

50376
1973
96

50376
1973
96

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de
DOCTEUR TROISIEME CYCLE
(Chimie Structurale)



par

Bernard DUBOIS

BROMOALUMINATES MONOVALENTS
SYNTHESES-STRUCTURES-CARACTERES CHIMIQUES

Soutenu le 6 Avril 1973 devant la Commission d'examen

MM. J. HEUBEL

Président

M. DELHAYE

B. VANDORPE

Examineurs

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	Physique
M.	BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M.	BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Botanique
M.	CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	DECUYPER Marcel	Mathématiques
M.	DEDECKER Paul	Mathématiques
M.	DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité et Electronique
M.	GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)

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

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

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

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bènoni	Zoologie
M.	BONNEMAN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial

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

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

Sciences Economiques
Physiologie Animale
Mathématiques
Radio-Electricité et Electronique
Electronique
Psychologie
Physique
Géographie
Chimie Biologie
Chimie Minérale Appliquée
Informatique
Psychologie
Chimie Minérale
Génie Mécanique
Géologie
Mathématiques

A la Mémoire de Mon Père,
A Ma Mère,
A Mes Soeurs,

Témoignage d'Affection et de Reconnaissance.

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Monsieur le Professeur HEUBEL m'a accueilli dans son service et a assuré mon initiation à la recherche. Ses conseils m'ont été très précieux et j'ai toujours trouvé auprès de lui l'appui qui m'était nécessaire. Son intérêt ne s'est jamais démenti et il n'a cessé de m'encourager dans mon travail, même lorsque, en plein accord avec lui, j'ai quitté son équipe. Je lui sais gré de la compréhension dont il a toujours fait preuve à mon égard et lui exprime ma plus profonde gratitude.

Monsieur le Professeur DELHAYE a accepté d'examiner ce travail, je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur VANDORPE, Maître de Conférences, m'a intégré dans son service et a dirigé mes recherches. Il a développé mon intérêt pour la recherche et n'a cessé de me guider et de me conseiller dans les différentes phases de mon travail. Ses suggestions et l'aide permanente qu'il m'a apportées m'ont été très précieuses. Je lui exprime mon extrême reconnaissance.

Je ne saurais oublier pour leur collaboration les Chercheurs et les Techniciens des Laboratoires de Chimie Minérale et plus précisément Michel DRACHE qui a su, par son amicale sympathie, faire régner un climat agréable de travail. Je remercie vivement Mademoiselle LHOYEZ qui a effectué l'impression de ce mémoire avec soin.

INTRODUCTION

Le présent travail s'insère dans l'étude des dérivés du groupe IIIB entreprise au laboratoire et centrée jusqu'à présent, sur les dérivés chlorés, les chlorosulfates et les sulfates de l'aluminium et du gallium.

Notre contribution porte sur les dérivés bromés de l'aluminium. Un fil directeur pouvait être trouvé dans la similitude entre AlCl_4^- et AlBr_4^- , l'expérimentation devant être à priori plus délicate en raison de l'extrême hygroscopicité des dérivés bromés et de l'absence de données bibliographiques sur la caractérisation de ces composés.

Les seuls travaux effectués à ce jour et dont il est fait mention dans la bibliographie, concernent surtout le tracé des diagrammes $\text{AlBr}_3 - \text{MBr}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) et des systèmes ternaires $\text{AlBr}_3 - \text{MBr} - \text{solvant}$. Les études effectuées à leur propos sont surtout physicochimiques et montrent l'existence des combinaisons définies $\text{MBr}, x\text{AlBr}_3$ ($x = 1 - 2$ et $3,5$). Aucun travail ne mentionne l'existence du tétrabromoaluminate de nitrosyle NOAlBr_4 qui, à priori, devrait

être le plus intéressant des bromoaluminates monovalents, ceci par analogie avec son homologue NOAlCl_4 .

Dans une première étape nous avons cherché à synthétiser NOAlBr_4 par action directe des bromures NOBr et AlBr_3 . Sa préparation (en milieu solvant ou non) et sa caractérisation (clichés X, comportement thermique et spectres Raman) font l'objet du premier chapitre. L'étude Raman a permis de mettre en évidence le caractère ionique du tétrabromoaluminate de nitrosyle confirmé ensuite par voie chimique (réaction avec les bromures alcalins).

Le second chapitre est réservé à l'étude des tétrabromoaluminates alcalins (lithium, sodium et potassium). Plusieurs méthodes de synthèse sont décrites. Le sel de potassium a été obtenu sous deux formes cristallines mises en évidence par diffractométrie X et étude thermique. AlBr_4^- est caractérisé par spectrométrie Raman.

La conductimétrie de la réaction dans le solvant $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ a mis en évidence la formation de MAl_2Br_7 et nous a incité à en faire la synthèse. La préparation et la caractérisation des heptabromodialuminates alcalins MAl_2Br_7 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) font l'objet du chapitre III.

Enfin, le chapitre IV, aborde l'étude de quelques propriétés chimiques des tétrabromoaluminates. Les essais ont été faits dans le but principal de les relier aux tétrachloroaluminates. En plus de la substitution totale Br-Cl , la substitution partielle des halogènes par l'ion ClO_4^- y est abordée. Elle semble conduire aux dérivés mixtes de $\text{AlX}_2(\text{ClO}_4)_2^-$ ($\text{X} = \text{Br}$ ou Cl). La réaction avec H_2SO_4 constitue une nouvelle voie d'accès aux sulfates mixtes de sodium ou de potassium et d'aluminium. Elle est surtout intéressante parce qu'elle apporte des arguments en faveur de l'existence du sulfate mixte de lithium et d'aluminium. L'hydrolyse ménagée du tétrabromoaluminate de sodium conduit à la formation de son hexahydrate.

En tête du mémoire, nous avons rassemblé sous le même titre les techniques analytiques et les appareillages utilisés, ceci afin de donner plus de clarté à l'exposé.

-00000-

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

A. - DOSAGES . -

=====

Après hydrolyse (effectuée si nécessaire en milieu soule concentrée), tous les dosages sont effectués en solution aqueuse. Les différents éléments ou groupements rencontrés sont dosés par les techniques suivantes :

- . Aluminium . -

L'aluminium, précipité sous forme d'oxinate $Al(C_9H_6NO)_3$, est dosé soit par gravimétrie, soit par iodométrie, après bromuration de cet oxinate. La précipitation a lieu entre $pH = 4$ et $pH = 10$ par utilisation d'un tampon acétique (A).

Lors de dosages en série, le dosage par absorption atomique s'est avéré intéressant. Les concentrations des solutions doivent être alors comprises entre 10 et 200 p.p.m.

- . Chlorure - Bromure . -

La présence de Al^{+++} gêne un dosage classique par potentiométrie. Ceci nous a amené à utiliser la méthode au nitrate mercurique en présence de

nitroprussiate de sodium qui sert d'indicateur de fin de réaction. La solution de nitrate mercurique est titrée à partir d'une solution étalon de chlorure (A). Nous avons vérifié que dans notre cas, le dosage de Cl^- n'est pas influencé par la présence de ClO_4^- .

- . Soufre S^{VI} . -

On utilise la méthode classique : gravimétrie par précipitation du sulfate de baryum.

- . Azote . -

L'azote est dosé par la méthode de Dewarda.

- . Perchlorate . -

L'ion ClO_4^- du perchlorate est déterminé à l'état de chlorure Cl^- , après réduction par le nitrite de sodium, suivant la méthode précédente (A). Nous avons vérifié que le dosage reste valable en présence de Al^{3+} .

- . Cations alcalins M^+ . -

Les alcalins sont dosés par absorption atomique. Les solutions contiennent respectivement : 1 à 10 ppm de Li^+ , 0,5 à 3 ppm de Na^+ et 3 à 10 ppm de K^+ .

B. - APPAREILLAGES . -

Les différents appareils utilisés au cours des études sont les suivants :

- . Analyse thermogravimétrique . -

Elle est effectuée à l'aide d'une thermobalance ADAMEL à enregistrement graphique ou couplé à un enregistreur SEFRAM permettant d'enregistrer simultanément

ment la température et la variation de masse. Le programme de chauffe de 150°C/h est le plus couramment utilisé. Pour certains essais l'emploi d'une programmation plus lente ou plus rapide s'est avéré nécessaire.

- . Absorption atomique . -

Spectromètre PERKIN-ELMER 303.

Les dosages sont effectués avec une flamme air-acétylène (Li, Na et K) ou N₂O-acétylène (Al). Les lampes utilisées sont des lampes à décharge (Na et K) ou à cathode creuse (Li et Al).

- . Analyse conductimétrique . -

Conductimètre TACUSSEL et WISSENSCHAFTLICH TECHNISCHE WERKSTATTEN (type WBR à amplificateur logarithmique TAV) avec cellule thermostatée et électrodes de platine. Selon les caractéristiques du milieu, on utilise des électrodes à constante élevée ou faible.

- . Spectrométrie . -

(a) *Absorption infrarouge* : Les appareils utilisés sont les spectromètres à double faisceau PERKIN ELMER 457 et 221.

(b) *Diffusion Raman* : L'appareil utilisé est un spectromètre photoélectrique CODERG, type PH.1. La source excitatrice utilisée est un laser He-Ne OIP émettant la raie rouge 6328 Å .

- . Diffraction X . -

Diagrammes DEBYE-SCHERRER sur chambre de 360 mm de circonférence avec générateur Philips 1 KW. Le dépouillement des clichés est effectué à l'aide

d'un microdensitomètre JOYCE.

- Analyse enthalpique différentielle . -

Appareil DSC 1B PERKIN-ELMER.

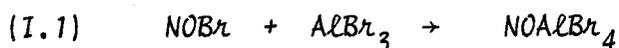
-00000-

Chapitre I

LE TETRABROMOALUMINATE DE NITROSYLE

Aucune donnée bibliographique ne signale l'existence du tétrabromoaluminate de nitrosyle NOAlBr_4 , ni à plus forte raison sa préparation et sa caractérisation.

La synthèse de NOAlBr_4 est basée sur la réaction directe des bromures suivant le schéma théorique :

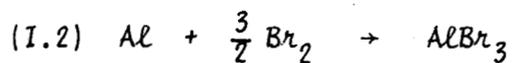


A. - REACTIFS . -

1. - Préparation et contrôle de pureté de AlBr_3 -

(a) Préparation :

Parmi les différentes méthodes proposées pour la préparation de AlBr_3 nous avons retenu l'action directe du brome sur l'aluminium (B), suivie d'une purification par distillation sous courant d'azote sec, selon la réaction:



L'appareillage utilisé est représenté sur la figure (I.1). Il est constitué principalement d'un réacteur (a) surmonté d'un condenseur à air (b) de 10 centimètres de haut qui est relié par l'intermédiaire de la tubulure (d) à un vase de récupération (c).

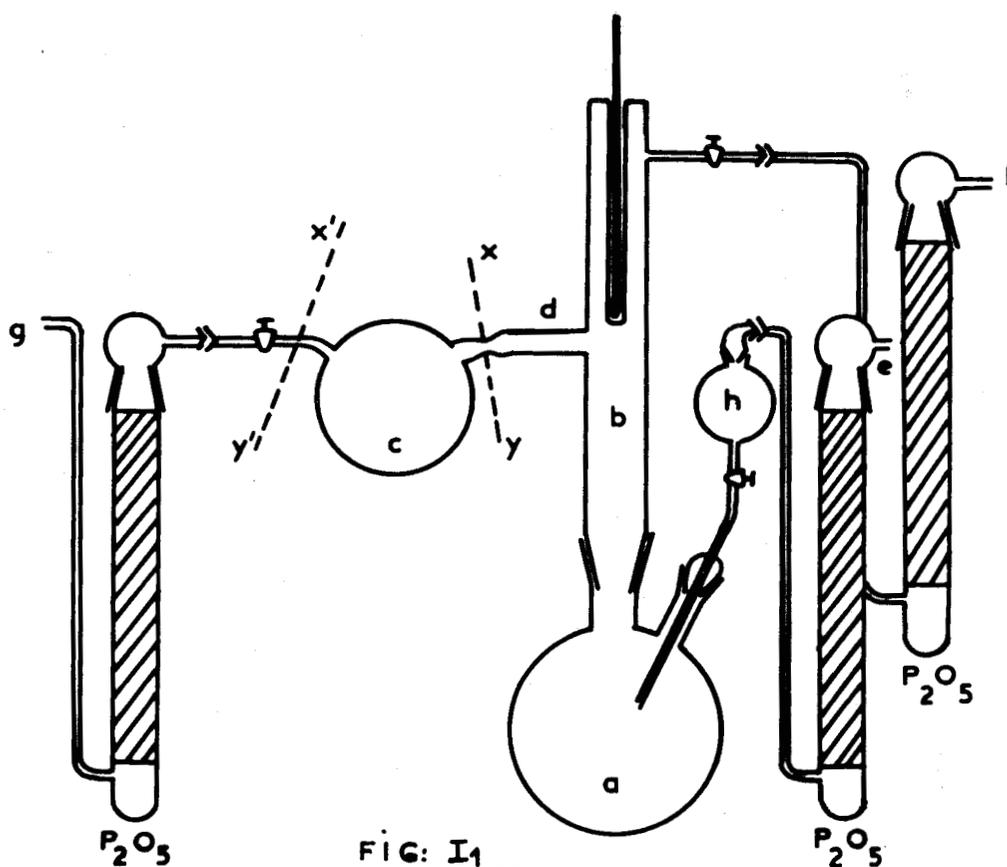


FIG: I₁

L'utilisation de graisse sur les rodages est exclue, AlBr₃ liquide et le brome attaquant très rapidement celle-ci. Aussi les rodages sont éliminés de cette partie de l'appareil. Un ruban d'aluminium à 99,99% est placé

dans le réacteur (a). Il est ensuite procédé au séchage de l'appareil, celui-ci étant parcouru par de l'azote sec dirigé de (g) vers (e) puis de (g) vers (f). Le courant d'azote est ensuite maintenu de (g) vers (f) durant la réaction ; on introduit, à l'aide de l'ampoule (h), le brome en défaut par rapport à la quantité d'aluminium introduite. Après la période d'initiation de la réaction, on règle l'addition de brome de telle sorte que la chaleur de réaction soit juste suffisante pour maintenir le bromure d'aluminium en ébullition à reflux dans le bas du condenseur à air (b). La réaction terminée, on chauffe le ballon (a) de façon à chasser le brome qui n'aurait pas réagi, jusqu'à ce que le brome condensé en (b) soit totalement incolore. Nous insistons sur la nécessité d'effectuer cette opération rapidement car un reflux prolongé est néfaste à la qualité du bromure d'aluminium obtenu. On inverse alors le courant d'azote de (f) vers (g) : AlBr_3 est distillé de (a) vers (c) maintenu à 0°C . Le produit recueilli est blanc et cristallisé en aiguilles. On scelle ensuite (c) suivant x y et x' y' de façon à récupérer AlBr_3 .

Le bromure d'aluminium recueilli est extrêmement hygroscopique, aussi est-il gardé dans des ampoules scellées jusqu'à son utilisation.

Avec une certaine dextérité, il est possible de préparer en une seule opération des quantités de l'ordre de 100g de AlBr_3 de bonne qualité. L'analyse du produit donne un rapport Br/Al très proche de 3 (tableau I.1, lignes (1), (2), (3)).

TABLEAU I.1

Prise initiale (mg)	$\text{Al} \times 10^3$		$\text{Br} \times 10^3$		Br/Al	Bilan pondéral (mg)
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.		
(1) 514	1,92	1,92(5)	5,70	5,76	3,00	512,6
(2) 636,5	2,38	2,37	7,14	7,19	3,03	639,2
(3) 423,2	1,58	1,60	4,74	4,76	2,97(5)	424
(4) 494,3	1,85	1,93	5,55	5,50	2,84	492,1
(5) 524,2	1,96	1,97	5,88	5,90	2,99	524,9
(6) 361	1,35	1,34	4,05	4,04	3,01	359,4

(b) Contrôle de pureté :

Une technique utilisant le benzène est souvent proposée pour éliminer les impuretés ; le bromure d'aluminium dissous dans C_6H_6 étant recueilli par cristallisation fractionnée. Par filtration et évaporation sous vide, nous pouvons améliorer facilement la qualité de $AlBr_3$ comme le montre l'analyse d'un produit commercial avant (tableau I.1 ligne 4) et après purification (tableau I.1 ligne 5). Par contre, partant d'un produit d'excellente qualité (tableau I.1, ligne 1), elle n'en améliore pas la pureté (ligne 6); ce qui est tout à fait normal.

Les déterminations du point de fusion du bromure d'aluminium donnent des valeurs comprises entre 97 et 97,5°C, valeurs en accord avec les données bibliographiques qui indiquent 97,5°C.

Le thermogramme de $AlBr_3$ présente une perte unique vers 130°C qui correspond à la distillation.

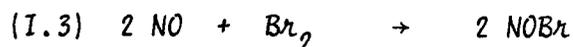
Les valeurs des distances interréticulaires d et des intensités relatives I/I_0 sont données pour $AlBr_3$ dans le tableau I-2. Bien que la structure de $AlBr_3$ soit connue, ces données ne figurent pas dans les tables ASTM récentes, aussi nous avons utilisé, pour identifier le bromure d'aluminium, nos valeurs.

TABLEAU I.2

d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
5,86	10	2,35	20
5,12	7,5	2,02	27,5
3,50	22,5	2,00	15
3,46	25	1,91	37,5
3,18	22,5	1,87	27,5
3,08	65	1,82	25
3,03(5)	100	1,71	17,5

2. - Préparation de NOBr :

Le bromure est préparé suivant la réaction classique (B) :



NO est obtenu par action d'une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium sur une solution acide de sulfate ferrique¹. Après dessiccation il barbotte dans du brome R.P. Le brome, initialement refroidi à 0°C, est amené progressivement vers -10°C au cours de l'introduction de NO. On suit la fixation de NO par pesées. Le produit est gelé à -110°C pour l'élimination sous pression réduite de NO en excès. Cette manière de procéder permet d'éviter une distillation susceptible d'entraîner une destruction partielle de NOBr. La pureté de NOBr est contrôlée par analyse chimique, par son point de fusion (-55,5°C) et par spectrométrie.

B. - SYNTHÈSE DE NOAlBr₄ . -
=====

1. - Préparation par action directe :

Nous utilisons NOBr en excès, ce qui lui fait aussi jouer le rôle de solvant. La figure I-2 montre l'appareil utilisé. Le réacteur B est traversé de bas en haut par un courant d'azote sec qui préserve l'ensemble de l'humidité extérieure. La légère surpression maintient le liquide sur la plaque de verre fritté sur laquelle

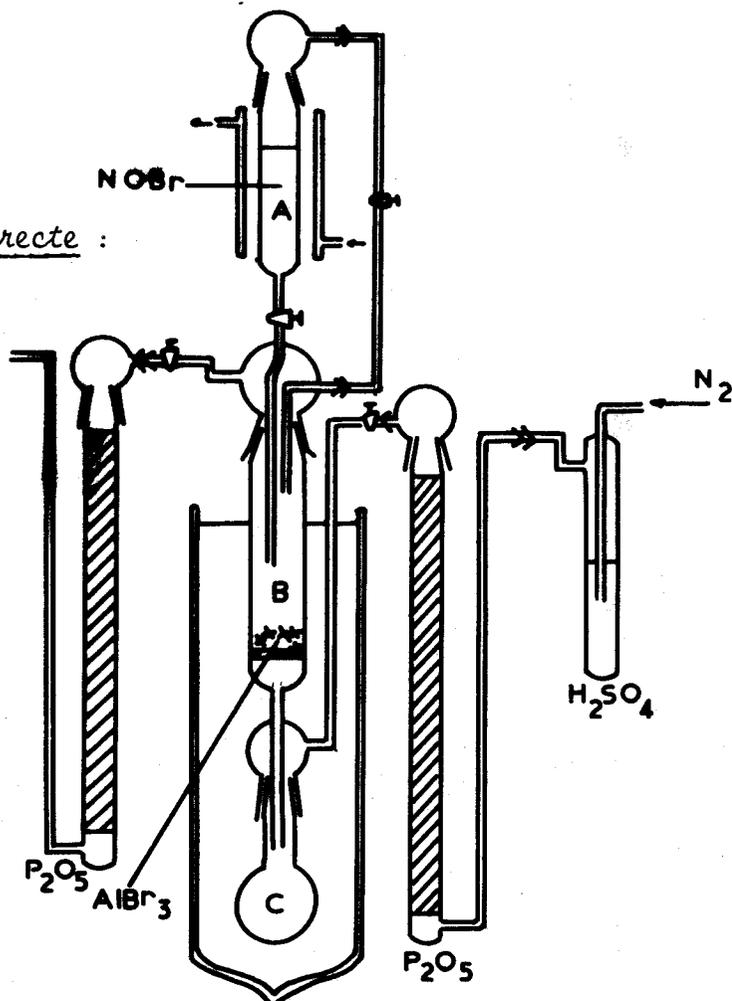


FIG: I₂

$AlBr_3$ est préalablement déposé. On introduit $NOBr$ à l'aide de l'ampoule (A) thermostatée à $-20^\circ C$ alors que le réacteur (B) est maintenu à $-25^\circ C$. Ces conditions thermiques sont nécessaires pour tempérer la réaction et éviter une détérioration de $NOBr$ durant l'opération. Dès le contact des deux réactifs, une réaction a lieu. Le bromure d'aluminium solide disparaît progressivement pour laisser place au bout de quelques heures à un liquide brun très sombre. On inverse alors le sens de balayage de l'azote. Le liquide s'écoule à travers la plaque poreuse de B en C .

L'excès de $NOBr$ est ensuite éliminé sous courant d'azote sec à la pression atmosphérique et à température ambiante. Cette étape est le point délicat de la préparation en raison de la difficulté d'élimination complète de Br_2 provenant de la décomposition partielle de $NOBr$, alors que NO est immédiatement entraîné par l'azote. En fin d'élimination, le résidu obtenu est pulvérulent et très légèrement coloré en rouge. L'analyse donne entre les différents éléments les rapports $Br/Al/N$ très voisins de 4/1/1. (tableau I-3) Le bilan pondéral est exact à moins de 1 % . La réaction :



est bien vérifiée.

TABLEAU I-3

Prise d'essai (mg)	$N \times 10^3$		$Al \times 10^3$		$Br \times 10^3$		Bilan pondéral (mg)
	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	
754	1,98	2	2,03	2	7,93	8	748,5
754	1,97	2	1,98	2	8,00	8	752
754	1,98	2	2,02	2	8,09	8	760,7

2. - Essais de préparation en solvant :

L'utilisation de solvant aurait pu faciliter l'élimination de NOBr après formation de NOAlBr₄, donc améliorer la préparation. Malheureusement les essais avec SO₂ et C₆H₆ notamment se sont soldés par des échecs.

