.Faraday. Soc. 59, 1963, p.594.
- 36) K.Nakamoto. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds
- 37) Hüttig. Z.anorg.Chem. 123, 1922, p.31.
- 38) Hüttig. Z.anorg.Chem. 124, 1922, p.323- 328 - 330.
- 39) Hüttig et Martin .Z.anorg.Chem. 125, 1922, p.269.
- 40) Baud C.R. 130, 1900, p.131.
132, 1901, p.134 - 553- 690.
- 41) P.Palvadeau . Thèse, Nantes, décembre 1972.
- 42) R.G.Kidd et D.R.Truax. J.A.CS. 90, 1968, p.6867.

S^{VI+} : gravimétrie du sulfate de baryum.

Azote : N total par la méthode de Dewarda.

NH₄⁺ par la méthode Kjeldahl.

III. - APPAREILLAGES . -

Les principales techniques utilisées au cours de ce travail sont :

- *Analyse thermogravimétrique :*

Thermobalance ADAMEL couplée à un graphispot SEFRAM à double piste permettant l'enregistrement simultané de la température et de la variation de masse. Le programme de chauffe le plus usité est 150°C/h.

- *Diffraction X :*

Utilisation de la radiation $\lambda_{K\alpha}$ du cuivre (1,5418 Å) filtrée par le nickel. Chambres Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence. Dépouillement des clichés photographiques au microdensitomètre Joyce.

Goniomètre PW 1050/25 Philips avec compteur proportionnel.

- *Spectroscopie :*

. *Absorption infrarouge :* spectromètre PERKIN-ELMER 457 à double faisceau.

. *Diffusion Raman :* spectromètre Raman-Laser CODERG PH.1 équipé d'un laser Spectra Physics à Argon ionisé, de longueurs d'ondes 4880 et 5145 Å, de puissance 1,5 W.

Spectromètre Raman-Laser CODERG T800 équipé d'un laser CRL 52, à krypton ionisé, de longueur d'onde 6471 Å et d'une puissance de 300 mW au niveau de l'échantillon.

Utilisation d'une platine tournante pour les poudres et d'une platine cryostat à circulation d'azote liquide permettant l'étude à 80°K.