

50376
1974
166 N° d'ordre: 468

50376
1974
166

THÈSE

présentée

à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

le titre de Docteur Troisième Cycle
(chimie structurale)

par

Marie-Claire DHAMELINCOURT-DENEUFEGLISE



PREPARATION ET ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN
DE QUELQUES HALOGENOBORATES

soutenue le 2 Juillet 1974 devant la commission d'examen

M. DELHAYE

President

M. MIGEON

Rapporteur

J. HEUBEL

Examineur

F. WALLART

Examineur

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie

Mle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'Guyen Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie

M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail a été effectué au laboratoire de spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur MIGEON. Je lui suis très reconnaissante de l'attention qu'il a toujours portée à mon travail et des encouragements qu'il m'a prodigués.

Monsieur le Professeur DELHAYE m'a accueilli dans son laboratoire. Il accepte aujourd'hui la présidence du jury de cette thèse ; je l'en remercie vivement.

Je remercie également Messieurs HEUBEL et WALLART d'avoir bien voulu juger ce travail.

J'associe à ces remerciements mes collègues chercheurs et techniciens.

I N T R O D U C T I O N

Une étude de la bibliographie nous a montré que les travaux relatifs aux composés d'addition des halogénures de bore sur l'atome d'oxygène ou d'azote d'une molécule organique sont nombreux et complets. Ceux relatifs aux ions BX_4^- et plus particulièrement à BCl_4^- sont plus rares, surtout quand ils sont associés à des cations minéraux. Nous avons donc trouvé intéressant d'entreprendre l'étude des tétrachloroborates alcalins tant du point de vue de leur préparation, ceux de sodium et de lithium étaient inconnus, que de leurs spectres de vibration.

La spectroscopie Raman est d'ailleurs mieux adaptée pour étudier les édifices tétraédriques du type AX_4 que la spectroscopie I.R. D'une part, les quatre modes de vibration donnent lieu à quatre transitions fondamentales toutes actives en diffusion alors qu'une seule l'est en absorption ; d'autre part, ces composés sont hygroscopiques et donc plus faciles à étudier en utilisant des cellules Raman en verre pyrex plutôt que des cellules I.R.

Nous avons poursuivi l'étude des tétrachloroborates alcalins par les composés résultant de l'action du chlorure de nitrosyle sur le trichlorure de bore. Celle-ci s'est révélée délicate, mais intéressante puisque le tétrachloroborate de nitrosyle stable à l'état solide, fond avec démixion. Enfin, envisageant une extension de notre travail aux tétrabromoborates, nous avons mené parallèlement l'étude de $PBr_4^+ BBr_4^-$ avec celle de $PCl_4^+ BCl_4^-$.

CHAPITRE I - PREPARATION

I.1. Préparation des composés $MBCl_4$ ($M = K, Na, Li$).

Muerttertiers (1) d'une part, Kynaston et Larcombe (2) d'autre part, ont tenté de préparer les tétrachloroborates alcalins. Ils ont trouvés que seuls les tétrachloroborates de potassium, cesium et rubidium se forment, mais qu'aucune réaction n'est observée entre le trichlorure de Bore et les chlorures de sodium et lithium.

Nous avons repris la préparation du tétrachloroborate de potassium et nous l'avons étendue avec succès aux tétrachlororates de sodium et lithium. La préparation directe par chauffage du BCl_3 et du KCl était difficilement réalisable dans un tube scellé à cause de la tension de vapeur très forte de BCl_3 . Nous avons donc cherché à réaliser la réaction dans un solvant. Notre choix s'est porté sur l'anhydride sulfureux car il ne réagit pas avec BCl_3 . La solubilité des chlorures alcalins dans SO_2 est faible ou très faible. Le plus soluble étant KCl : $1,26 \cdot 10^{-2}$ g/100g de solvant (3). Cette faible solubilité des chlorures alcalins nous impose de travailler avec un gros excès de BCl_3 de façon à solubiliser totalement le chlorure. SO_2 s'élimine facilement car il bout à $-10^\circ C$.

A - Réactifs.

1 - Le trichlorure de Bore.

Nous avons utilisé le trichlorure de bore du commerce (Merck et Koch-Light) de pureté 99,9%. Néanmoins, nous l'avons purifié par distillation sous vide avant de l'utiliser.

Le trichlore de Bore, liquide entre $-107^\circ C$ et $+12,5^\circ C$ est donc gazeux à la température ordinaire. Au contact de l'eau, il subit une hydrolyse immédiate et complète.