Remarque sur la conservation de NOAlBr₄ :

Nous avons constaté que NOAlBr₄ évolue lentement au cours du temps en perdant du NO, alors qu'il se mouille de brome. Pour éviter cette dégradation partielle, nous conservons NOAlBr₄ vers -20°C.

C. - CARACTERISATION DE NOAlBr₄ . -

=====

NOAlBr₄ est extrêmement hygroscopique et nécessite d'être manipulé en boîte sèche.

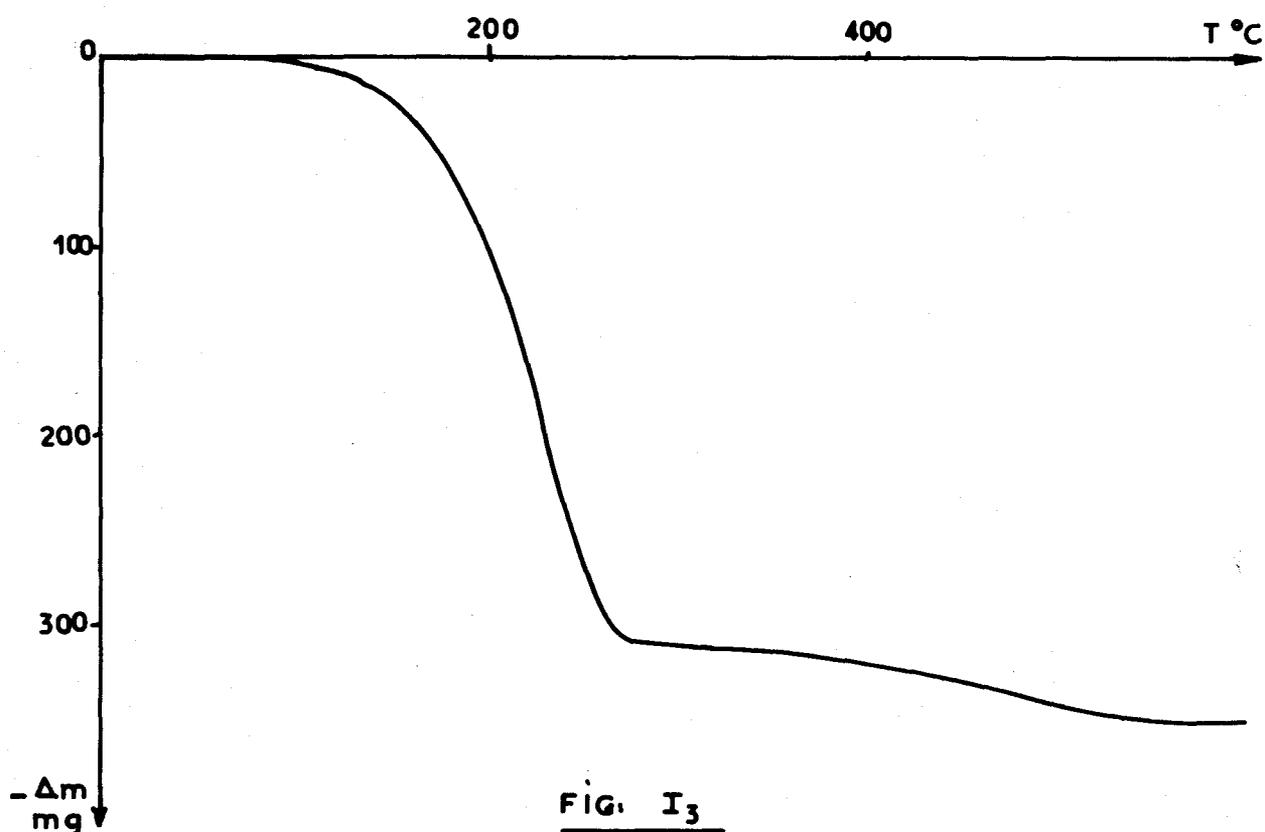
1.) Température de fusion :

La détermination a été faite sur le produit placé à l'abri de l'humidité dans un capillaire de verre Pyrex. La température de fusion trouvée est de 90,5 ± 0,5°C. On observe, après plusieurs cycles fusion-solidification, une légère dégradation du produit qui fait varier le point de fusion de plusieurs degrés.

2.) Comportement thermique :

En régime dynamique de chauffe de 150°C/h, le thermogramme du produit (figure I-3) présente vers 120°C une perte de masse s'effectuant en deux étapes

successives dont les rapports massiques sont variables suivant les essais, la première perte étant dans tous les cas plus importante. Il reste à 1000°C, un résidu cristallisé, non identifié, dont la masse correspond, quels que soient les essais, à 7-8% de masse initiale.



Bien que les schémas de dégradation n'aient pu être déterminés, il nous faut exclure dès à présent, les seules sublimations et la réaction inverse de (I.1). Ce comportement est très voisin de celui observé pour NOATCl_4^2 .

3.) Etude radiocristallographique :

L'étude du diffractogramme X du bromoaluminate de nitrosyle a été réalisée sur la poudre introduite en boîte sèche dans des capillaires de Lindeman ou en Pyrex. Les clichés, nets et exempts de fluorescence, ont été dépouillés et les résultats (d et I/I_0) sont reportés dans le tableau I-4.

TABLEAU I-4

d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
6,35	10	2,32	10
6,19	15	2,29	10
5,64	15	2,19	10
5,50	30	2,11	10
4,47	15	2,00	20
3,98	10	1,96	15
3,85	10	1,95	15
3,71	35	1,92	10
3,36	15	1,90	10
3,29	30	1,86	20
3,21	70	1,85	35
3,14	100	1,82	10
3,08	80	1,80	10
3,00	40	1,76	15
2,91	35	1,75	20
2,84	35	1,73	10
2,75	15	1,71	10
2,73	25	1,69	20
2,61	15	1,61	10
2,53	10	1,57	25
2,39	10	1,55	10
2,37	10	1,53	10

4.) Etude des spectres I.R. et Raman :

La figure (I-4) montre l'enregistrement du spectrogramme Raman de NOAlBr_4 obtenu à partir d'un échantillon solide. Les fréquences caractéristiques sont reportées dans le tableau (I-5) comparativement à celles de son homologue chloré^{2 3}.

La vibration ν_2 que les essais avec les bromoaluminates alcalins permettent de situer vers 75 cm^{-1} est masquée par la fluorescence de NOAlBr_4 . On observe principalement un glissement des fréquences de l'ordre de 100 cm^{-1} par rapport aux valeurs de ². La dernière valeur correspond à la vibration de ν que nous retrouvons NO^+

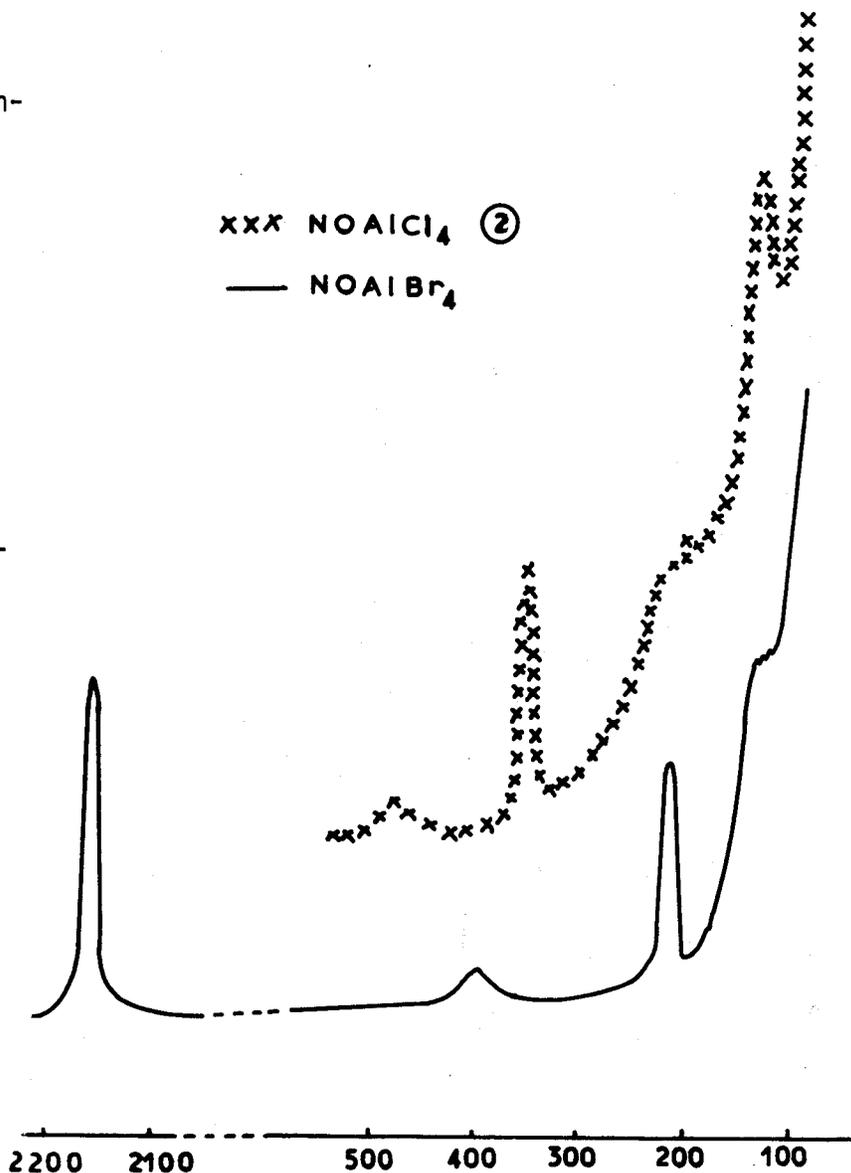


FIG. I₄

par spectroscopie infrarouge (spectre de 4000 à 600 cm^{-1}). La similitude des spectres, confirmée par les valeurs figurant au tableau I-5, permet de penser que AlBr_4^- et AlCl_4^- possèdent le même type de structure. Comme AlCl_4^- , le tétraèdre AlBr_4^- pourrait être légèrement déformé sous l'influence du cation NO^+ ($T_d \rightarrow C_{3v}$).

TABLEAU I-5

NOAlBr_4	NOAlCl_4 Barbier ²	NOAlCl_4 Houtgraaf ³	Attributions
Fluorescence - Vibration attendue vers 75 cm^{-1}	132	132	ν_2
113-124	{ 175 235	167	ν_4
211	358	356	ν_1
348-440	470-520	460 479	ν_3
		549	
2145	2246	2236	ν_{NO^+}

Remarques :

L'action des bromures alcalins M_2Br sur NOAlBr_4 devait, à notre avis, confirmer par voie chimique les résultats de l'étude spectroscopique en utilisant la réactivité de l'ion NO^+ . La substitution de NO^+ par M^+ conduit effectivement aux tétrabromoaluminates (cf. chapitre II).

D. - CONCLUSION . -

=====

Le bromoaluminate de nitrosyle a été obtenu pour la première fois à notre connaissance. Ce produit est très hygroscopique. Sa température de fusion est de 90,5°C. Il a été caractérisé par son diffractogramme X et son spectre de diffusion Raman qui met en évidence NO^+ et AlBr_4^- . Le tétraèdre AlBr_4^- pourrait être légèrement déformé.

Chapitre II

LES TETRABROMOALUMINATES ALCALINS PREPARATION ET CARACTERISATIONS

Si le but initial de l'étude de l'action des bromures alcalins MBr sur le bromoaluminate de nitrosyle NOAlBr_4 était de trouver une confirmation de la présence de NO^+ , il est apparu qu'il s'agissait aussi d'une voie d'accès aux tétrabromoaluminates alcalins MAlBr_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}$ et Li). Ceux-ci n'ont été, semble-t-il, isolés qu'une seule fois chacun par VA PLOTNIKOV et MIKHAILOVSKAYA⁴ pour K, par GORENBEIN et RUCHKO⁵ pour Na et par PLOTNIKOV et GORENBEIN⁶ pour Li, même s'ils font partie de systèmes plus généraux et plus étudiés $\text{MBr} - \text{AlBr}_3$ ou $\text{MBr} - \text{AlBr}_3 - \text{solvant}$ (solvants = benzène, bromure, d'éthyle, nitrobenzène, toluène, xylène...). Nous avons relevé dans la bibliographie une trentaine de publications dont nous donnons les plus représentatives (7) à (17). Ces études de diagrammes de phase montrent la formation de combinaisons définies entre les bromures MBr , $x\text{AlBr}_3$ avec $x = 1 - 2 - 3,5$.

Si l'existence de chacune des deux premières combinaisons est confirmée par d'autres travaux, celle du composé $2 \text{MBr}, 7 \text{AlBr}_3$ ($x = 3,5$) n'a été signalée

qu'une seule fois par KENDALL et COLL⁷ pour Li et Na et par CRONENBERG et SPRONSEN⁸ pour K. BRIGICH étudie également le système KBr - AlBr₃ - C₆H₅NO₂¹⁸ avec le rapport $\frac{\text{AlBr}_3}{\text{MBr}} = 3$, mais ne prend pas position en ce qui concerne l'existence éventuelle de MBr₃·3AlBr₃.

Les déterminations relevées dans la bibliographie relative à ces sels concernent le plus souvent les propriétés physicochimiques telles que conductivité, densité, viscosité...

Les caractérisations proprement dites des sels MBr, x AlBr₃ sont pratiquement inexistantes et chacun des auteurs, mentionnés précédemment et qui ont isolé les composés MA1Br₄ ne donnent que les résultats des dosages.

L'utilisation de NaAlBr₄ comme solvant a même été proposé pour une étude d'échange d'halogènes¹⁹.

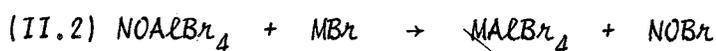
I. - PREPARATION DES TETRABROMOALUMINATES ALCALINS MA1Br₄ . -

=====

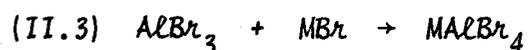
Bien qu'elle doive être considérée plus comme une voie d'accès aux bromoaluminates alcalins que comme une méthode de préparation, nous étudierons en premier lieu la réaction de MBr sur NOAlBr₄ puisqu'elle permet de caractériser NO⁺ dans ce produit et appartient au schéma général de substitution d'un pseudo-alcalin par un alcalin :



soit dans notre cas :



Les autres réactions de synthèse des tétrabromoaluminates sont basées sur la réaction des bromures MBr et $AlBr_3$ qui s'écrit d'une manière générale :



A). Réaction de MBr sur $NOAlBr_4$:

La réaction testée pour $M = Li, Na$ et K est suivie par analyse thermogravimétrique (programme de chauffe de $150^\circ C/h$: figure (II.1)).

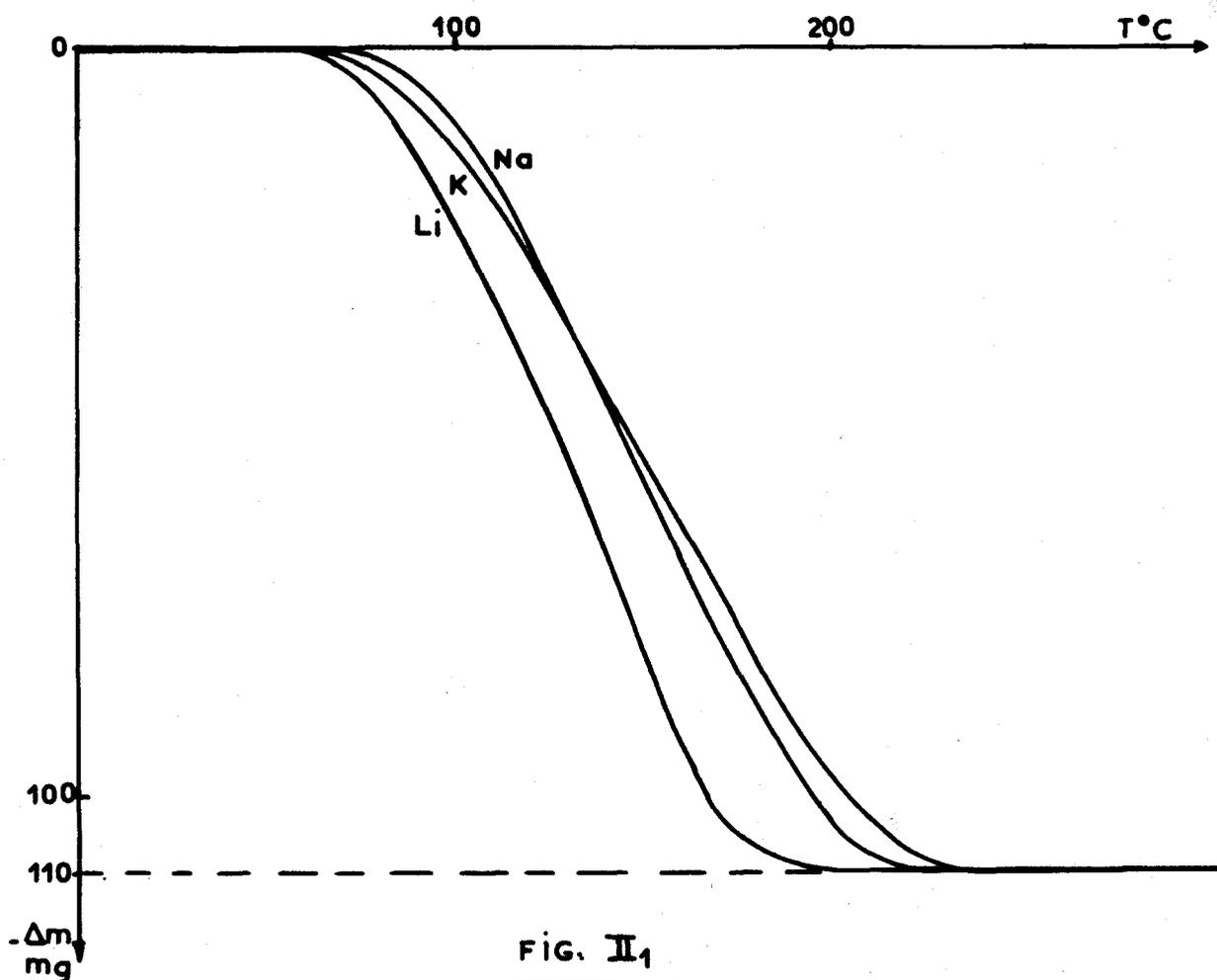


FIG. II₁

Dans les trois cas, elle débute entre 60 et $75^\circ C$ et se termine vers $200^\circ C$.

La perte pondérale est environ de 110 mg par millimole de $NOAlBr_4$. Elle

correspond au départ d'un NOBr pour un NOAlBr₄ initial. NOBr a été caractérisé par spectrométrie infrarouge. Le résidu cristallisé présente dans chaque cas un diffractogramme X original, qui sera étudié lors de la caractérisation des tétrabromoaluminates alcalins. On y retrouve ni les raies de NOAlBr₄ ou de MBr, ni celles de AlBr₃. Les analyses (tableau II.1) montrent que les produits ne contiennent plus d'azote. Les rapports M/Al/Br voisins de 1/1/4 correspondent à la formation de MA1Br₄.

TABLEAU II.1

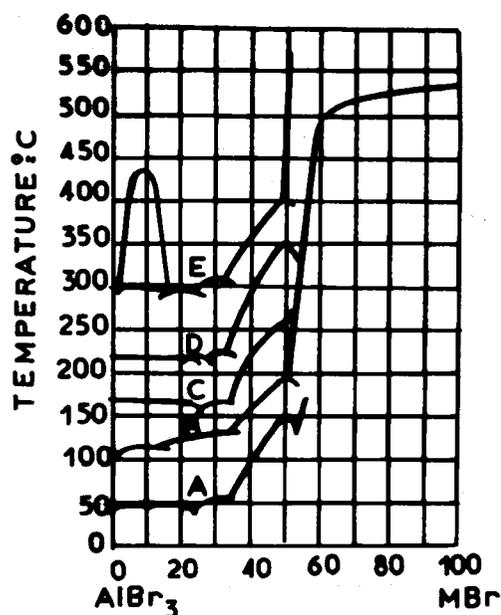
Sels	Prise initiale en mg	Al x 10 ³	Br x 10 ³	M x 10 ³	N x 10 ³	Bilan pondéral (mg)
K	386	1,02	4,05	1,00	traces	390,5
Na	370	1,01	3,96	1,02	traces	367,8
Li	354	0,98	3,94	1,01	traces	348,7

La réaction s'écrit :



B). Fusion directe :

Les diagrammes de phases des mixtes MBr + AlBr₃ (fig.(II.2)⁷ et (II.3)⁸) montrent qu'il est possible, en principe, d'utiliser la fusion des mélanges de bromures comme méthode de préparation.



- A (TlBr-AlBr₃) lire ordonnée +60°C
- B (LiBr-AlBr₃)
- C (KBr-AlBr₃) lire ordonnée -70°C
- D (NH₄Br-AlBr₃) lire ordonnée -120°C
- E (NaBr-AlBr₃) lire ordonnée -200°C

FIG: II 2

Dans le cas où MBr est pratiquement insoluble dans MAI Br₄, elle serait particulièrement commode, car elle permettrait de travailler avec un léger excès de MBr éliminé ensuite par filtration.

Ceci est vérifié dans le cas de NaBr. Le mélange des bromures AlBr₃ et NaBr, effectué en boîte sèche est introduit dans l'un des compartiments du réacteur qui est formé d'un tube pyrex portant en son milieu une plaque de verre fritté. Le réacteur est ensuite scellé à chacune de ses extrémités, à l'abri de l'humidité. On le place dans un four vertical de façon à ce que l'ensemble soit porté à la même température, évitant ainsi la création de parties froides où AlBr₃ pourrait se condenser. Le

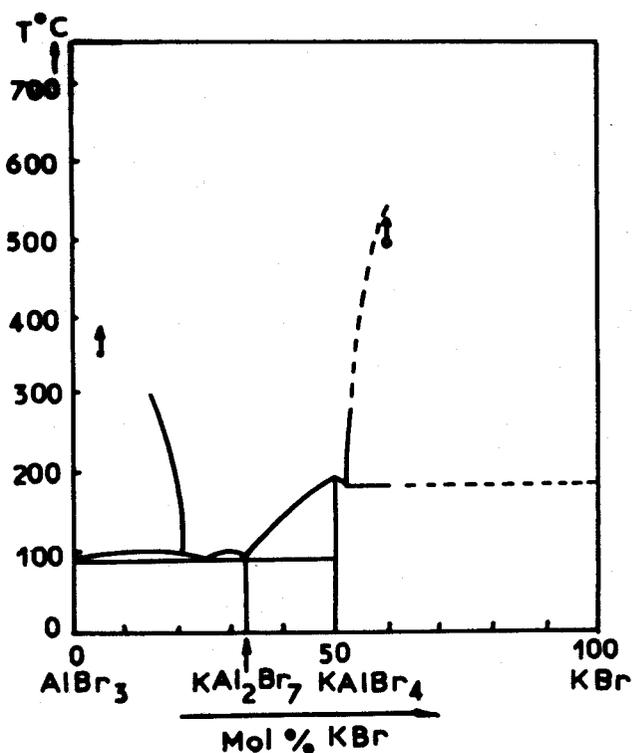


FIG. II 3

mélange est chauffé jusqu'à fusion. On renverse le four de manière à permettre le passage du liquide à travers la paroi poreuse. On élimine ainsi le bromure de sodium solide, en excès, susceptible d'être entraîné dans la phase liquide. Après passage de la phase fondue dans le deuxième compartiment, on interrompt le chauffage : le produit cristallise. Le solide correspond aux erreurs d'analyse près, à NaAlBr_4 comme le montrent les résultats du tableau II.2.

TABLEAU II.2

Prise initiale (mg)	Br x 10 ³	Al x 10 ³	Na x 10 ³	$\frac{\text{Br}}{\text{Al}}$	$\frac{\text{Br}}{\text{Na}}$	Bilan pondéral (mg)
824,6	8,94	2,22	2,23	4,02	4	824,9
588,2	6,35(5)	1,60	1,58	3,97	4,02	587,9

Par contre pour M = Li et K nous insistons sur la nécessité d'opérer avec un mélange de bromures dans le rapport molaire 1/1, en raison de la solubilité partielle de MBr dans MAlBr_4 . La paroi frittée du réacteur est alors inutile. La fusion complète du mélange des bromures vers 200°C conduit aux tétrabromoaluminates cherchés (tableau II.3). Leur pureté dépend principalement de la précision des pesées des constituants du mélange ;

Un excès de AlBr_3 est moins préjudiciable que celui de MBr : AlBr_3 peut être en effet éliminé par chauffage vers 170°C, nettement avant décomposition du produit. (Il provient de la décomposition de MAl_2Br_7 (cf. chapitre III)).

TABLEAU II.3

Prise initiale (mg)	Br x 10 ³	Al x 10 ³	M _z x 10 ³	$\frac{Br}{Al}$	$\frac{Br}{M_z}$	Bilan pondéral (mg)
Li { 840,9 483,4	9,42	2,34	2,39	4,02	3,96	833,5
	5,48	1,38	1,36	3,97	4,03	485,2
K { 553,8 564,3	5,73	1,43	1,44	4,00	3,98	553,2
	5,83	1,47	1,46	3,97	4,00	563,0

Sur les clichés de diffraction X, les raies de MBr et celles de AlBr₃ ont entièrement disparu, ce qui confirme la formation des tétrabromoaluminates MA1Br₄. L'étude des spectres fait l'objet d'un paragraphe particulier.

Une remarque s'impose à propos de la préparation par fusion directe : une surchauffe même de l'ordre de 20°C environ entraîne un noircissement superficiel du produit. Cet inconvénient joint au manque de souplesse opératoire et à la nécessité de travailler sur des quantités de produit relativement faibles, nous a amené à tenter la synthèse en milieu solvant.

C). Synthèse en solvant :

(1) Appareillage

L'appareillage utilisé (Fig.II-4) permet la filtration et l'élimination des solvants à l'abri de l'humidité. Il comprend principalement un réacteur (a) muni d'une plaque de verre fritté, un ballon (b) pour la récupération des solvants, une ampoule (c) pour l'introduction des solutions.

Selon la solubilité ou l'insolubilité des bromures de départ et du bromoaluminate synthétisé, différents modes opératoires ont été retenus et seront indiqués à propos du solvant correspondant.

Le tableau (II.4) résume

les solubilités des réactifs et des produits.

Dans un premier essai nous avons voulu utiliser SO_2 et SOCl_2 déjà préconisés pour la synthèse de chloroaluminates².

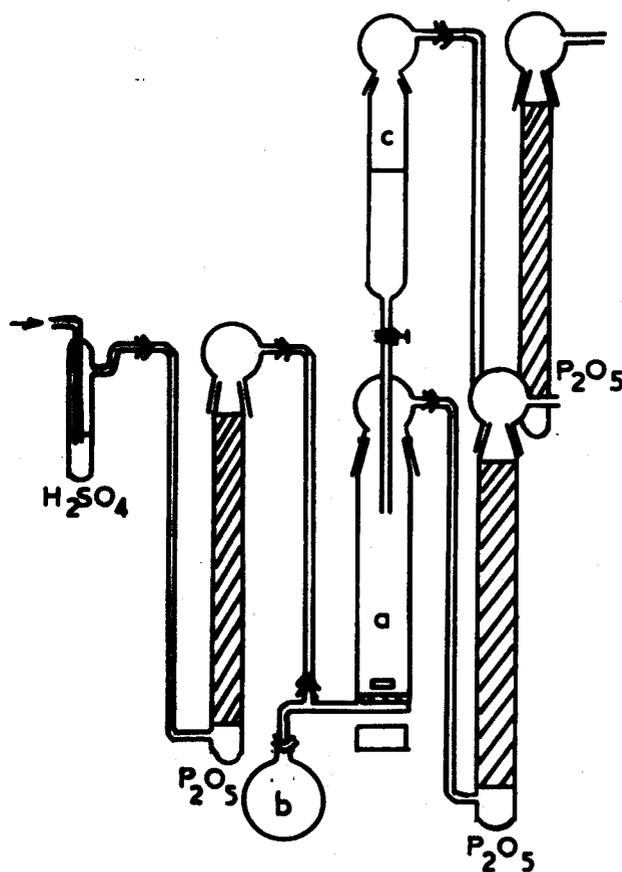


FIG II 4

TABLEAU II-4

	LiBr	NaBr	KBr	AlBr ₃	LiAlBr ₄	NaAlBr ₄	KAlBr ₄
SO ₂	-	-	⊕	-	-	-	-
SOCl ₂	← réaction →						
SOBr ₂	← non testée →		-	⊕	← non testée →		⊕
C ₆ H ₆	-	-	-	⊕	+	+	+
C ₆ H ₅ Br	-	-	-	⊕	+	+	+
C ₂ H ₅ Br	-	-	-	⊕	⊕	⊕	+

- insoluble ; + peu soluble ; ⊕ très soluble

(2) SO₂ solvant

Compte tenu de la faible solubilité, voire de l'insolubilité dans SO₂ de AlBr₃, LiBr et NaBr, cette technique ne semblait, à priori, favorable que pour le système AlBr₃-KBr. Une réaction liquide-solide pouvait conduire à KAlBr₄, insoluble. Aucune réaction n'a été observée quelle que soit la température toujours comprise entre -10°C et -40°C.

(3) SOCl₂ solvant

Malgré la réaction constatée de AlBr₃ avec SOCl₂ (rogissement du solvant), la formation par une réaction acide-base du complexe AlBr₃-pyridine²⁰ permettait d'espérer la formation des tétrabromoaluminates. Malheureusement SOCl₂ et MAIBr₄ réagissent avec substitution des halogènes, le produit final

obtenu étant le tétrachloroaluminate. Cette réaction interdit l'utilisation de SOCl_2 comme solvant.

Par contre, SOBr_2 , homologue de SOCl_2 , pouvait convenir dans ce cas.

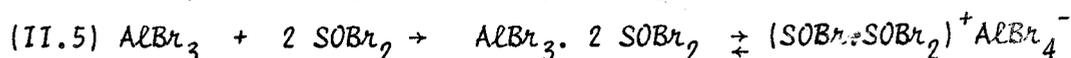
(4) SOBr_2 solvant

Pour préparer le solvant deux méthodes ont été essayées :

- La première consiste à faire passer HBr gaz dans SOCl_2 à 0°C . La préparation demande une dizaine de jours et correspond à une réaction d'échange d'halogènes. Une distillation permet de récupérer SOBr_2 exempt de SOCl_2 . (T.E. = 138°C pour SOBr_2 et $75,5-76^\circ\text{C}$ pour SOCl_2).

- La seconde est l'action de KBr en excès sur SOCl_2 dans SO_2 . SOBr_2 est ensuite recueilli par distillation sous vide après élimination du solvant. Le principal inconvénient de cette méthode est la faible quantité de SOBr_2 obtenue en une opération.

La réaction a été effectuée avec KBr . Le bromure de potassium est insoluble. SOBr_2 est un bon solvant de AlBr_3 et forme avec lui des complexes²¹:



La complexation de AlBr_3 par le solvant devait faciliter la formation du tétrabromoaluminate. En présence de KBr , une réaction d'échange de cations entre SOBr^+ ou $(\text{SOBr} \cdot \text{SOBr}_2)^+$ et K^+ pouvait conduire à la formation de KAlBr_4 .

Le bromure de potassium est déposé en excès sur la plaque de verre fritté du réacteur (a) (Fig.II.4) et la solution de AlBr_3 dans SOBr_2 est introduite progressivement à l'aide de l'ampoule (c). L'ensemble, maintenu

sur la plaque frittée par une légère surpression d'azote sec, est soumis à une agitation. $KAlBr_4$ étant soluble dans $SOBr_2$, la disparition de la phase solide- KBr permet de suivre l'avancement de la réaction. Après quelques heures de contact, on récupère le filtrat en inversant le sens du balayage d'azote. $SOBr_2$ est éliminé par distillation sous pression réduite à température ambiante. Les dosages du produit obtenu (tableau II.5) et le spectre X montrent qu'il s'agit de $KAlBr_4$ pur.

TABLEAU II-5.

Prise initiale (mg)	Br x 10 ³	Al x 10 ³	K x 10 ³	$\frac{Br}{Al}$	$\frac{Br}{K}$	Bilan pon- déral (mg)
732,8	7,60	1,91	1,88	3,98	4,04	732,9
581,1	6,06	1,50	1,50	4,04	4,04	583,8

Compte tenu de la difficulté d'obtention de quantités appréciables du solvant, nous avons limité les essais au seul cas du potassium, préférant rechercher des solvants plus accessibles.

(5) C_6H_6 solvant

Les premiers essais ont été faits avec KBr , insoluble dans le benzène. Du fait de la solubilité de $AlBr_3$ et de la faible solubilité du bromoaluminate, la technique opératoire retenue est la suivante : KBr est déposé en (a) sur la plaque de verre fritté et $AlBr_3$ en excès est introduit au moyen de

l'ampoule (c). La réaction est lente et nécessite plusieurs jours. Il se développe une coloration noire du solvant, ce qui indique une dégradation partielle. Cependant le résidu recueilli après filtration est obtenu parfaitement blanc après lavage avec C_6H_6 . Les dosages (tableau II.6) et les clichés de diffraction X montrent qu'il s'agit d'un mélange $KAlBr_4$ et KBr .

TABLEAU II-6

Prise initiale (mg)	Br x 10 ³	Al x 10 ³	K x 10 ³	$\frac{Br}{Al}$	$\frac{KBr}{KAlBr_4}$	Bilan pondéral (mg)
(1) 480,7	4,46	0,59	2,70	7,56	3,57	478,1
(2) 520,2	5,36	1,26	1,54	4,25	0,22	522,9

(1) Essai avec temps de contact de 12 h.

(2) Essai avec temps de contact de 10 jours.

La réaction étant incomplète, nous n'avons pas poursuivi les essais dans ce solvant.

(6) C_6H_5Br solvant

Les bromures alcalins MBr ($M = Li, Na$ et K) étant pratiquement insolubles et les tétrabromoaluminates n'étant que partiellement solubles dans le bromobenzène, le mode opératoire retenu à propos du benzène peut s'appliquer. Après lavage, l'élimination de C_6H_5Br est effectuée par traitement thermique à 50°C sous pression réduite. Les dosages (tableau II.7) et clichés de

diffraction X du solide montrent que la réaction liquide-solide, plus rapide cette fois puisqu'elle ne demande que 24 heures, est complète et que les produits obtenus sont bien les tétrabromoaluminates à l'état pur.

TABLEAU II-7

Prise initiale (mg)	Br x 10 ³	Al x 10 ³	M x 10 ³	$\frac{Br}{Al}$	$\frac{Br}{M}$	Bilan pondéral (mg)
Li {	440,6	1,24	1,26	4,04	3,99	444,7
	589,7	1,66	1,66	3,97	3,97	584,4
Na {	557,2	1,51	1,52	4,02	4,00	562,1
	399,2	1,08	1,07	3,97	4,01	397,2
K {	552,5	1,42	1,41	4,02	4,05	551,3
	843,2	2,20	2,18	3,98	4,01	844,4

La forte solubilité de $AlBr_3$ permet de limiter les pertes en $MAlBr_4$ par solubilité, en travaillant avec le minimum de solvant.

(7) C_2H_5Br solvant

Si les bromures alcalins sont tous insolubles dans le bromure d'éthyle il faut séparer les modes opératoires en raison des solubilités respectives des tétrabromoaluminates alcalins qui se forment. $KAlBr_4$ n'étant que faiblement soluble, la technique précédente s'applique, en utilisant le minimum de solvant. Par contre pour $LiAlBr_4$ et $NaAlBr_4$, très solubles et même pour $KAlBr_4$ préparé avec une grande quantité de solvant, on utilise MBr en excès.

La réaction qui demande une vingtaine d'heures à 20°C est accélérée par une élévation de température et ne demande que quelques heures à 38°C - température d'ébullition de C_2H_5Br - . $AlBr_4$, resté en solution, est séparé de l'excès de bromure alcalin par filtration, en inversant le sens de balayage du courant d'azote sec. Il est recueilli en (b) après évaporation du solvant sous pression réduite à température ambiante. Les dosages (tableau II.8) et les clichés de diffraction X confirment la formation des tétrabromoaluminates.

TABEAU II-8

Prise initiale (mg)	Br x 10 ³	Al x 10 ³	M x 10 ³	$\frac{Br}{Al}$	$\frac{Br}{M}$	Bilan pondéral (mg)	
Li {	530,8	5,96	1,48	1,48	4,02	4,02	527,1
	643,6	7,30	1,83	1,82	3,98	4,01	646,1
Na {	672,8	7,34	1,85	1,83	3,96	4,01	679,2
	499,1	5,38	1,35	1,33	3,98	4,04	497,3
K {	727	7,48	1,88	1,86	3,97	4,02	724,8
	493	5,16	1,28	1,29	4,03	4,00	497,5

.Remarques : Avant utilisation le bromure d'éthyle et le bromobenzène MERCK sont desséchés sur chlorure de calcium et distillés plusieurs fois. Le bromure d'éthyle étant recueilli à 0°C et le bromobenzène à température ambiante.

D.) Conclusion . -

Le tableau (II-9) est destiné à faciliter la comparaison des différents modes opératoires testés.

TABLEAU II-9

	Pureté du produit	Quantité obtenue	Élimination du solvant	Durée de préparation	Stabilité du solvant	Souplesse du mode opératoire
Fusion	(+)	-	NON	(+)	NON	-
SOBr ₂	(+)	(+)	-	+	+	-
C ₆ H ₆	-	-	+	-	-	+
C ₆ H ₅ Br	(+)	(+)	-	-	-	+
C ₂ H ₅ Br	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

Nous avons éliminé de ce tableau les essais faisant appel aux solvants SO₂ et SOCl₂ qui ne permettent pas d'obtenir les tétrabromoaluminates, ainsi que la réaction de NOAlBr₄ sur MBr qui, en tout état de cause, ne peut être qu'une méthode d'obtention et non de préparation. Par - nous désignons un résultat mauvais ou médiocre, par + un résultat correct et que l'on juge satisfaisant et par (+) un très bon résultat. Ce tableau montre à l'évidence que le solvant C₂H₅Br s'est révélé comme le plus favorable ((+) dans toutes les colonnes). C'est donc la technique et le mode opératoire utilisant C₂H₅Br que nous proposons pour obtenir les tétrabromoaluminates dans les meilleures conditions.

II. - CARACTERISATIONS DES TETRABROMOALUMINATES . -

Les trois tétrabromoaluminates LiAlBr_4 , NaAlBr_4 et KAlBr_4 sont tous obtenus sous forme de poudre blanche. Ils sont très hygroscopiques et leur hydrolyse partielle perturbe les essais de caractérisation. Il est nécessaire de prendre un maximum de précautions vis-à-vis de l'eau. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point (Chap. IV, § 3).

A.) Points de fusion :

Les valeurs déterminées par analyse enthalpique différentielle correspondent à des mesures faites sur des échantillons placés, en boîte sèche, dans des capsules serties. Dans le tableau (II-10) nos résultats (colonne I) sont comparés aux températures de fusion déterminées sur des échantillons placés dans des capillaires scellés (colonne II) et à celles relevées sur les diagrammes de la bibliographie (colonne III).

TABLEAU II-10

Sels	Colonne I	Colonne II	Colonne III
Li AlBr_4	196,5°C	195°C	197°C
Na AlBr_4	200,5°C	199°C	201°C
K AlBr_4	191°C	192°C	191,5°C

Les valeurs concordent et, entre nos essais, les faibles écarts relevés s'expliquent par les régimes de chauffe différents et les conditions propres à chaque type d'échantillons (capsules ou capillaires). Pour caractériser nos produits nous retiendrons les valeurs de la colonne II.

B.) Comportement et stabilité thermique :

Nous avons étudié le comportement thermique des tétrabromoaluminates entre l'ambiante et 1000°C. En régime de chauffe de 150°C/h, les courbes d'analyse thermogravimétrique, reportées sur la figure (II-5), correspondent à des essais conduits avec le maximum de précautions vis-à-vis de l'humidité.

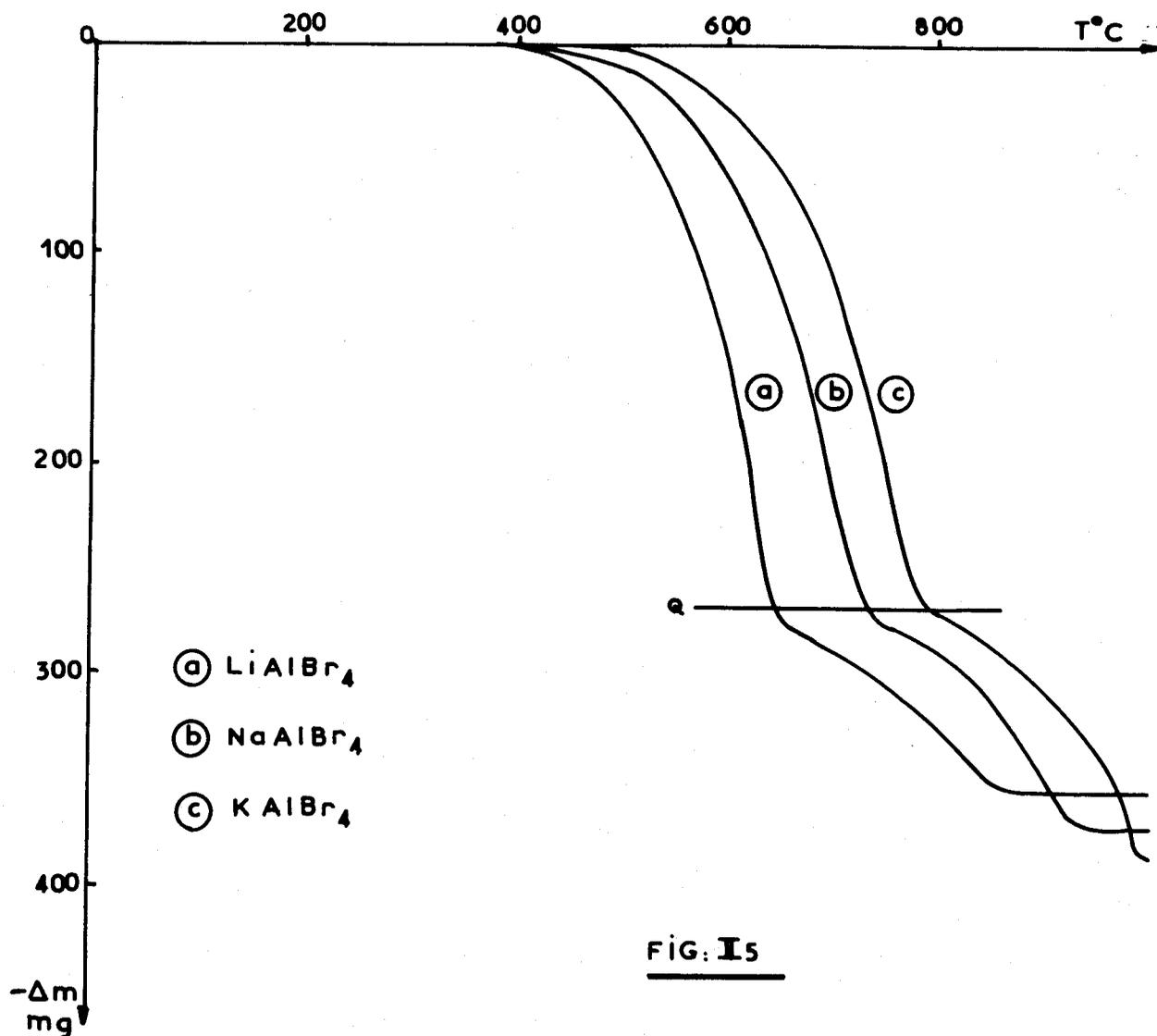


FIG. I5

Le mode d'obtention du produit, avec ou sans solvant, est sans influence sur les courbes. Les produits sont stables jusque 410°C pour Li, 440°C pour Na, et 500°C pour K. Dans tous les cas on observe une perte qui correspond environ au départ de une mole de $AlBr_3$ par mole de $MAlBr_4$. Ceci est confirmé par l'analyse des résidus en Q ($M/Br = 1$) qui ne contiennent plus d'aluminium, alors que nous retrouvons l'alcalin en totalité. Les spectres X confirment qu'il s'agit bien des bromures alcalins dont on observe le départ aux températures plus élevées.

La dégradation s'effectue par un mécanisme inverse de (II.3) :



C.) Etude radiocristallographique :

Les tétrabromoaluminates utilisés pour les premiers essais de l'étude radiocristallographique ont été obtenus en milieu fondu. Bien cristallisés dans tous les cas, ils donnent des clichés nets, exempts de fluorescence et reproductibles. Les raies des bromures MBr et $AlBr_3$ ont disparu. L'exploitation de ces spectres a permis de relever les raies caractéristiques. Les valeurs des distances interréticulaires d et des intensités relatives I/I_0 de $NaAlBr_4$ et $LiAlBr_4$ sont données dans le tableau (II-11), celles de $KAlBr_4$ dans le tableau (II-12)(forme II). Ces clichés caractéristiques peuvent servir à l'identification des divers tétrabromoaluminates ..

De fait pour $LiAlBr_4$ et $NaAlBr_4$, quel que soit le mode de synthèse, en utilisant les divers solvants mentionnés précédemment, nous avons toujours retrouvé ces clichés. Par contre, avec $KAlBr_4$, le spectre X du produit synthétisé en milieu solvant est différent de celui attendu. Ce nouveau cliché, net, dont les raies ne peuvent être attribuées ni à MBr , ni à $AlBr_3$,

est le même quel que soit le solvant ; les valeurs d et I/I_0 des raies caractéristiques sont reportées au tableau (II-12) (Forme I).

Une influence quelconque du solvant sur le système cristallin du bromoaluminate étant à exclure, l'hypothèse la plus vraisemblable consiste à admettre l'existence de deux variétés allotropiques de $KAlBr_4$: forme I ($KAlBr_4I$) obtenues aux basses températures en milieu solvant, forme II ($KAlBr_4II$), variété stable aux températures plus élevées, obtenue par fusion directe des bromures.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons eu recours à l'analyse enthalpique différentielle principalement.

D.) Etude A.E.D. -

Les parties de courbe correspondant à la zone allant de la température ambiante à $150^\circ C$ sont reportées à la figure (IV.5) et font l'objet d'une discussion à propos de l'influence de l'eau (chapitre hydrolyse).

Sur la figure (II.6) sont représentées les courbes relatives à la zone de température de $150^\circ C$ à $210^\circ C$ pour les trois sels.

La courbe (a) relative à $KAlBr_4II$ montre, avec un régime de chauffe de $240^\circ C/h$, un pic (1) unique endothermique à $192^\circ C$ qui correspond à la fusion du produit ainsi que nous l'avons vérifié. Au refroidissement nous constatons une surfusion de l'ordre de $10^\circ C$, variable selon le régime de refroidissement, le pic (2) exothermique correspondant à la cristallisation.

La courbe (b) est relative à $KAlBr_4I$. En montée de température on observe à $176^\circ C$ un pic (3) endothermique qui n'est accompagné d'aucune variation de masse, ni fusion. Celle-ci correspond comme précédemment au pic (1). En descente de température, on retrouve la surfusion. Lorsque le produit est soumis à plusieurs cycles thermiques consécutifs (courbe c), on ne met plus en évidence que la fusion et la cristallisation du produit.

Le pic (3) n'apparaît qu'à la première montée de température.

. Remarque : Les courbes (d) et (e) relatives aux sels LiAlBr_4 et NaAlBr_4 sont aux valeurs des températures près, équivalentes à la courbe (a) que les produits soient préparés par fusion directe ou en milieu solvant.

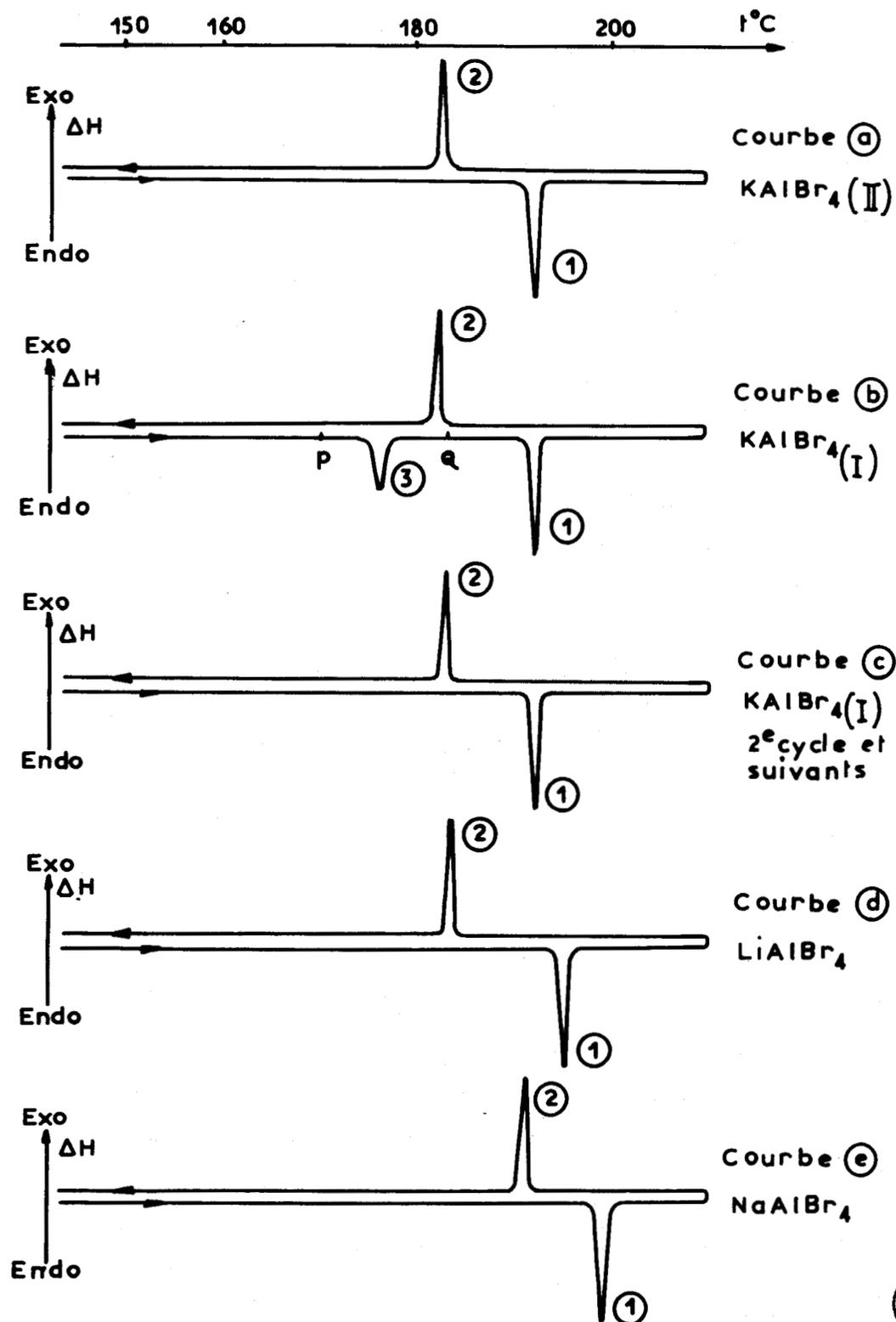


FIG. II 6

BUS
LILLE

TABLEAU II-11

<i>Li AlBr₄</i>		<i>Na AlBr₄</i>	
<i>d</i> (Å)	<i>I/I₀</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I₀</i>
4,92	2,5	5,21	15
4,84	2,5	5,07	17,5
3,39	65	3,68	20
3,13	47,5	3,46	22,5
3,03	100	3,31	22,5
2,99	100	3,26	100
2,96	70	3,21	52,5
2,34	12,5	3,14	60
2,30	20	2,98	37,5
2,28	17,5	2,69	25
1,97	65	2,61	25
1,81	32,5	2,45	27,5
1,79	25	2,40	15
1,77	22,5	2,33	22,5
1,71	12,5	2,09	22,5
1,70	20	2,03	15
1,68	25	1,97	7,5
1,66	40	1,90	42,5
1,65	35	1,88	17,5
1,54	12,5	1,83	25
1,50	10	1,80	27,5
1,49	5	1,78	35
1,46(5)	5	1,75	17,5
1,45	2,5	1,70	20
1,44(5)	5	1,66	25
1,35	25	1,62	12,5
1,34	17,5	1,60	20
1,32	15	1,58(5)	5
1,31	7,5	1,56	2,5
1,28	7,5	1,55	5
1,27(5)	5	1,52	7,5
1,25	15	1,50	5
1,23	10	1,48	7,5
		1,45	20



TABLEAU II-12

K AlBr ₄ (I) forme (I)		K AlBr ₄ (II) forme (II)	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
6,19	15	5,57	5
5,67(5)	15	5,45	20
5,45	40	4,78	5
4,44	15	4,49(5)	5
4,02	15	4,19	15
3,29	45	3,70	5
3,25	65	3,65(5)	15
3,15	100	3,53	15
3,07	80	3,38	15
3,02	45	3,30(5)	25
2,92	50	3,19	15
2,85	30	3,12	100
2,79	30	3,08	20
2,74	30	2,97	15
2,68	25	2,92	15
2,52	15	2,86	30
2,38	30	2,81	35
2,34	15	2,79	35
2,29	40	2,71	15
2,11	10	2,68	5
1,98	15	2,64	5
1,88	15	2,53	5
1,85	10	2,44(5)	5
1,84	15	2,39(5)	15
1,78	5	2,38	15
1,76	10	2,20	5
1,68	10	2,14	5
1,63	15	2,10	5
1,46	10	2,03	5
		1,95	5
		1,93	5
		1,88	25
		1,87	15
		1,83	5
		1,78	15
		1,70	15
		1,69	5
		1,66(5)	5
		1,65	5



- . Validité de l'hypothèse - Existence de deux variétés du sel de potassium . -

Lorsque $\text{KAlBr}_4(\text{I})$ est soumis au chauffage pour la première fois, le pic (3) peut être attribué à une transformation $\text{KAlBr}_4(\text{I}) \rightarrow \text{KAlBr}_4(\text{II})$. Si le pic (3) disparaît dans les cycles thermiques ultérieurs, c'est que la transformation n'est pas réversible.

Si les essais A.E.D. confirment déjà cette hypothèse, la preuve irréfutable de l'existence des deux formes de KAlBr_4 est apportée par l'étude radiocristallographique du produit juste avant et après le pic (3).

- Si le prélèvement est fait en P à 170°C : on trouve le spectre forme I du tableau.
- Si le prélèvement est fait en Q à 183°C : on trouve le spectre forme II du tableau.

En Q le spectre X de la forme I a disparu et l'état de cristallisation est déjà suffisant pour que les raies de la forme II apparaissent. Un recuit de huit jours à 185°C est suffisant pour obtenir $\text{KAlBr}_4(\text{II})$ parfaitement cristallisé.

Cette transformation entre les formes cristallines s'accompagne d'un effet endothermique, s'effectue sans variation pondérale (courbe A.T.G.) et sans changement dans l'analyse du produit et correspond bien à un changement de variété allotropique.

Déjà bien cristallisée à froid, la forme I peut être soumise aux recuits à condition de ne pas dépasser 176°C . C'est dans ces conditions qu'on obtient le meilleur spectre X de $\text{KAlBr}_4(\text{I})$.

Si la transformation $KAlBr_4(I) \rightarrow KAlBr_4(II)$ est facile par simple chauffage, la transformation inverse n'est possible qu'en recristallisant $KAlBr_4$ dans un solvant.

Remarque : Pour $LiAlBr_4$ et $NaAlBr_4$ nous n'avons jamais mis en évidence qu'une seule forme cristalline dans chaque cas.

E.) Etude du spectre Raman :

Les sels $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) ont des spectres Raman très nets, parfaitement reproductibles et, contrairement au cas de $NOAlBr_4$, exempts de fluorescence. Le tableau (II-13) donne les valeurs des fréquences de l'ion $AlBr_4^-$ obtenues dans chacun des cas. Pour comparaison, nous faisons figurer dans ce même tableau les valeurs trouvées pour $NOAlBr_4$ et celles relevées dans la bibliographie.

TABLEAU II-13

(a) Nos résultats
(b) Brown et Stewart²³
(c) Jones, Bradley et Brier²⁴
(d) Begun, Boston, Torsi et Mamontov²⁵

$Li AlBr_4$ (a) (cm^{-1})	74	112	208	-	394
$Na AlBr_4$ (a) (cm^{-1})	75	113	209	-	394
$K AlBr_4$ (a) (cm^{-1})	75	113	208	-	395
$NO AlBr_4$ (a) (cm^{-1})	-	113-124	211	-	348-440
Intensités relatives I/I_0	11	40	100		4,5
$[N(CH_3)_4]AlBr_4$ } $[N(C_2H_5)_4]AlBr_4$ } (b) (cm^{-1})	98	114	212	316	393
$[N(CH_3)_4]AlBr_4$ (c) (cm^{-1})	76	119	214	-	400
$Na AlBr_4$ (d) (cm^{-1})	75	114	209	-	409
Attributions	ν_2	ν_4	ν_1	$\nu_1 + \nu_4$	ν_3

En 1970, presque simultanément avec la publication de nos premiers résultats relatifs aux sels de nitrosyle²², BROWN et STEWART²³ attribuaient les fréquences de vibrations de l'ion AlBr_4^- déduites d'observations faites sur $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ \text{AlBr}_4^-$ et $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+ \text{AlBr}_4^-$. Par la suite nos mesures effectuées sur les sels alcalins (valeur des fréquences et intensités moyennes) ont été confirmées par celles de JONES, BRADLEY et BRIER²⁴ relatives à $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ \text{AlBr}_4^-$ et par celles de BEGUN, BOSTON, TORSI et MAMANTOV²⁵ à propos du seul sel de sodium NaAlBr_4 . Comme eux nous n'observons pas l'harmonique $\nu_1 + \nu_4$ à 316 cm^{-1} relevée par 23 qui par ailleurs situe la ν_2 à 98 cm^{-1} , alors qu'elle est plus généralement trouvée à 75 cm^{-1} .

Ces différences ne remettent aucunement en cause les attributions des fréquences. Seules les quatre fréquences fondamentales relevées sont à retenir. L'ensemble de ces observations, en parfait accord que soient les sels et les auteurs, permettent de considérer pour l'ion tétraédrique AlBr_4^- une structure T_d ou C_{3v} . Comme pour AlCl_4^- dans NOAlCl_4 ², une structure C_{3v} serait à retenir préférentiellement pour AlBr_4^- associé à NO^+ (NOAlBr_4).

Chapitre III

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES COMPOSES MA_2Br_7

I. - PREPARATION . -

Afin d'éviter tous risques d'attributions éronnées à propos des tétrabromoaluminates MA_2Br_7 , il nous a semblé intéressant de synthétiser d'autres produits de composition voisine et en particulier $MBr, 2 AlBr_3$ qui apparaissent sur les diagrammes $MBr-AlBr_3$, mais n'ont pas été isolés. A notre connaissance, un seul travail fait par KIKETS²⁶, lors d'une étude électrochimique, signale pour un composé cristallisé, le rapport $\frac{AlBr_3}{MBr} = 2$ et attribue au solvant benzène le déficit pondéral de ses analyses et formule ce produit $KBr, 2 AlBr_3, nC_6H_6$.

En raison des difficultés rencontrées dans l'utilisation de certains solvants, causées notamment par leur action avec $AlBr_3$ qui entraîne leur dégradation, nous avons retenu comme méthodes de synthèse :

- . La fusion directe des mélanges de bromures dans les proportions requises.
- . La préparation dans le solvant le plus favorable à la préparation des tétrabromoaluminates, c'est-à-dire C_2H_5Br . Dans ce dernier cas nous devions pouvoir suivre par conductimétrie l'avancement de la réaction.

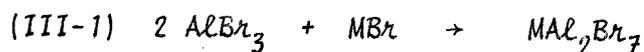
(1) - Préparation par fusion directe -

Le mode opératoire est le même que celui décrit précédemment à propos de $MA\text{Br}_4$. La pureté du produit dépend de la précision apportée dans les pesées des bromures du mélange. La fusion est obtenue entre 100 et 140°C pour $M = \text{K}, \text{Na}$ et Li . Le tableau (III.1) donne les résultats des dosages des produits obtenus. Les rapports $M/\text{Al}/\text{Br}$ voisins de $1/2/7$ montrent la formation de composés définis $MA\text{Al}_2\text{Br}_7$, qu'il convient de désigner heptabromodialuminates d'alcalins.

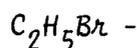
TABLEAU III-1

Prise d'essai (mg)	Al $\times 10^{-3}$	Br $\times 10^{-3}$	M $\times 10^{-3}$	$\frac{\text{Al}}{\text{M}}$	$\frac{\text{Br}}{\text{M}}$	Bilan pondéral (mg)
Li 398,1	1,29	4,51	0,64	2,02	7,05	400,1
Na 419,8	1,31	4,62	0,66	2,02	7,00	420,2
K 703,7	2,14	7,50	1,08	1,98	6,94	699,9

Le schéma de synthèse est le suivant :



(2) Etude conductimétrique dans



(a) Appareillage :

Le montage est représenté sur la figure (III.1). Dans la cellule (B) on introduit MBr (M = Li, Na ou K), insoluble dans le bromure d'éthyle. Dans la burette (C) se trouve la solution de $AlBr_3$ dans C_2H_5Br que l'on introduit par très petites quantités. Cette solution est agitée en permanence au moyen d'un barreau magnétique. L'ensemble est maintenu à $20^\circ C$ par une circulation de fluide.

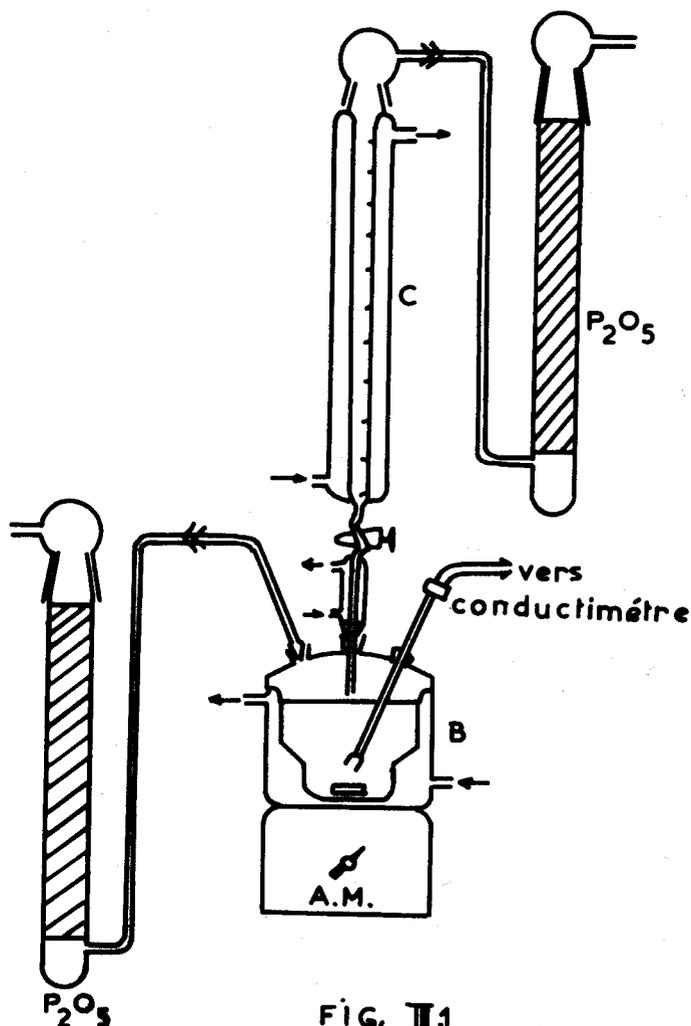
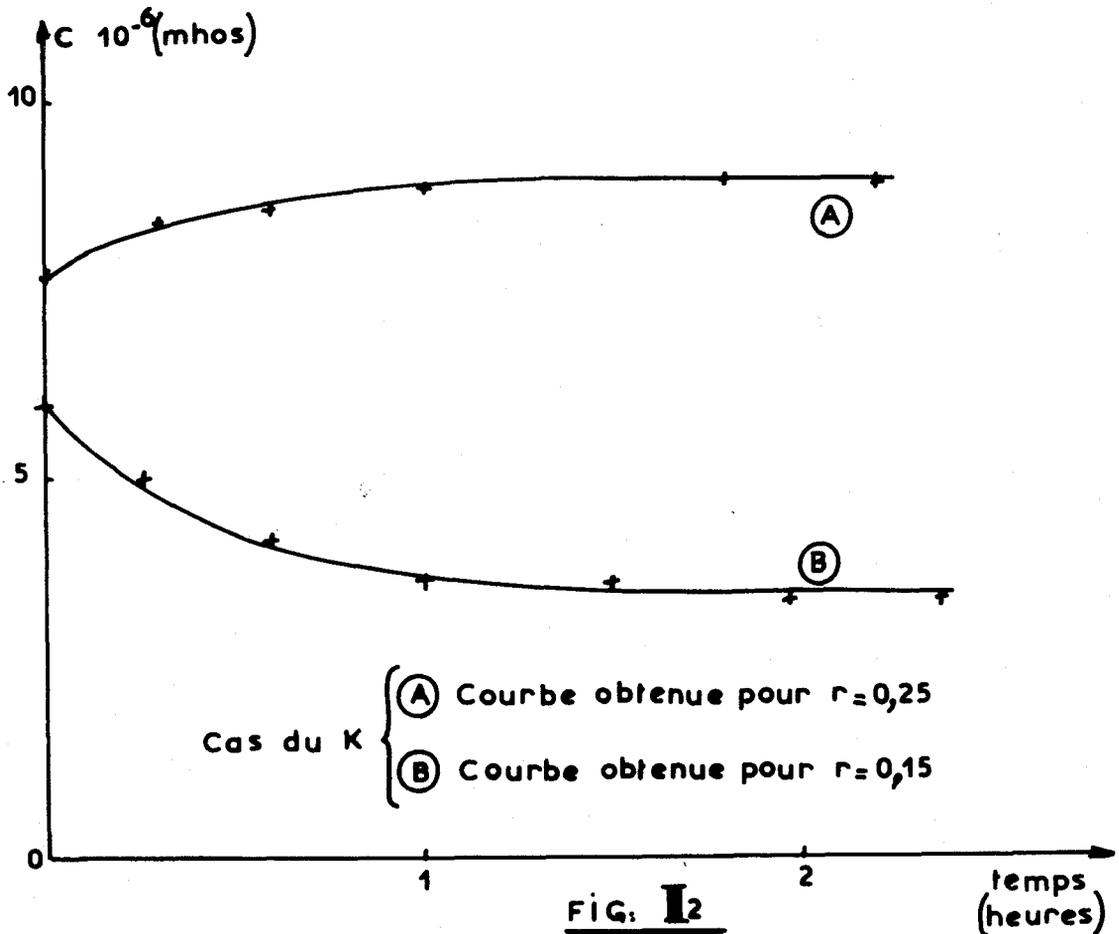


FIG. III.1

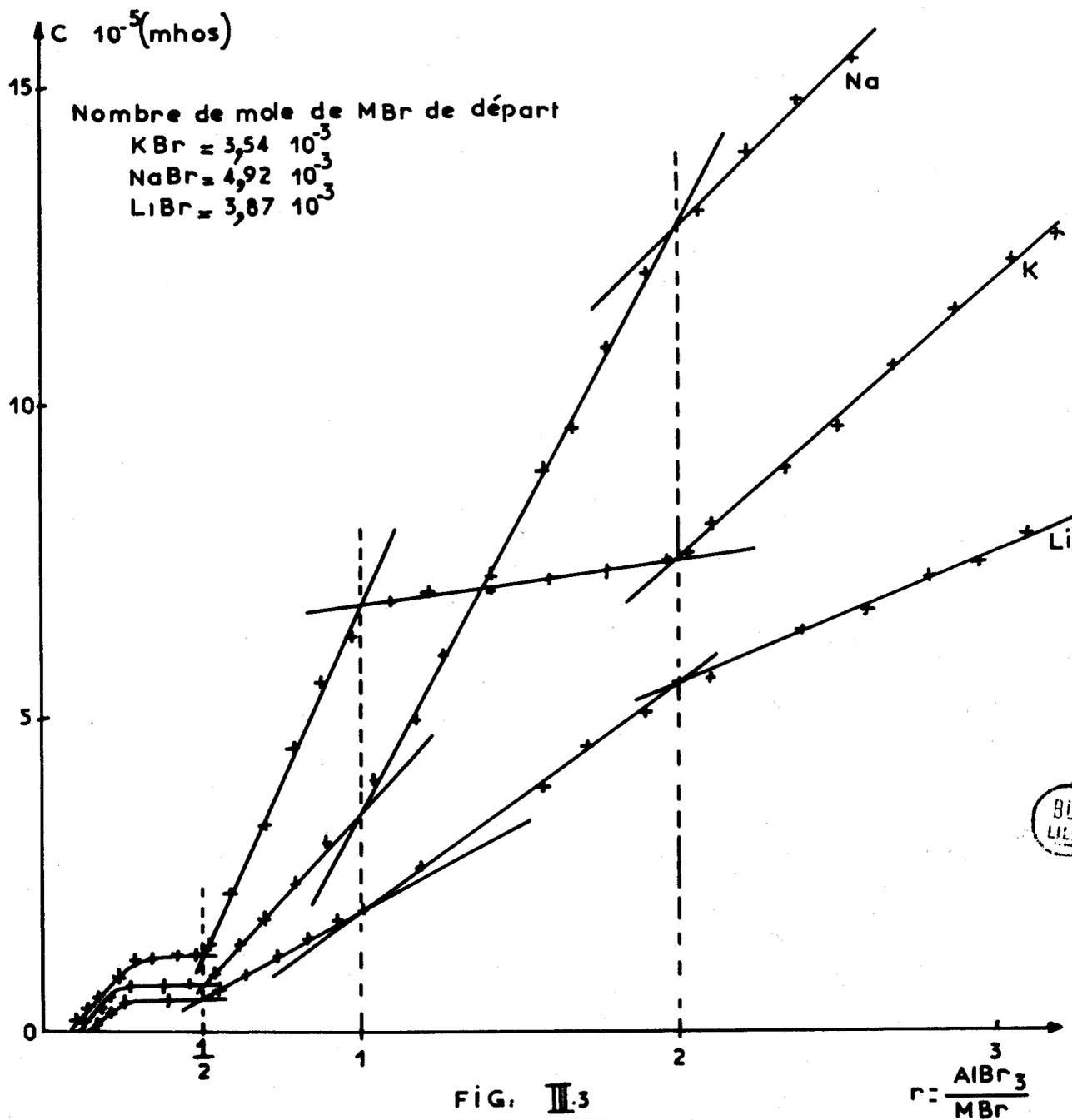
(b) Résultats expérimentaux :

. Contrôle de l'équilibre : On a une réaction lente liquide-solide pour $r = \frac{\text{moles } AlBr_3}{\text{moles } MBr} < 1$. Il est nécessaire, après chaque introduction de $AlBr_3$, de contrôler que l'équilibre est atteint au moyen de courbes intermédiaires $C = f(\text{temps})$ (Fig.III.2). Ces courbes, croissantes (type A), ou décroissantes (type B) selon que la conductance du composé formé est supérieure ou inférieure à celle de la solution initiale, tendent dans tous les cas vers

une limite obtenue au bout de deux heures en général. Notons immédiatement que pour $r > 1$, l'équilibre est atteint plus rapidement, un quart d'heure environ, puisque les conditions de la réaction en phase liquide sont plus favorables.



. Description des courbes : Les courbes $C : \frac{1}{R} \times \frac{V + V_0}{V_0}$ en fonction du rapport $r = \frac{\text{moles AlBr}_3}{\text{moles MBr}}$ reportées sur la figure (III.3) montrent que quelle que soit la nature de l'alcalin, on observe trois brisures reproductibles correspondant respectivement à $r = 0,5 - 1$ et 2 . Nous nous sommes surtout intéressés aux parties de courbes comprises entre $r = 0$ et $r = 3$.



$0 < r < 1$: La conductance croît avec r et devient constante entre $r \neq 0,3$ et $r = 0,5$ pour ensuite croître rapidement au-delà de $r = 0,5$. Pour $r = 1$, MBr insoluble dans C_2H_5Br , est consommé totalement. Il arrive parfois que la solution se trouble dès l'introduction de $AlBr_3$. Nous avons véri-

Il est à noter que l'existence de ce précipité, nettement différent de MBr qui se trouve en excès dans le bromure d'éthyle, était liée à la présence d'eau.

Pour $\kappa = 0,5$ nous avons séparé les deux phases. La phase soluble qui contient la totalité de l'aluminium introduit, est composée de $MAlBr_4$ exclusivement comme le montrent les dosages et les spectres X du résidu après évaporation du solvant. Nous retrouvons les raies de MBr sur le diffractogramme X de la partie insoluble ; les dosages et les thermogrammes confirment qu'il s'agit de bromure alcalin à l'état pur.

Pour $\kappa = 1$ la brisure indique la formation de $MAlBr_4$, ce que nous attendions et que nous caractérisons (R.X., A.T.G., dosages) après évaporation du solvant.

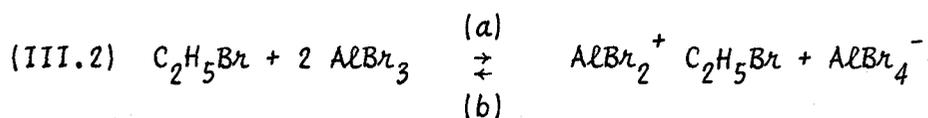
Pour $\kappa = 2$ alors que l'on observe aucune précipitation, la brisure laisse penser à une association particulière correspondant à la formule MAl_2Br_7 . Cependant nous n'avons pu isoler un tel composé. En effet, sous pression réduite et à température ambiante, l'élimination des dernières gouttes de solvant entraîne une déflagration brutale avec projections ; on obtient un produit pâteux qui devient noir. L'hypothèse du passage par un solvate $MAl_2Br_7 \cdot xC_2H_5Br$ qui se dégrade en donnant $MAlBr_4$ est à retenir. On observe les mêmes phénomènes, à la violence de la "réaction" près, si on élimine C_2H_5Br sous courant d'azote sec ou si l'on reprend par le bromure d'éthyle MAl_2Br_7 synthétisé par fusion directe. Le solvant C_2H_5Br ne se prête donc pas à la préparation de MAl_2Br_7 .

Remarque : Les essais effectués avec C_2H_5Br , nous ont donné des résultats identiques : destruction du composé obtenu lors de l'élimination du solvant.

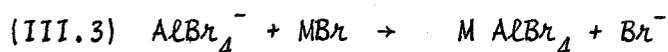
(c) Discussion :

Si pour $r = 1$, il ne fait aucun doute que la brisure corresponde à un composé défini $AlBr_4$, il n'en est pas de même pour $r = 0,5$. En effet, la présence de MBr restant en suspension jusque $r = 1$, nous amène à exclure dès à présent la possibilité d'obtention d'un composé défini tel que $AlBr_3 \cdot 2MBr$. L'allure de la courbe $C = f(r)$ jusque $r = 0,5$ laisse penser à la formation d'un composé peu ionisé dans C_2H_5Br .

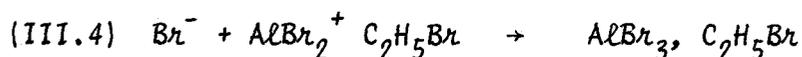
A partir des mesures de conductimétrie et d'étude de nombres de transport, FAIRBROTHER et SCOTT²⁷ proposent, comme mécanisme responsable de la conductance des solutions de $AlBr_3$ dans C_2H_5Br , l'équilibre suivant :



Adaptant cette hypothèse à notre cas, qui implique la participation de MBr , nous pouvons prévoir la réaction de $AlBr_4^-$ avec MBr :

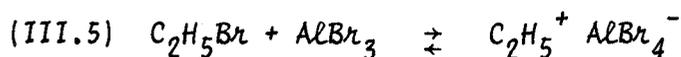


et ensuite :

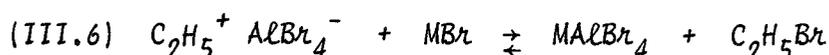


La réaction (III.3) déplace l'équilibre (III.2) dans le sens (a) avec formation lente de $AlBr_4^-$. Le schéma (III.4) montre la disparition des ions $AlBr_2^+ C_2H_5Br$ avec formation de $AlBr_3$ qui se dissocie de nouveau suivant l'équilibre (III.2). Ce mécanisme peut être à l'origine de la brisure pour $r = 0,5$ et de la formation lente des tétrabromoaluminates.

De même, sans l'exclure formellement, les auteurs précédents considèrent comme improbable l'existence d'une paire d'ions $C_2H_5Br^+AlBr_4^-$ provenant de l'équilibre :



En présence de MBr, on aurait alors formation directe des tétrabromoaluminates par substitution du cation $C_2H_5^+$ par M^+ :



Ce mécanisme ne peut pas expliquer la brisure pour $r = 0,5$.

Dès à présent nous pouvons dire que la formation de $MAlBr_4$ dans C_2H_5Br à partir de MBr et $AlBr_3$ doit se faire par l'intermédiaire de mécanismes complexes comme le montre l'allure des courbes conductimétriques pour $0 < r < 1$. La brisure pour $r = 0,5$ ne peut être attribuée à $AlBr_3 - 2 MBr$, mais est, plus vraisemblablement, la conséquence de complexes qui se forment. Par contre la rupture $r = 2$ caractérise la réaction de 1 $MAlBr_4$ et de 1 $AlBr_3$ même si, en raison de la dégradation des solvates formés, nous n'avons pu isoler MAl_2Br_7 .

II. - CARACTERISATIONS . -

Les heptabromodialuminates MAl_2Br_7 se présentent sous la forme de poudre blanche et sont extrêmement hygroscopiques. Leurs points de fusion sont de $134^\circ C$ pour $M = Li$, $109^\circ C$ pour $M = Na$ et de $96^\circ C$ pour $M = K$.

(1) Etude radiocristallographique :

Les diffractogrammes X des heptabromodialuminates alcalins sont nets et reproductibles. Les distances interréticulaires (d) et les intensités relatives (I/I_0) sont reportées dans le tableau (III.2) et constituent la première identification de MAl_2Br_7 .

TABLEAU III.2

$K Al_2Br_7$		$Na Al_2Br_7$		$Li Al_2Br_7$	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
5,98	30	5,18	10	6,85	7,5
5,43	27,5	5,05	10	6,41	10
4,82	7,5	4,49	12,5	6,23	15
4,51	7,5	4,00	5	5,46	5
4,09	27,5	3,70(5)	12,5	5,01	7,5
3,70	7,5	3,48	17,5	4,39	12,5
3,54(5)	25	3,32	25	4,23	10
3,47	15	3,26	100	4,08	7,5
3,39(5)	7,5	3,21	50	3,59	10
3,33	10	3,18	62,5	3,51	17,5
3,21	75	3,14	97,5	3,41	35
3,17	100	3,11	20	3,35	17,5
3,14	100	2,99(5)	27,5	3,24	52,5
3,10	62,5	2,88	7,5	3,16	35
3,00	62,5	2,70	12,5	3,14	100
2,97	87,5	2,62	17,5	3,05	52,5
2,89	15	2,56	5	3,02	52,5
2,85	15	2,46	25	2,83	27,5
2,79	27,5	2,40	10	2,79	17,5
2,70	5	2,32(5)	17,5	2,71	12,5
2,66	7,5	2,09	5	2,67	12,5
2,45	17,5	2,03(5)	5	2,30(5)	7,5
2,39	15	1,91	55	2,18	10
2,32	15	1,86	15	2,11	7,5
2,10	7,5	1,81	17,5	2,02	5
2,05	7,5	1,78	2,5	1,98	10
1,89	40	1,76	2,5	1,90	10
1,76(5)	5	1,71	17,5	1,86	20
1,70(5)	5	1,66	7,5	1,79	17,5
1,62(5)	7,5	1,61	5	1,74	10
1,58	5	1,49	5	1,66	10
				1,63	5
				1,51	7,5

Les clichés de diffraction X montrent qu'il s'agit de composés différents dont les raies ne peuvent être confondues avec celles de MBr , $AlBr_3$ ou $MAlBr_4$ comme le montre la figure (III.4) dans le cas de $M = Li$.

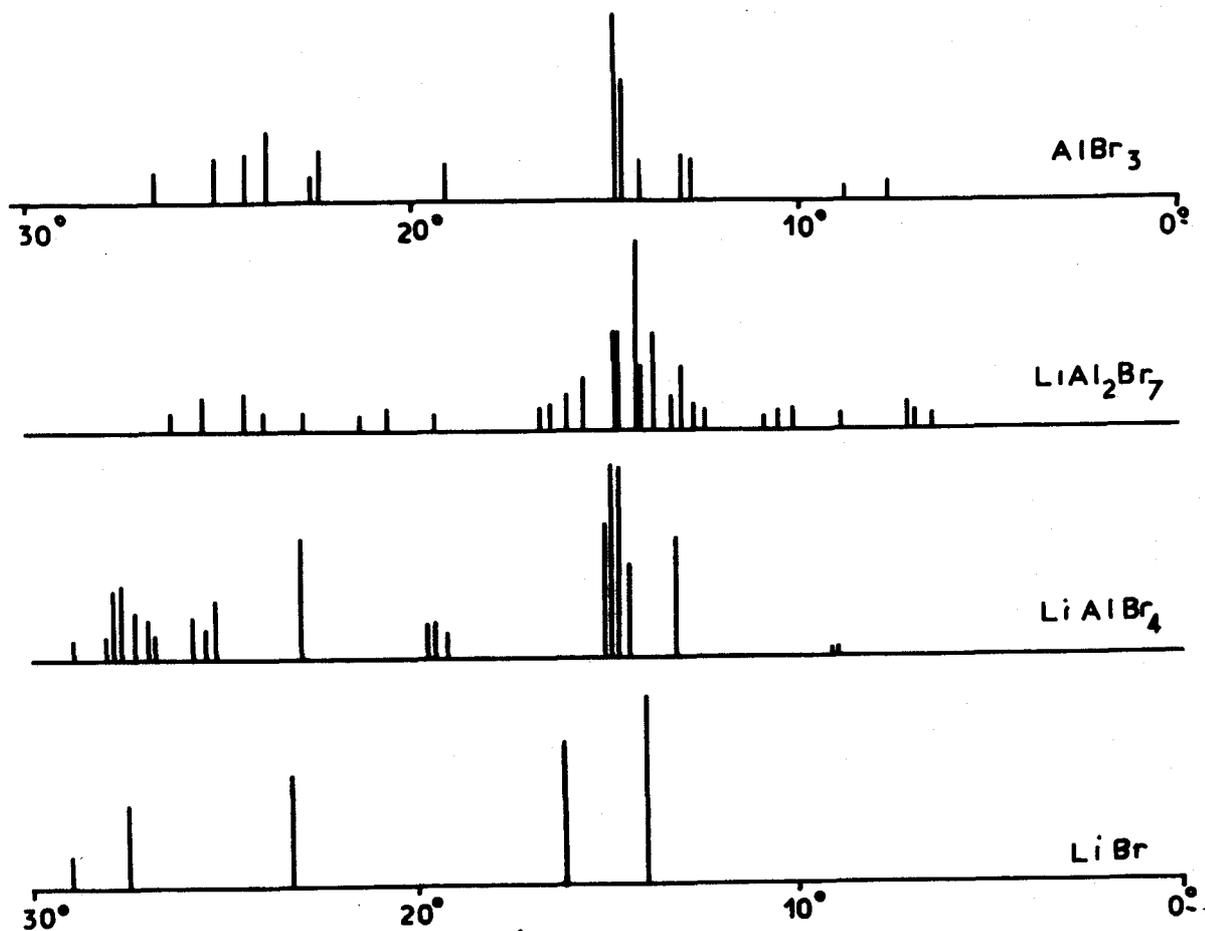
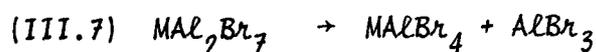


FIG. III.4

(2) Décomposition thermique :

En régime de chauffe de 150°C/h, MAI_2Br_7 se dégradent tous à partir de 175 - 180°C (thermogrammes Fig.(III.5)). La perte correspond à environ 267 mg soit une mole de $AlBr_3$ par mole de MAI_2Br_7 . En P vers 350°C on obtient comme résidus les tétrabromoaluminates purs, ainsi que l'indiquent les dosages et les clichés de diffraction X. Aux températures plus élevées on trouve la décomposition de MAI_2Br_4 .

La première décomposition thermique se fait globalement suivant :



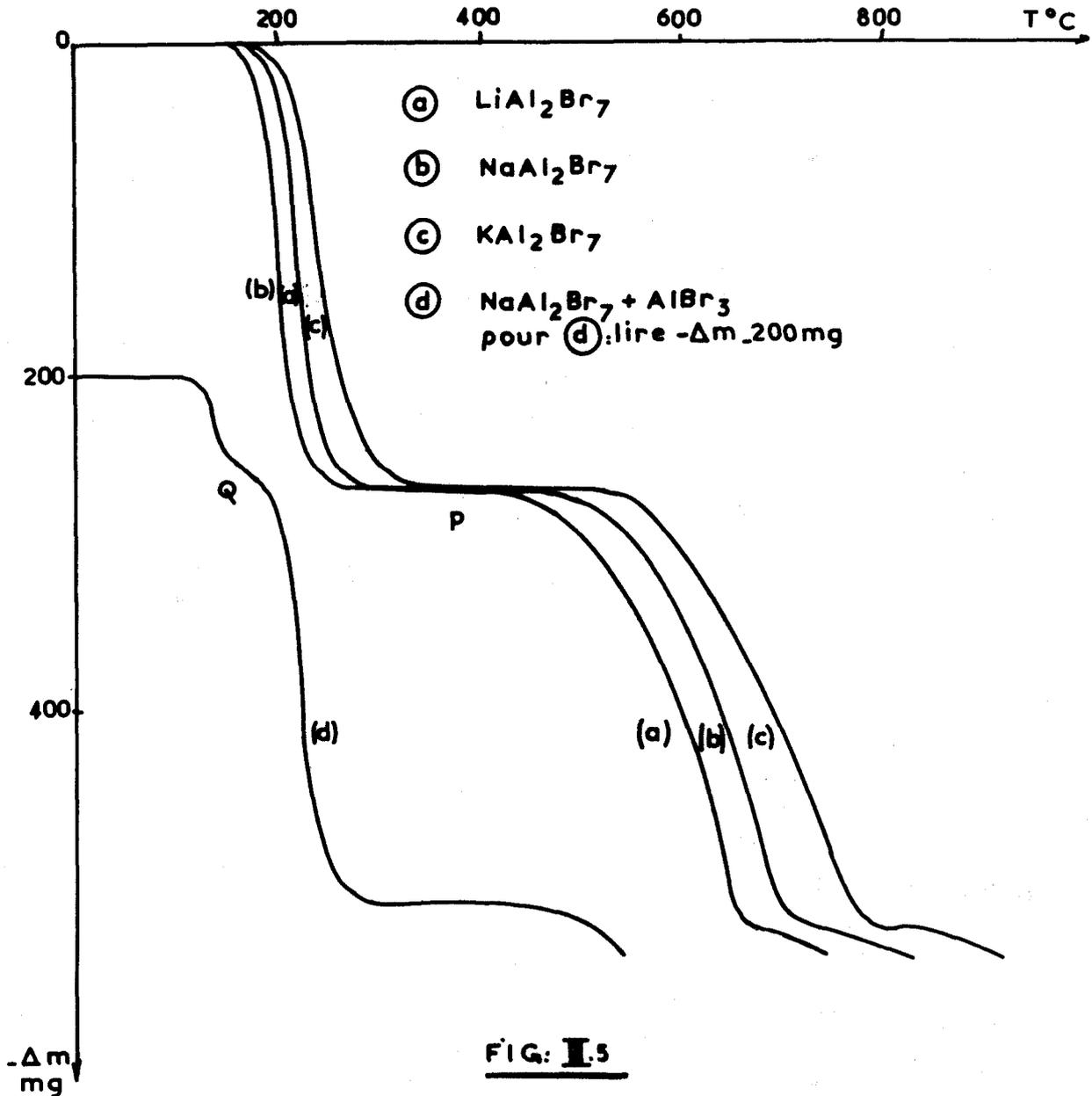


FIG: I.5

Remarque sur la préparation des $MAlBr_4$: Sur la courbe (d) de la figure (III.5), a été représenté le comportement thermique d'un mélange $NaAl_2Br_7$ et $AlBr_3$ dans le rapport $\left(\frac{AlBr_3}{NaBr}\right) = 2,2$. La première perte vers $130^\circ C$ est due au départ de $AlBr_3$ non combiné. A l'inflexion (Q), nous atteignons $NaAl_2Br_7$ $\left(\frac{AlBr_3}{NaBr}\right) = 2$ dont nous observons la décomposition à partir de $170^\circ C$, c'est-à-dire à une température supérieure d'environ $40^\circ C$. Cette différence de température appréciable permet de préciser qu'un excès éventuel de $AlBr_3$ dans la synthèse

des tétrabromoaluminates conduit à la formation parasite de l'heptabromodi-aluminate.

(3) Etude du spectre Raman :

L'étude du spectre Raman devait permettre de caractériser l'ion $Al_2Br_7^-$. L'allure générale du spectre obtenu est la même avec les trois MA_2Br_7 (M = K, Na et Li). La raie la plus intense se situe toujours à 198 cm^{-1} . Les courbes de la figure (III.6) sont celles des enregistrements obtenus avec M = K, dont les valeurs figurent au tableau (III.3). La finesse du spectre et notamment en ce qui concerne la raie la plus intense permet de déceler la présence simultanée de MA_2Br_7 et MA_2Br_4 comme le montre le spectre (B) qui correspond à un mélange molaire $\frac{MA_2Br_7}{MA_2Br_4} = 10$. Le spectre Raman constitue donc un critère de pureté.

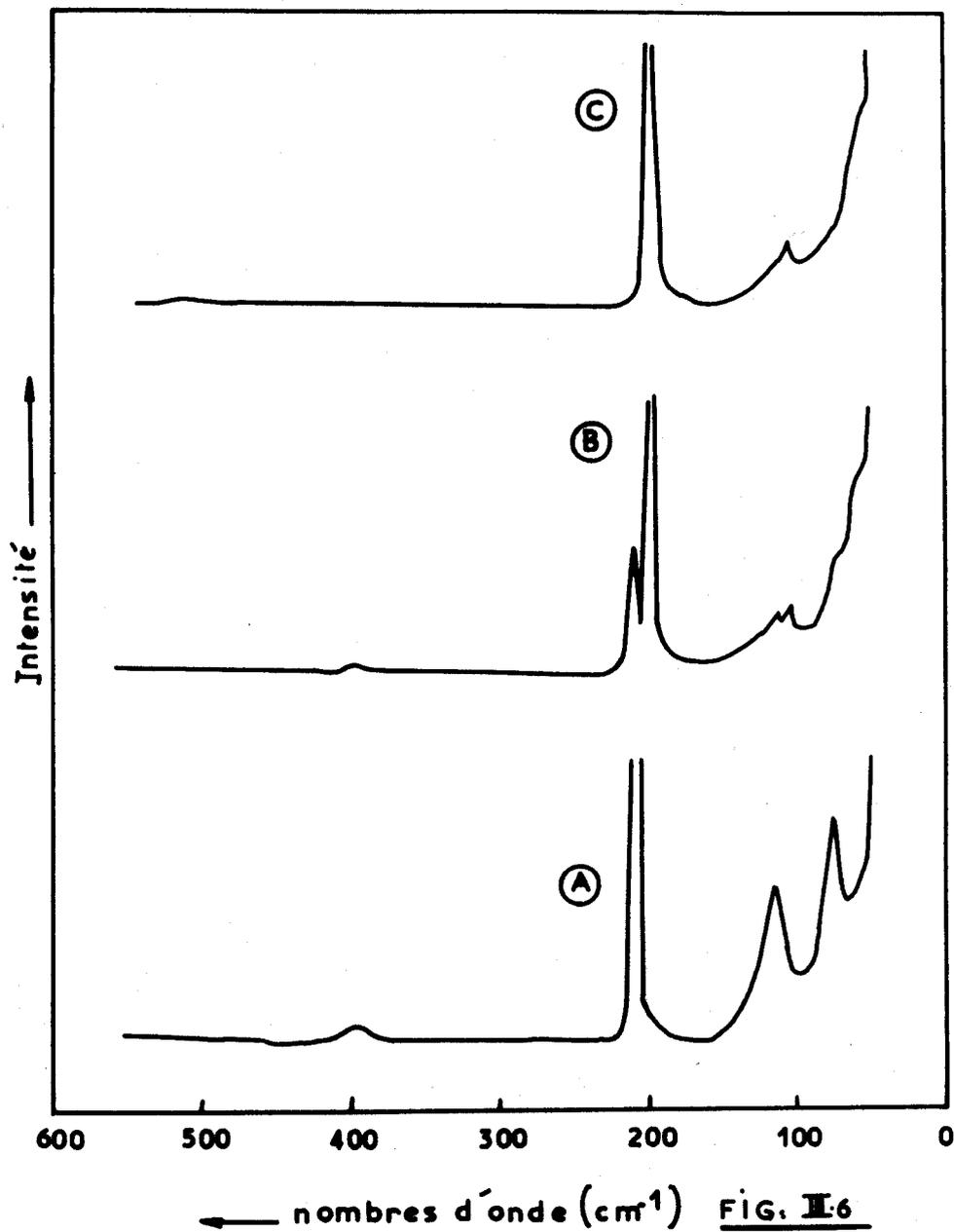
TABLEAU III.3

RAMAN de $Al_2Br_7^-$

Nos valeurs (cm^{-1})	BEGUN et Coll ²⁵ (cm^{-1})	Intensité
55 - 60	60	moyenne
105	104	moyenne
198	198	très forte

Les valeurs figurant au tableau (III.3) relevées dans notre étude sont reportées comparativement à celles tirées d'un travail, relatif au seul sel de sodium, mené parallèlement au nôtre par BEGUN, BOSTON, TORSI, MAMANTON.

et dont les résultats ont été publiés en 1971. La concordance des valeurs est excellente ; la raie forte à 198 cm^{-1} est à considérer comme la plus caractéristique du spectre de l'ion Al_2Br_7^- .



- (A) Enregistrement de KAl_2Br_7
- (B) Enregistrement de $\text{KAl}_2\text{Br}_7 + \text{KAlBr}_4$
- (C) Enregistrement de KAlBr_4



(4) Conclusion :

Cette étude des heptabromodialuminates alcalins, qui devait être initialement un simple complément de celle de MAlBr_4 , atteint pleinement le but que nous nous étions fixés en ce sens que le comportement thermique, les clichés de rayons X et les spectres Raman de MAl_2Br_7 permettent d'exclure de façon absolue une interférence éventuelle avec MAlBr_4 . Cette étude ouvre en outre une voie nouvelle sur l'étude de MAl_2Br_7 et celle de ses solvates.

-00000-

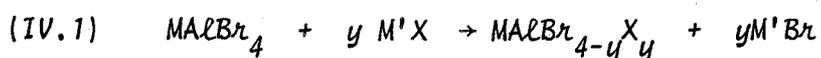
Chapitre IV

CARACTERES CHIMIQUES DES TETRABROMOALUMINATES

L'absence totale de données sur les caractères chimiques des tétrabromoaluminates nous a conduit à orienter la suite de nos travaux dans cette voie. La substitution totale des bromes devait nous permettre de relier les tétrabromoaluminates aux tétrachloroaluminates (substitution des halogènes $\text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^-$) pour $M = \text{Li}, \text{Na}$ et K , ou aux sulfates mixtes (substitution $\text{Br}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{SO}_4^{--}$) dans les cas $M = \text{Na}$ et K .

La substitution partielle pouvait être envisagée comme voie d'accès à de nouveaux composés d'autant plus que des échanges d'halogènes entre AlBr_4^- et AlCl_4^- ont été mis en évidence par spectrométrie Raman²⁴ sans que les produits correspondants n'aient été isolés.

D'une manière générale ces réactions de substitution peuvent s'écrire, à priori :



où $y = 1, 2, 3$ ou 4 .

La réaction d'hydrolyse pouvait se classer à la limite dans la catégorie des réactions de substitution. Elle devait expliquer les réactions parasites mentionnées dans les chapitres précédents.

Un autre but que nous nous poursuivions simultanément était de montrer que $AlBr_3$ donne lieu à l'équilibre :



analogue à celui généralement admis pour le chlorure d'aluminium :



- . APPAREILLAGE UTILISE . -

Les appareillages utilisés pour les réactions d'une phase liquide avec $MAIBr_4$ correspondent pour l'essentiel à ceux représentés par les figures (I.2) et (II.4) .

L'appareillage utilisé

pour les réactions

d'une phase gaz avec

$MAIBr_4$ est représenté

sur la figure (IV.1).

Les réactions sont

effectuées dans un

réacteur tubulaire

vertical. Des robi-

nets placés en aval

et en amont de celui-ci

permettent de l'isoler

du reste de l'appareillage et de suivre par pesées sur une balance de

précision l'avancement de la réaction. Le solide préalablement déposé

sur la plaque de verre fritté, placée à la base du réacteur est traversé

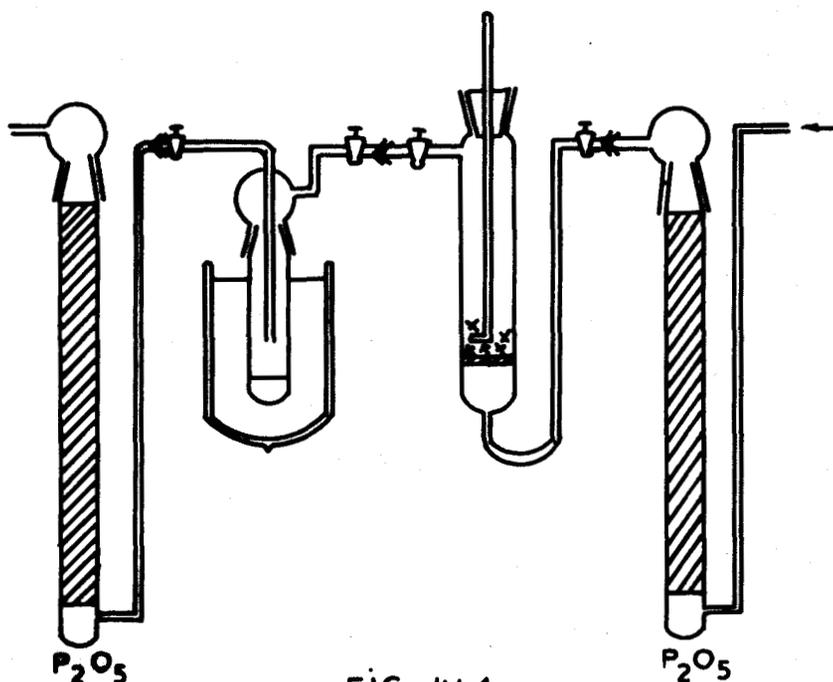


FIG: IV_1

de bas en haut par le courant gazeux. Un agitateur permet l'homogénéisation et le broyage sans perte de produit. Pour l'étude en fonction de la température, le réacteur est placé dans un four chauffant ou dans une jaquette réfrigérée. Les gaz qui se dégagent, peuvent être recueillis dans des pièges maintenus à température convenable.

I. - SUBSTITUTIONS D'HALOGENES . -

1). Réactifs :

(a) A l'état liquide : $SOCl_2 - Cl_2 - CCl_4$

- $SOCl_2$: Le chlorure de thionyle, souvent utilisé comme chlorurant en chimie minérale, est purifié par le procédé de FRIEDMAN et WETTER²⁸ avec complexation par le triphényl phosphite ; $SOCl_2$ est ensuite distillé deux fois.

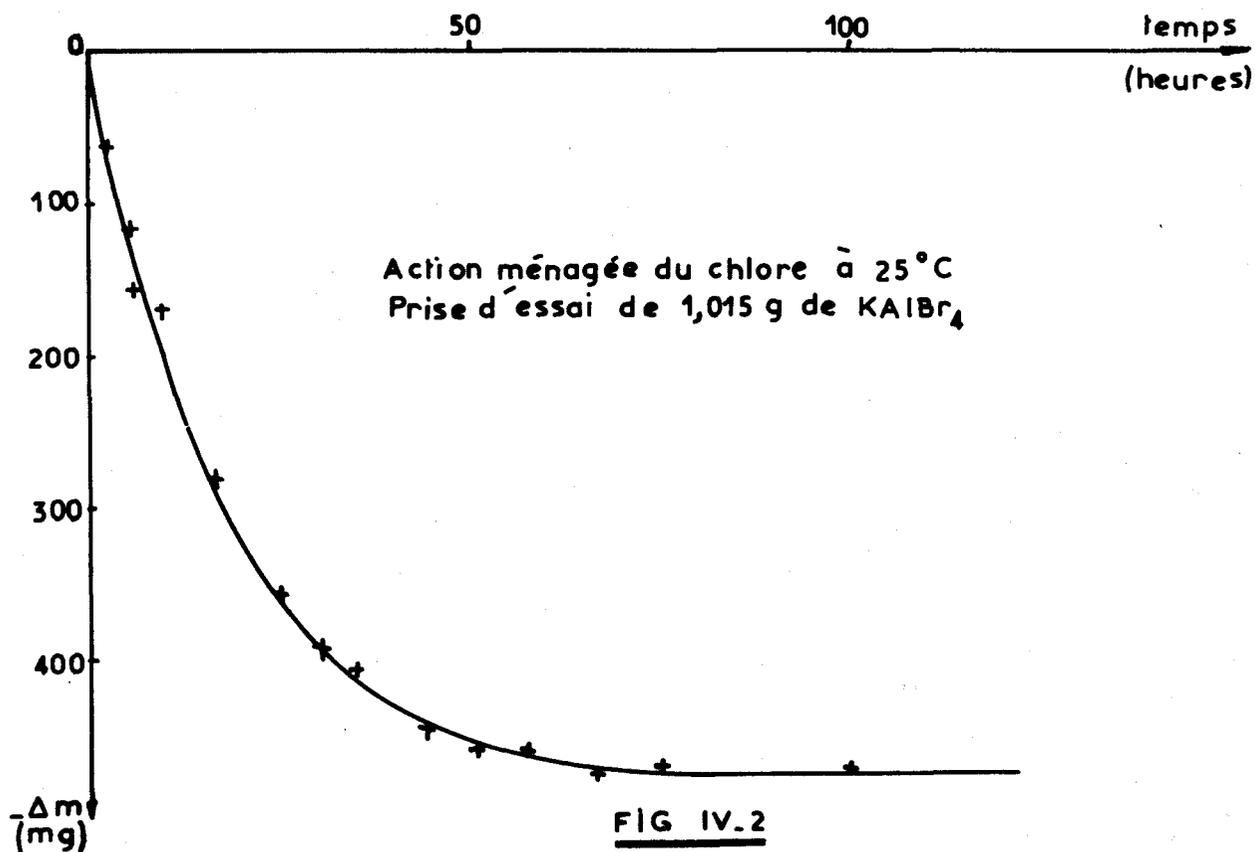
- Cl_2 : Nous utilisons du chlore commercial desséché par passage à l'état gazeux sur anhydride phosphorique.

- CCl_4 : utilisé comme "chlorurant", est obtenu par distillation du produit commercial préalablement séché sur chlorure de calcium.

(b) A l'état gaz : $HCl - Cl_2$

HCl gaz, obtenu par réaction du chlorure de sodium sur l'acide phosphorique, est desséché par passage sur l'anhydride phosphorique. Lors de l'action de HCl ou Cl_2 gaz sur $MAI Br_4$, à différentes températures (0°C, 10°C, 25°C, et 50°C), les variations pondérales sont suivies par pesées successives après des passages de HCl ou Cl_2 gaz de deux à quatre heures et des purges par l'azote sec pendant plusieurs heures.

La courbe de la figure (IV.2) représente la diminution de masse en



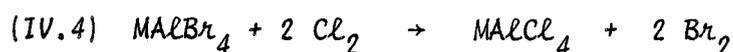
fonction du temps à débit de chlore et à température ($25^\circ C$) constants pour un échantillon de $KAlBr_4$. L'action de HCl et Cl_2 gaz, conduit aux mêmes types de courbes ($M = Li, Na$ et K) qui ne présentent aucune rupture de pente et le palier final correspond dans chacun des cas au remplacement de quatre atomes de brome par molécule de $MAlBr_4$.

2) Résultats :

Dans tous les cas on observe à partir de $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) une substitution complète avec formation du tétrachloroaluminate correspondant. L'analyse et le cliché X du résidu et, le cas échéant, le spectre infrarouge de la phase condensée (HBr formé par action de HCl) confirment ce résultat.

Avant que ne soit effectuée la réaction totale, on est en présence du mélange $MAIBr_4 - MAICl_4$.

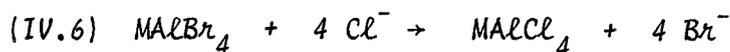
Avec Cl_2 et HCl , les réactions s'écrivent :



et :



Par contre avec $SOCl_2$ et CCl_4 , compte tenu de la formation possible d'intermédiaires tels que $SOCl_xBr_y$ et CCl_xBr_y , nous ne détaillerons pas les schémas et écrirons simplement :



Cl^- étant fourni par $SOCl_2$ ou CCl_4 .

Ces réactions qui correspondent à la transformation facile : $AlBr_4^- \rightarrow AlCl_4^-$ sont dans tous les cas des réactions totales.

II. - ACTION DE H_2SO_4 . -

Pour la première fois semble-t-il, nous obtenons une information qui indique la possibilité d'obtenir un sulfate mixte de lithium et d'aluminium, alors que jusqu'à présent, les essais effectués au laboratoire²⁹ conduisent aux sulfates mixtes des métaux alcalins et d'aluminium $MAI(SO_4)_2$ avec $M = Na$ et K et donnent avec $M = Li$, le mélange des sulfates $Al_2(SO_4)_3 - Li_2SO_4$.

Les essais ont été réalisés avec H_2SO_4 100% . Dès le contact de H_2SO_4 avec $MAIBr_4$, une réaction très vive se produit ; cependant et d'une

manière générale ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K), pour obtenir une réaction complète, caractérisée par l'absence totale de brome dans le résidu, il est nécessaire d'utiliser un rapport molaire $z = \frac{\text{SO}_4^{--}}{M, \text{Al}}$ supérieur à 2 ; pratiquement il faut au minimum $z \neq 2,2$. Le résidu est alors sec et pulvérulent. Le produit obtenu par action directe de H_2SO_4 sur MAlBr_4 est lavé à température ambiante et de nombreuses fois par un bon solvant de H_2SO_4 : le nitrométhane soigneusement desséché³⁰. Le rapport $z = 2,2$ reste inchangé dans le résidu et se retrouve lorsque la réaction précédente est effectuée dans le nitrométhane. Selon l'excès de H_2SO_4 (z initial $\gg 2,2$), la valeur de z dans le résidu a atteint jusqu'à 2,5 dans certains cas, sans que l'aspect physique du sel soit modifié. Nous retiendrons comme résultat des lavages par le nitrométhane l'impossibilité de ramener à 2 le rapport z ; celui-ci étant toujours compris entre 2,2 et 2,5. Par contre, le produit préparé par action directe et non lavé par le nitrométhane prend un aspect de sel "mouillé" et devient collant lorsque z est supérieur à 3.

L'analyse par spectrométrie infrarouge de la phase gaz formée lors de l'action directe révèle la présence unique de HBr . L'analyse du résidu final (tableau IV.1) montre qu'il ne contient plus de brome et donne la valeur de z . L'aluminium et l'alcalin s'y retrouvent intégralement. Les courbes de la figure (IV.3) illustrent le comportement thermique des différents sels ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K). Dans tous les cas, on observe un départ de H_2SO_4 . La perte s'effectue en une seule étape entre B (190°C) et C (320°C) pour $M = \text{Na}$ et K et en deux étapes successives pour Li : la première entre B (190°C) et C (320°C), la seconde entre C (320°C) et D (420°C). Dans le cas du lithium le rapport massique des deux pertes

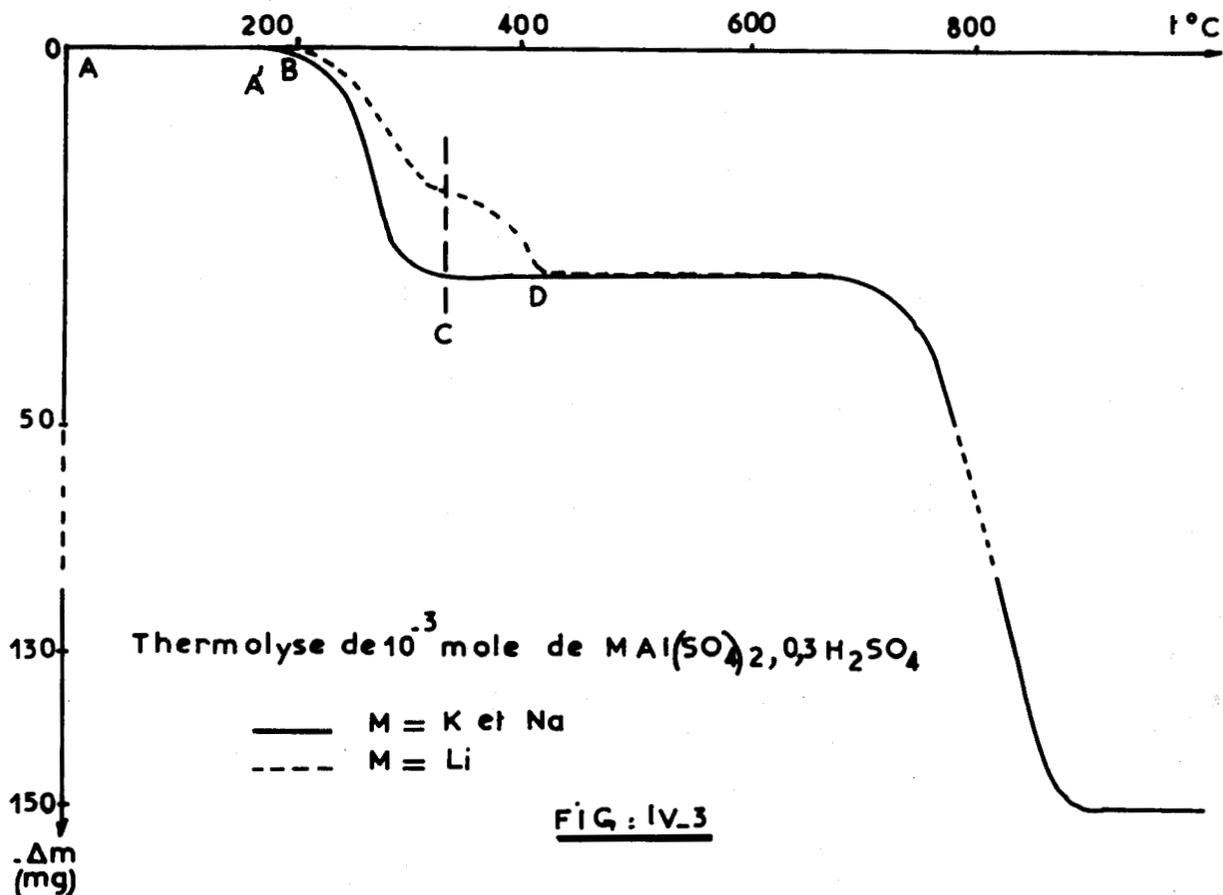
est de 3/2, la première étant dans tous les cas la plus importante. En D, dans chacun des cas, on obtient exactement le rapport $z = 2$; puis aux températures nettement supérieures à D, on observe une perte de SO_3 qui conduit à la formation simultanée de Al_2O_3 et M_2SO_4 .

TABLEAU IV.1

Prise d'essai (mg)	Al x 10 ³	Br X 10 ³	M x 10 ³	S ^{VI} x 10 ³	$z = \frac{\text{S}^{\text{VI}}}{\text{Al}}$	Bilan pondéral (mg)
1 { Li 489,2 Na 580,1 K 341,2	1,86	traces	1,88	4,48	2,41	493,5
	2,02	-	2,01	5,01	2,48(5)	582,7
	1,21	-	1,19	2,72	2,25	340,7
2 { Li 390,1 Na 410,1 K 355,0	1,46	traces	1,48	3,50	2,40	386,8
	1,53	-	1,51	3,53	2,31	414,9
	1,26	-	1,25	2,79	2,21	351,4

1. Produit obtenu par action directe suivie de lavages au nitrométhane.

2. Produit obtenu en utilisant le nitrométhane comme solvant.



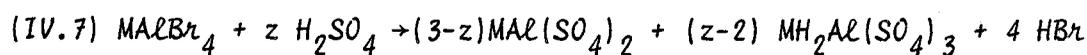
- . ETUDE PAR DIFFRACTION X ET DISCUSSION . -

1) Cas des sels de sodium et de potassium :

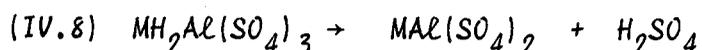
Les clichés de diffraction X des sulfates mixtes $MAI(SO_4)_2$ ($M = Na$ et K) sont connus et ont permis l'identification sans ambiguïté de ces sels ; il est nécessaire d'atteindre C pour que le cliché du solide soit celui du sulfate mixte alors qu'en A et B, on trouve, superposées, à celui-ci, des raies dont les distances interréticulaires d les plus intenses sont : $d = 4,67 - 3,00$ et $2,20 \text{ \AA}$ pour Na et $d = 4,04 - 3,83 - 3,44 - 3,28$ et $2,13 \text{ \AA}$ pour K. (L'intensité de ces raies est environ

de 20 à 25% par rapport à celle de la raie la plus intense du sulfate mixte $MAI(SO_4)_2$ et nous avons contrôlé que le noircissement du film n'avait pas atteint la saturation). Ces raies indiquent la présence d'une surstructure. Ces particularités, jointes à la stabilité thermique et au fait que le nitrométhane n'a pas éliminé en totalité l'excès de H_2SO_4 des produits qui apparaissent comme bien secs, nous ont fait penser à la formation partielle d'un composé acide à formuler : $MAI(SO_4)_2 - H_2SO_4$ soit $MH_2Al(SO_4)_3$. Celui-ci apparaîtrait comme un sel de l'acide $H_3Al(SO_4)_3$ dont les sels neutres $M_3Al(SO_4)_3$ sont connus pour $M = Na$ et K .

Nous pensons pouvoir écrire le schéma de réaction suivant :



avec à partir de B, la décomposition $MH_2Al(SO_4)_3$:



Des essais complémentaires sont évidemment nécessaires pour déterminer les propriétés de $MH_2Al(SO_4)_3$. Dans l'état actuel des travaux, nous retiendrons surtout que l'action de H_2SO_4 sur $MAlBr_4$ ($M = Na$ et K) conduit aux sulfates mixtes $MAI(SO_4)_2$ avec possibilité de formation partielle de $MH_2Al(SO_4)_3$ dont la décomposition conduit également à $MAI(SO_4)_2$.

(2) Cas du sel de lithium :

Avec le sel de lithium, le cliché de diffraction X obtenu pour les produits aux basses températures jusqu'en A' ($170^\circ C$), est reproductible (tableau IV.2). Il est totalement différent de celui correspondant au mélange des sulfates $Al_2(SO_4)_3$ et Li_2SO_4 (Fig.(IV.4)). Il ne peut pas non plus être attribué à $LiAlBr_4$ qui n'aurait pas réagi ni à un autre sel connu formé à partir des mêmes éléments. Par contre en B, on retrouve sur le cliché de diffraction X le spectre de $Al_2(SO_4)_3$ auquel s'ajoutent quelques raies supplémentaires d'intensités moyennes qui disparaissent du cliché du produit obtenu en D.

TABLEAU IV.2

d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
7,56	10	2,74	27,5
4,13	35	2,60	25
3,77	100	2,44	7,5
3,61	40	2,34	40
3,56	7,5	2,21	12,5
3,35	7,5	1,73	5
3,29	40	1,66	5
2,99	10		

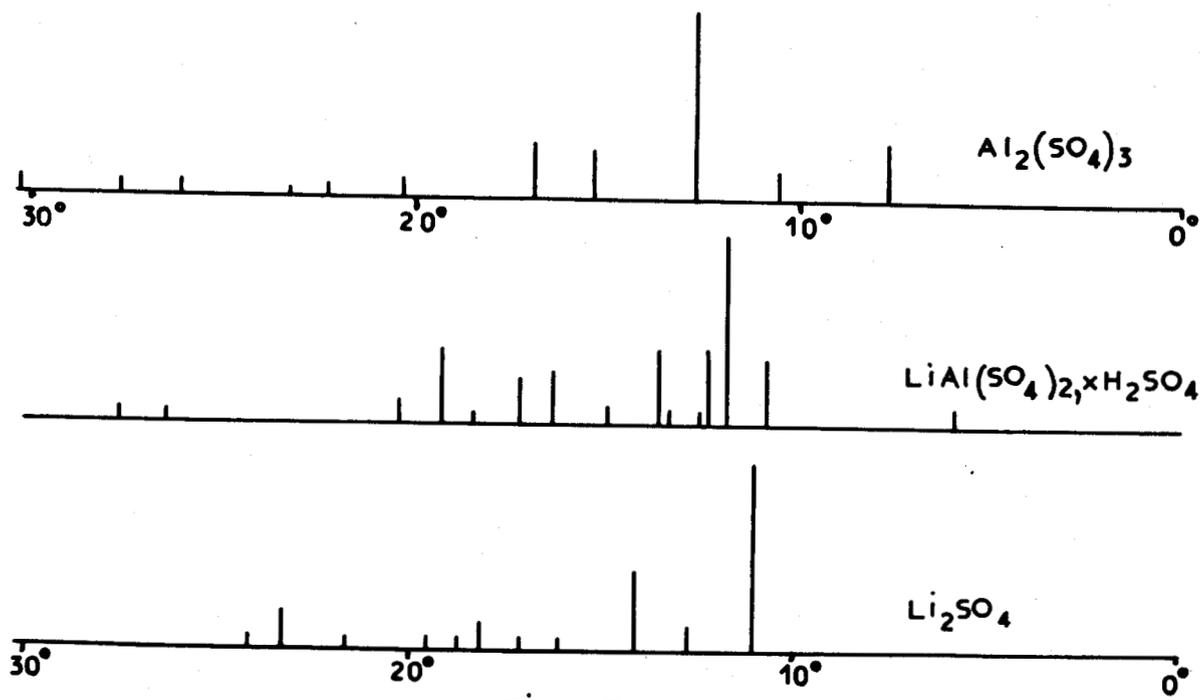


FIG. IV.4



Sans anticiper sur les résultats de l'étude de la zone A'B et du comportement correspondant à la courbe BCD, nous pouvons émettre une hypothèse calquée sur celle des autres alcalins : Le cliché de diffraction X (produit en A') serait celui du sulfate mixte de lithium et d'aluminium même si le produit n'a pas été isolé à l'état pur.

De l'étude de H_2SO_4 sur $LiAlBr_4$ nous retiendrons que l'existence du sulfate mixte de lithium et d'aluminium, est à envisager sérieusement.

3) Cas du sel de nitrosyle :

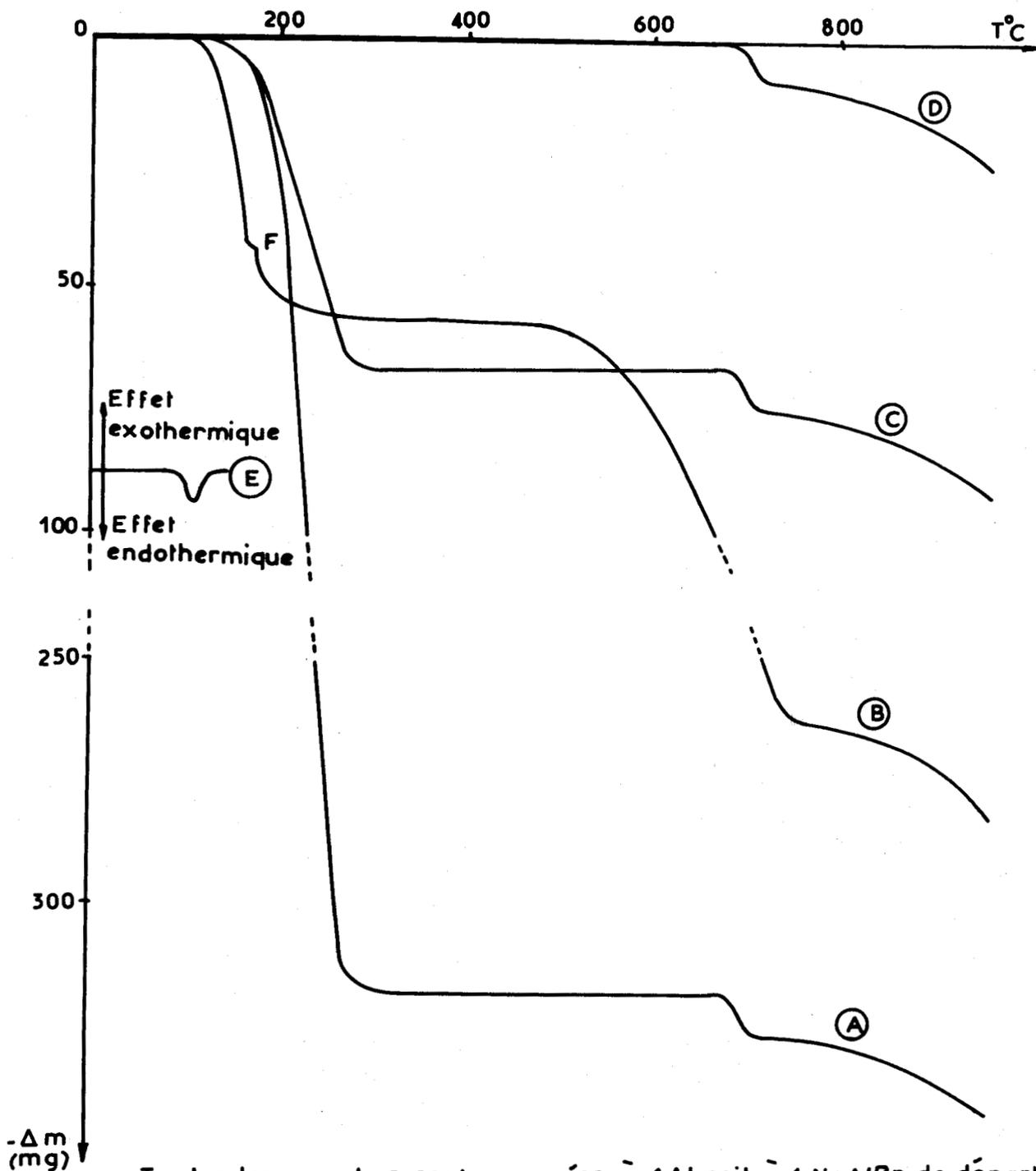
La réaction de H_2SO_4 avec $NOAlBr_4$ conduit au sulfate mixte de nitrosyle et d'aluminium $NOAl(SO_4)_2$ connu³¹. Cependant la violence de la réaction, surtout en sa période d'initiation, entraîne la décomposition partielle de $NOAlBr_4$ dont environ 50% échappent à la réaction.

De ce fait, nous n'avons pas étudié cette réaction en détail, mais nous avons tout lieu de croire au passage par $NOH_2Al(SO_4)_3$ équivalent aux sels alcalins précédents. L'hypothèse de l'existence de $NOH_2Al(SO_4)_3$ (ou $NOAl(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4$) avait déjà été émise lors des synthèses et des caractérisations de $NOAl(SO_4)_2$ ³¹ pour expliquer la présence de H_2SO_4 qui "mouille" celui-ci.

III. - HYDROLYSE . -

Cette étude avait été entreprise dans le seul but de préciser les observations faites précédemment (comportement thermique des tétra-bromoaluminates : chap.II). Les courbes (fig.(II.5)) sont relatives aux essais conduits avec le maximum de précautions vis-à-vis de l'humidité. La courbe (B) de la figure (IV.5) correspond aux essais effectués à

150°C/h en présence de traces d'eau (cas de NaAlBr_4). Les différences sont :



Toutes les courbes sont ramenées à 1Al soit à 1 NaAlBr_4 de départ.

- (A) Produit obtenu par hydrolyse ménagée à 20°C.
- (B) Thermolyse à 150°/h de NaAlBr_4 sous tension aqueuse de 11,8 mm de Hg
- (C) Produit obtenu par hydrolyse ménagée à 80°C.
- (D) Produit obtenu par hydrolyse ménagée à 110°C.

FIG. IV-5



dès 110°C une perte de masse (courbes A.T.G.) accompagnée d'un effet endothermique sur la courbe A.E.D. (E), l'amplitude des phénomènes observés dépendant de la tension de vapeur d'eau et de la vitesse de chauffe, ce que nous avons vérifié (la courbe E ne concerne que la zone $t < 150^\circ\text{C}$; la zone $t > 150^\circ\text{C}$ fait l'objet de la figure II.6 et a été discutée au paragraphe correspondant). La phase gaz est uniquement composée de HBr dosé et caractérisé par spectrométrie I.R. Cette réaction doit conduire à la formation de Al_2O_3 retrouvé aux hautes températures.

Pour les essais dont nous allons discuter, la présence de HBr dans la phase gaz a été vérifiée par spectrométrie I.R., les bilans analytiques des solides, caractérisés par diffraction X le cas échéant, sont bons et la quantité d'eau fixée est calculée à partir du déficit pondéral et vérifiée sur la courbe de fixation d'eau.

L'appareil utilisé pour l'hydrolyse a été donné sur la figure (IV.1); la tension de vapeur d'eau est imposée par un saturateur $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ placé avant le réacteur. Les pesées sont effectuées après balayage par un courant d'azote sec.

A température ambiante, selon la tension de vapeur d'eau, le débit du gaz vecteur et la fréquence d'agitation du solide déposé sur la plaque frittée, on observe l'allure de la courbe (a) et (b) (figure (IV.6)). Jusqu'en H la variation de masse due au départ de HBr est compensée partiellement par la fixation d'eau. La perte faible en HBr et l'apparition (intensité très faible) des raies de NaBr qui s'ajoutent à celles de NaAlBr_4 , laisse penser à une réaction parasite. Après H aucun des éléments (brome en particulier) n'est plus éliminé, seule reste la fixation d'eau.

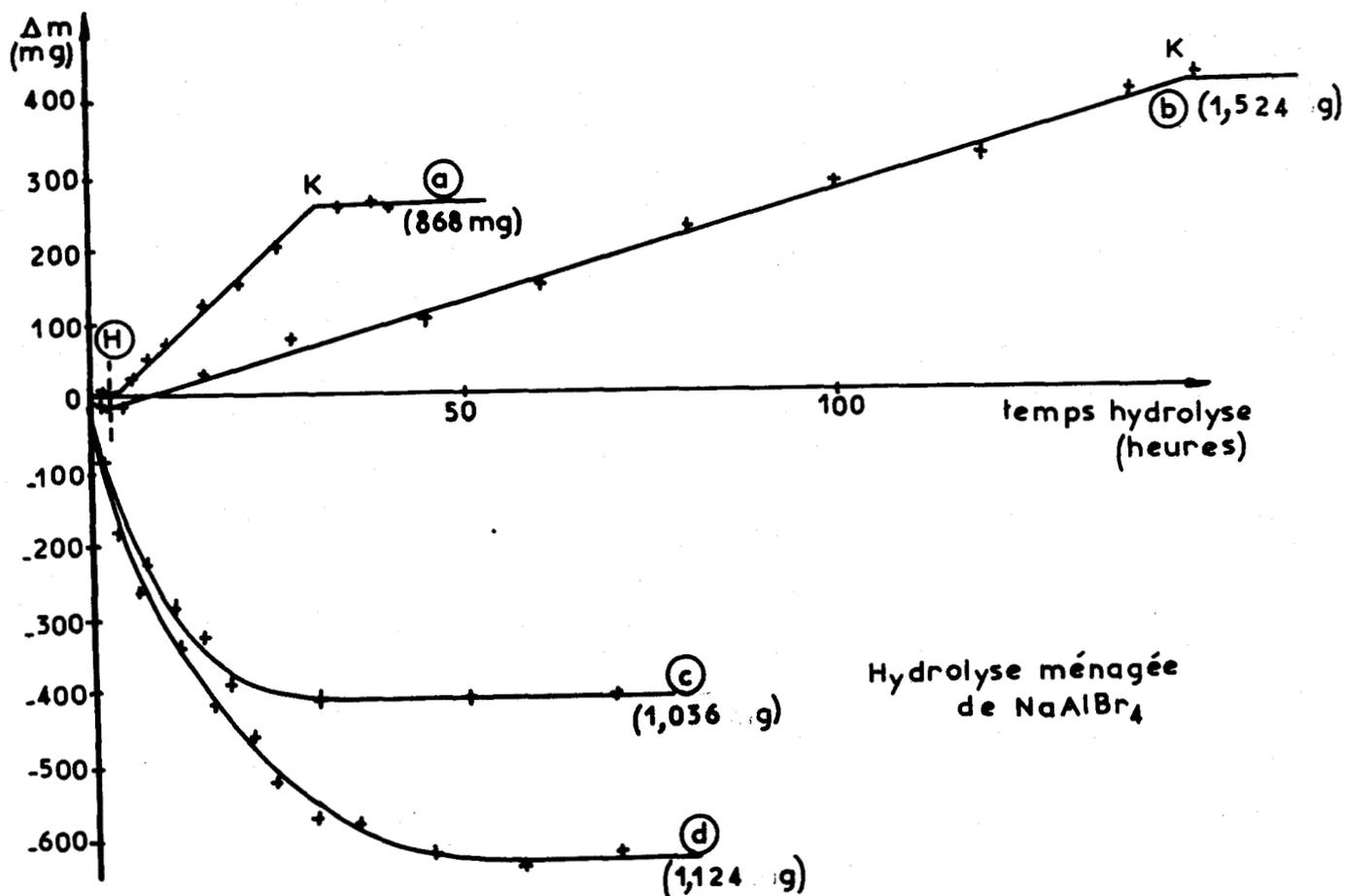


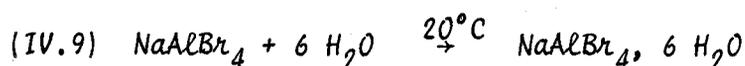
FIG. IV-6

Jusqu'à un rapport molaire $z = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaAlBr}_4} \neq 6$ * atteint en K, le produit reste sec et pulvérulent, même en atmosphère humide, avec augmentation du volume initial (doublement approximatif). Si après avoir atteint $z = 6$, on continue à faire passer la vapeur d'eau, le produit se mouille, l'eau excédentaire ($z > 6$) étant éliminée très facilement par le balayage à l'azote sec avant la pesée. La valeur $z = 6$ obtenue en K

* Remarque : Cette valeur de $z = 6$, confirmée par ailleurs sera dès maintenant utilisée pour désigner l'hydrate comme étant un "hexahydrate".

apparaît comme un maximum et indiquerait la formation d'un hexahydrate d'autant plus que, au cours de la fixation d'eau, des raies nouvelles se développent sur le cliché de diffraction X et que celles de NaAlBr_4 disparaissent progressivement pour ne plus être décelées à partir de $z = 5,8$.

Au point K on obtient donc pratiquement l'hexahydrate $\text{NaAlBr}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suivant la réaction :



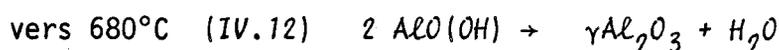
La réaction parasite à température ambiante, signalée précédemment s'écrit :



La courbe (A) de la figure (IV.5) montre le comportement thermique de l'hydrate. Celui-ci est stable jusque 130°C . Le résidu obtenu à l'issue de la première perte est constitué de NaBr et $\text{AlO}(\text{OH})$ et la phase gaz de HBr et d'eau. Les analyses et les bilans pondéraux sont en accord avec :



et aux températures supérieures nous observons les transformations attendues pour le résidu :



et à partir de 800°C la sublimation de NaBr.

La formation de l'hydrate ne peut être qu'un mécanisme de basses températures, aussi nous a-t-il semblé intéressant d'étudier l'action de l'eau à des températures plus élevées.

A 120°C on observe la courbe d'hydrolyse (d) de la figure (IV.6) qui ne montre qu'une perte de masse limitée à celle attendue pour la réaction totale (IV.10). Cette hydrolyse conduit, avec départ de HBr et sans formation d'hydrate, à NaBr et $\text{AlO}(\text{OH})$; ce que confirment les clichés de diffraction X et la courbe (D) du comportement thermique. Le mécanisme (IV.10) correspond donc à l'hydrolyse à "haute" température.

La courbe (c) (Fig.IV.6) obtenue pour l'hydrolyse à 80°C montre une perte de 410 mg pour une prise d'essai de 1,036g, soit 146,7 mg par mole de NaAlBr_4 initial. Elle s'interprète facilement par la concurrence des deux mécanismes. L'analyse du produit recueilli permet de retrouver dans son intégralité tout l'aluminium et l'alcalin et donne le rapport $\text{Br/Al} = 1,64$ qui indique que (IV.9) est intervenu pour 21% et (IV.10) pour 79%. Le déficit pondéral (pour IV.10) Al est compté en AlO(OH) de 22,25 mg correspond alors à $\frac{22,25}{18} = 1,236$ mmole de H_2O soit très exactement $\frac{1,236}{0,21} = 5,9$, c'est-à-dire approximativement la valeur 6 attendue. La perte calculée, due au mécanisme (IV.10), serait de 144,5 mg pour 146,7 mg observée. Le comportement thermique du résidu (courbe C) permet de retrouver pour la décomposition de l'hexahydrate, une perte de 67 mg au lieu de 66 mg calculée.

L'ensemble de ces résultats permet de considérer comme pratiquement sûre l'existence de l'hexahydrate $\text{NaAlBr}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, caractérisé par sa stabilité thermique (130°C) et son diffractogramme X (tableau IV.3).

TABLEAU IV.3

d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
6,75	25	2,21	17,5
6,10	7,5	2,13	32,5
4,05	10	2,10	55
3,89	37,5	1,95	7,5
3,74	65	1,88	20
3,50	25	1,86	17,5
3,40	95	1,79	17,5
3,38	100	1,71	22,5
3,29	27,5	1,68(5)	12,5
2,97	67,5	1,53	7,5
2,62	12,5	1,49	7,5
2,55	15	1,44	7,5
2,51	15	1,37	10
2,38	40	1,33	17,5
2,24	17,5	1,22	22,5

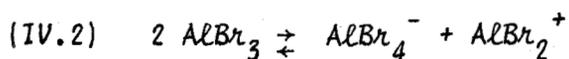
En ce qui concerne l'hydrolyse proprement dite, nous retiendrons :

- La dualité des deux mécanismes dont l'un conduit à la formation de l'hydrate $\text{NaAlBr}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- Pendant la période d'initiation à 20°C , le mécanisme (IV.10) avec perte de HBr peut intervenir comme réaction parasite.
- Le bilan pondéral, les courbes $\Delta m = f(t)$ et le comportement thermique du résidu d'hydrolyse confirment la formation de $\text{AlO}(\text{OH})$ à l'exclusion de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- La formation de l'hydrate connu $\text{AlBr}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ne s'observe pas.
- La formation de AlOBr , très réactif avec l'eau³² est à envisager comme étape intermédiaire possible puisqu'elle conduit à $\text{AlO}(\text{OH})$.

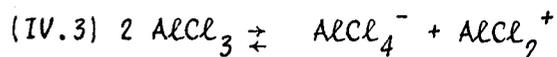
Nous pouvons expliquer maintenant l'intervention de l'eau sur le comportement thermique de MAlBr_4 (essais sous tension de vapeur d'eau), ce qui était notre but initial. Celle-ci est responsable des phénomènes observés à 120°C (Pic A.E.D. et perte de masse). Le point anguleux F montre la concurrence en régime dynamique de chauffe des mécanismes (IV.9) et (IV.10) et fixe le pourcentage de chacun que l'analyse du produit permet de retrouver ; les bilans pondéraux étant obtenus à partir de (IV.9) et (IV.10). L'alumine résiduel provient de la réaction (IV.12) avec un départ d'eau vers 680°C qui se confond avec celui de AlBr_3 dans la dégradation du tétrabromoaluminate.

IV. - REACTIONS AVEC LE PERCHLORATE DE SODIUM . -

L'étude de cette réaction devait nous renseigner sur la possibilité d'observer l'équilibre :



équivalent à celui mieux établi pour son homologue chloré :



Bien qu'il s'agisse en fait d'une réaction de AlBr_3 , celle-ci concerne également AlBr_4^- , ce qui justifie sa présence dans cette partie de notre travail. Avant d'aborder l'étude de la réaction du perchlorate avec AlBr_3 il nous faut rappeler brièvement les résultats obtenus précédemment avec AlCl_3 .³³

- Rappel des résultats : Les essais avaient montré pour le système AlCl_3 -M ClO_4 (M = Na et K) que la stoechiométrie de la réaction nécessite un mélange moléculaire ; le comportement thermique représenté sur la courbe (A) de la figure (IV.7) (M = Na) est confirmé par les essais en tubes scellés.

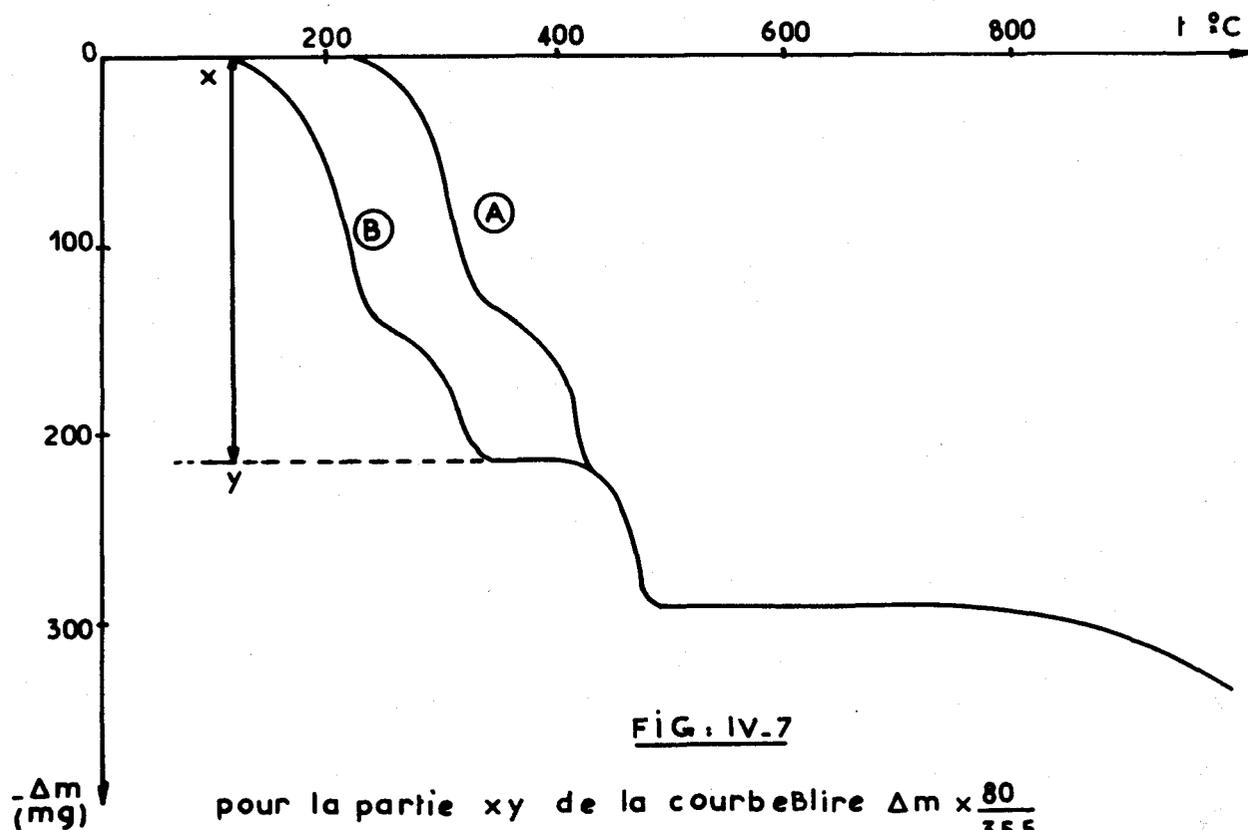


FIG. IV-7

pour la partie xy de la courbe lire $\Delta m \times \frac{80}{35,5}$

Compte tenu du schéma en milieu fondu (IV.3), la formation indiscutable de MAICl_4 avait permis d'avancer l'hypothèse :



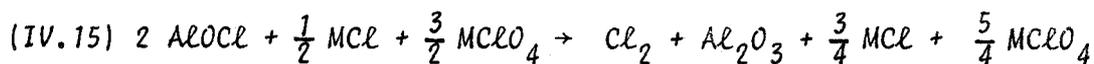
pour la réaction sans perte de masse à 160°C et d'attribuer à $\text{MAICl}_2(\text{ClO}_4)_2$ les raies qui apparaissent sur le diffractogramme X en plus de celles des tétrachloroaluminates.

Le comportement thermique ultérieur du mélange, vérifié, sauf en ce qui concerne $\text{MAICl}_2(\text{ClO}_4)_2$, correspond aux mécanismes successifs :

. De 240°C à 370°C :

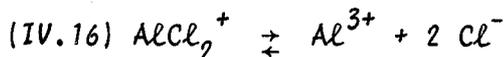


. De 370°C à 480°C :



. De 480°C à 590°C : Décomposition de MClO_4 .

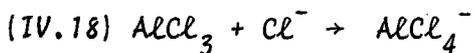
Une remarque s'impose à propos de l'équilibre (IV.3) : si l'existence de AlCl_2^+ en milieu fondu est généralement admise, on propose également l'équilibre :



qui, combiné à (IV.3), conduirait directement à :

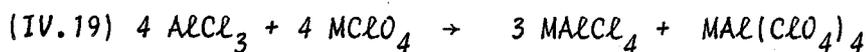


Les ions Cl^- réagissent à leur tour avec AlCl_3 pour donner AlCl_4^- :



de sorte que, en présence de MClO_4 , on pourrait avoir à la place de

(IV.13) :

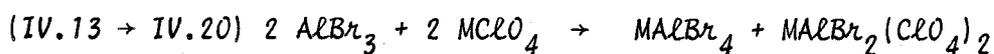


Aucune observation ne permettait alors d'exclure (IV.19), 1.

comportement thermique ultérieur du mélange pouvant s'écrire de la même manière, les raies supplémentaires devant alors être attribuées à $MA1(C10_4)_4$.

En reprenant la réaction du perchlorate avec $AlBr_3$, nous devons pouvoir trancher entre (IV.13) et (IV.19) et à la fois vérifier l'équilibre (IV.2).

Les réactions équivalentes à (IV.13) et (IV.19) s'écrivent :



La comparaison des clichés de diffraction X entre les essais faits à partir de $AlCl_3$ ou de $AlBr_3$ devait apporter la réponse :

- . Raies nouvelles identiques : Formation d'un même composé $MA1(ClO_4)_4$ indépendant de la nature de l'halogène ; donc réactions (IV.19) et (IV.21).
- . Raies nouvelles différentes : Formation d'un composé $MA2X_2(ClO_4)_2$ faisant intervenir la nature de l'halogène ($X = Cl$ ou Br) ; donc réactions (IV.13) et (IV.20), avec confirmation du mécanisme (IV.2).

Les tableaux (IV.4) et (IV.5) montrent le dépouillement effectué dans le cas du sel de sodium :

- . Colonnes (1) et (1') : spectres des mélanges.
- . Colonnes (2) et (2') : spectres de $NaAlCl_4$ et $NaAlBr_4$
- . Colonnes (3) et (3') : raies à attribuer (1-2) et (1'-2').

L'examen des colonnes (3) et (3') montre sans ambiguïté que les raies nouvelles sont différentes, ce qui permet d'exclure les mécanismes (IV.19) et (IV.21) pour ne considérer que (IV.13) et (IV.20).

TABLEAU IV.4

(1)		(2)		(3)	
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
7,89	32,5			7,89	32,5
7,28	25			7,28	25
6,23	17,5			6,23	17,5
6,02	7,5			6,02	7,5
5,21	42,5	5,23	40		
4,89	25	4,88	25		
4,63	27,5	4,61	30		
4,19	7,5			4,19	7,5
3,94	10			3,94	10
3,77	7,5			3,77	7,5
3,67(5)	17,5			3,67(5)	17,5
3,64(5)	17,5			3,64(5)	17,5
3,57	60	3,56	55		
3,45	67,5			3,45	67,5
3,14	80	3,11	82,5		
3,07	100	3,08	100		
2,92	82,5	2,91	80		
2,85	80	2,85	80		
2,79	40	2,78	40		
2,73	12,5			2,73	12,5
2,63(5)	15			2,63(5)	15
2,58	10			2,58	10
2,52(5)	57,5	2,52	60		
2,46(5)	20	2,46	20		
2,37	10			2,37	10
2,28	40	2,28	40		
2,23	17,5	2,22	17,5		
2,09	25	2,08	25		
2,04	17,5	2,07	20		
1,90	10			1,90	10
1,87	20	1,86	20		
1,76(5)	37,5	1,76	40		
1,67	15			1,67	15
1,65	70	1,64	70		
1,62	25	1,61	25		
1,52	17,5	1,51	20		

(1) Nos résultats concernant le mélange obtenu par action de NaClO_4 et AlCl_3 en milieu fondu.

(2) $\text{NaAlCl}_4(2)$.

(3) Valeurs obtenues en retranchant les raies de (2) dans (1).



TABLEAU IV.5

(1')		(2')		(3')	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
5,21	17,5	5,21	15		
5,08	20	5,07	20		
3,89	17,5			3,89	17,5
3,69	20	3,68	20		
3,47	30	3,46	20	3,47	10
3,38	7,5			3,38	7,5
3,31	25	3,31	25		
3,26	100	3,26	100		
3,20	52,5	3,21	50		
3,14	62,5	3,14	60		
2,99	37,5	2,98	40		
2,90	15			2,90	15
2,78	7,5			2,78	7,5
2,68	27,5	2,69	25		
2,60	25	2,61	25		
2,55	5			2,55	5
2,44	27,5	2,45	30		
2,40	15	2,40	15		
2,37	12,5			2,37	12,5
2,32	25	2,33	25		
2,23	10			2,23	10
2,10	22,5	2,09	25		
2,05	15	2,03	15		
1,89	42,5	1,90	45		
1,88	15	1,88	15		
1,85	22,5	1,83	25		
1,80	25	1,80	25		
1,78	35	1,78	35		
1,74	20	1,75	20		
1,69	22,5	1,70	20		
1,67	25	1,66	25		
1,59	20	1,60	20		
1,44	17,5	1,45	20		

(1') Nos résultats concernant le mélange obtenu par action de NaClO₄ et AlBr₃ en milieu fondu.

(2') NaAlBr₄.

(3') Valeurs obtenues en retranchant les raies de (2') dans (1').



Pour caractériser $\text{NaAlCl}_2(\text{ClO}_4)_4$ et $\text{NaAlBr}_2(\text{ClO}_4)_4$ nous avons repris les colonnes (3) et (3') en ramenant à 100% l'intensité de la raie la plus forte (tableau IV.6).

TABLEAU IV.6

(3) Cas de Cl		(3') Cas de Br	
$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0
7,89	47,5		
7,28	37,5		
6,23	25		
6,02	10		
4,19	10		
3,94	15		
3,77	10	3,89	100
3,67(5)	25		
3,64(5)	25		
3,45	100	3,47	57,5
		3,38	42,5
		2,90	85
		2,78	42,5
2,73	17,5		
2,63(5)	22,5		
2,58	15		
		2,55	27,5
2,37	15	2,37	70
		2,23	57,5
1,90	15		
1,67	22,5		

Pour confirmer ces résultats, nous donnons sur la courbe (B) (Fig.(IV.7)) le comportement thermique du mélange $\text{AlBr}_3 + \text{NaClO}_4$. La similitude * de cette courbe avec celle concernant le mélange $\text{AlCl}_3 + \text{NaClO}_4$ montre que l'on retrouve les mêmes mécanismes.

* Afin de mettre mieux en évidence la similitude des courbes (A) et (B) de la figure (IV.7), nous avons ramené à 35,5 mg la perte de masse pour un brome. Pour cela les valeurs des pertes ($-\Delta m$) de la courbe (B) ont été multipliées par le rapport 35,5/80 pour la partie de la courbe comprise entre x et y. Au-delà de y, nous avons conservé les pertes réelles.

Avant de considérer comme acquise la formation des composés $MAIX_2(ClO_4)_2$ que les schémas (IV.3) et (IV.16), généralement admis pour les réactions en milieu fondu, nous suggèrent, nous préférons vérifier, même s'ils semblent improbables, que d'autres schémas conduisant à $MAIX(ClO_4)_3$ ou $MAIX_3(ClO_4)$ ou au mélange stoechiométrique, n'interviennent pas.

Dès à présent, d'autant plus que la formation du tétrabromoaluminate $MAIBr_4$ est incontestable, nous retiendrons le schéma (IV.2) pour la dissociation de $AlBr_3$ en milieu fondu.

RESUME ET CONCLUSIONS

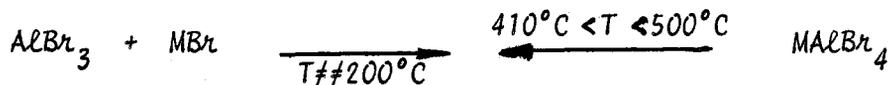
L'objet de notre étude était d'étendre aux dérivés bromés de l'aluminium les essais effectués jusqu'à présent avec les dérivés chlorés, c'est-à-dire de transposer à AlBr_3 et AlBr_4^- les études relatives à AlCl_3 et AlCl_4^- . Nous abordons un domaine où peu de travaux ont été effectués jusqu'à ce jour.

C'est en premier lieu un travail de "synthèses minérales" que nous avons effectué, il est centré sur les tétrabromoaluminates monovalents et a pu être mené à bonne fin, malgré les difficultés techniques dues à l'hygroscopicité des produits. Nous avons obtenu à l'état pur les composés MAlBr_4 ($\text{M} = \text{NO}, \text{Li}, \text{Na}$ et K). Tous ont été caractérisés par radio-cristallographie et spectroscopie Raman principalement, par la détermination de leur comportement thermique.

L'étude des spectres Raman de AlBr_4^- avec l'observation des quatre fréquences fondamentales seulement, permet d'attribuer à l'ion tétraédrique la symétrie T_d ou C_{3v} et d'envisager comme pour NOAlCl_4 , une déformation du tétraèdre dans le cas du sel de nitrosyle.

L'étude des diffractogrammes X de chacun des quatre tétrabromoaluminates permet désormais leur identification. Deux variétés allotropiques ont été trouvées pour le tétrabromoaluminate de potassium, la transformation forme basse température \rightarrow forme haute température ayant pu être suivie par analyse thermique.

Le schéma de dégradation thermique qui correspond à l'inverse de la réaction de synthèse à partir des bromures permet d'écrire pour les deux réactions totales, le double schéma réactionnel :



Quelques essais complémentaires ont conduit à la synthèse de composés de formule générale MAl_2Br_7 ($M = Li, Na$ et K) dont les propriétés ont été précisées. Outre les conditions de leurs préparations, nous retiendrons principalement la détermination des diffractogrammes X et le schéma de dégradation :



Aucune interférence n'est à craindre entre les caractéristiques de $MAlBr_4$ et MAl_2Br_7 , bien au contraire les déterminations Raman effectuées à propos des sels de potassium s'étant même révélées comme test de leur pureté respective.

En ce qui concerne l'étude des propriétés chimiques, des tétrabromoaluminates abordée dès à présent, nous retiendrons les principaux résultats suivants :

. Par réaction des bromures sur $NOAlBr_4$, nous mettons en évidence NO^+ et relierons ce sel de pseudo-alcalin aux sels alcalins.

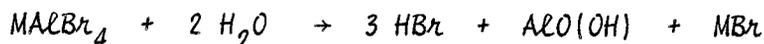
. La réactivité des bromures de $AlBr_4^-$ est grande et par réaction de chlorurants, même faible, tel que CCl_4 , on observe le passage facile aux tétrachloroaluminates.

. La substitution $Br^- \leftarrow \frac{1}{2} SO_4^{--}$, totale, conduit aux sulfates mixtes. L'intérêt principal de cette partie du travail a été de montrer l'existence des sels acides $MH_2Al(SO_4)_3$ ($M = Na$ et K) et pour la première fois semble-t-il, celle probable du sulfate mixte de lithium et d'aluminium.

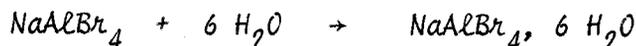
$\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2$. L'allure du spectre de diffraction X de ce dernier nous est maintenant connue même s'il n'a pas été isolé à l'état pur.

- Comme pour AlCl_4^- , la substitution de deux bromes de AlBr_4^- et leur remplacement par deux Cl, conduisant aux composés de $\text{AlX}_2(\text{ClO}_4)_2^-$ (X = Cl et Br) ; les conclusions de cette étude de réactions complexes ne pouvant être tirées qu'avec prudence.

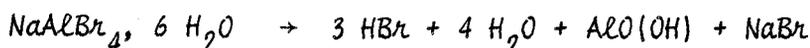
- L'hydrolyse ménagée se fait selon deux mécanismes différents, dans la dépendance de la température. Le mécanisme haute température correspond à la réaction générale :



Le mécanisme basse température montre une fixation d'eau avec formation d'hydrate qui, dans le cas du sodium, est un hexahydrate que nous caractérisons par son cliché de diffraction X :



L'étude de son comportement thermique a permis de déterminer le schéma de sa dégradation :



Si nos résultats, relatifs aux dérivés bromés de l'aluminium, ne sont pas négligeables par eux-mêmes puisqu'ils apportent la certitude de l'existence de certains composés et quelques uns de leurs caractérisations, ils ont, à notre avis, l'avantage extrême d'ouvrir une voie d'accès à un domaine prometteur et jusqu'à présent peu exploré.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹STEPHEN, KUHN U.S. 3 375 083
- ²BARBIER Thèse, Lille 1970
- ³HOUTGRAAF Thèse, Amsterdam 1954
- ⁴PLOTNIKOV, MIKHAILOVSKAYA Mem.Inst.Chem.Ukrain.Acad.Sci.4 1937 p.121-4
- ⁵GORENBEIN, RUCHKO Zhur.Neorg.Khim. 1, 1956, p.1993-5
- ⁶PLOTNIKOV, GORENBEIN J.Gen.Chem.USSR 5, 1935, p.1108-11
- ⁷KENDALL, CRITTENDEN, MILLER J.Am.Chem.Soc. 45, 1923, p.963-96
- ⁸CRONENBERG, SPRONSEN Z.Anorg.Allg.Chem. 354, 1967, p.103-10
- ⁹GORENBEIN, KRISS J.Gen.Chem. 19, 1949, p.1978-86
- ¹⁰GORENBEIN, ABRAMOVA J.Gen.Chem. 20, 1950, p.749-54
- ¹¹SHEKA, SHEKA Doklady.Akad.Nauk.USSR 69, 1949, p.197-200
- ¹²GORENBEIN J.Gen.Chem. 15, 1945, p.729-44
- ¹³SHEKA Zhur.Fiz.Khim.23, 1949, p.1180-86
- ¹⁴KOVAL Zhur.Obshchei.Khim.24, 1954, p.1532-40
- ¹⁵YAKUBSON, ABRAMOVA Ukrain.Khim.Zhur. 15, 1949, p.362-71
- ¹⁶SHEKA, SHEKA Zhur.Fiz.Khim.23, 1949, p.1275-80
- ¹⁷JANDER, ZSCHAAGE Z.Anorg.Allg.Chem. 272, 1953, p.53-63
- ¹⁸BRIGICH Zhur.Neorg.Khim. 1, 1956, p.772-6
- ¹⁹DELIMAR'SKII J.Gen.Chem. 11, 1941, p.1081-91
- ²⁰PEASE, LUDER J.Amer.Chem.Soc. 75, 1953, p.5195-97
- ²¹PAUL, SINGH, VASISHT J.Indian.Chem.47, 1970, p.635-50
- ²²VANDORPE, DUBOIS, DRACHE Comptes Rendus 271, 1970, p.71-74