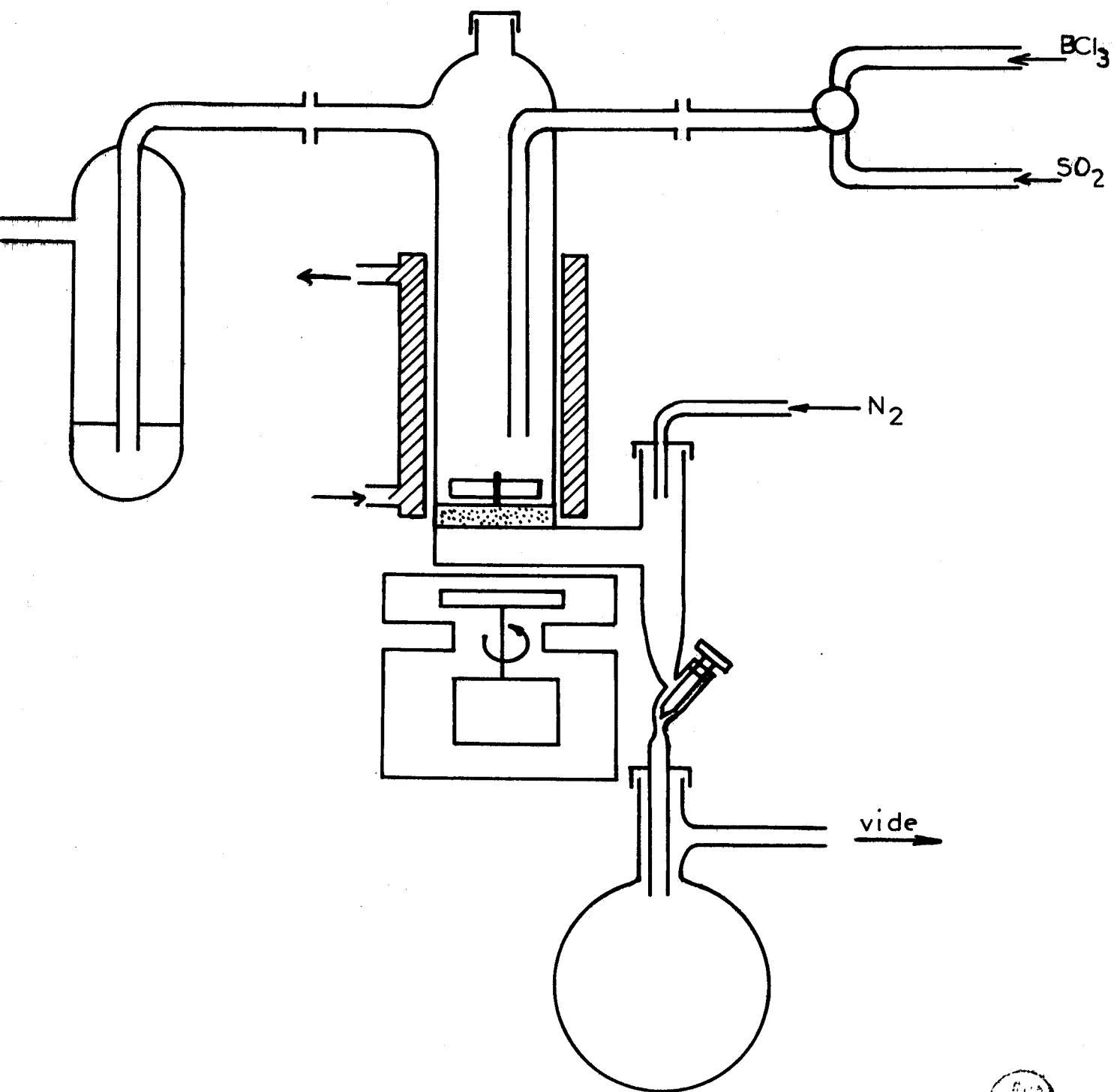


FIG. 1 PREPARATION DE $M BCl_4$

2 - Les chlorures alcalins.

Les chlorures alcalins utilisés sont des produits Prolabo ou Merck. Leur pureté est de l'ordre de 99%.

B - Mode opératoire.

Nous avons dû utiliser un appareillage permettant de travailler sous atmosphère sèche (fig.1). Le chlorure alcalin MCl (M = K, Na, Li) est déposé sur la plaque poreuse filtrante. SO₂ puis BCl₃ sont ensuite condensés et maintenus sur la pastille frittée par une légère surpression d'azote. L'ensemble est soumis à une agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique. Après un temps de contact de deux heures environ, le courant d'azote est inversé et le filtrat, qui contient le produit formé, récupéré. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation ; la poudre blanche obtenue est transférée en boîte sèche dans des tubes Raman.

Les tétrachloroborates de potassium, sodium et lithium ne sont pas des composés très stables ; ils se décomposent partiellement lors de l'élimination des dernières traces de solvant sous vide.

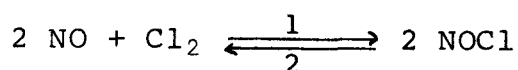
1.2. Préparation de NOBCl₄.

Le composé d'addition NOCl-BCl₃ a été préparé pour la première fois par Geuther en 1973 (4) par action directe de BCl₃ et N₂O₄. Partington et Whynes (5) partant de quantités connues de BCl₃ et NOCl ont obtenu un composé cristallisé défini. L'analyse chimique montre qu'il est le résultat de l'action d'une mole de BCl₃ sur une mole de NOCl. Nous avons préparé NOBCl₄ par action directe de ses constituants.

A - Réactif.

. Le chlorure de nitrosyle.

Le chlorure de nitrosyle est préparé par action directe du monoxyde d'azote sur le chlore.



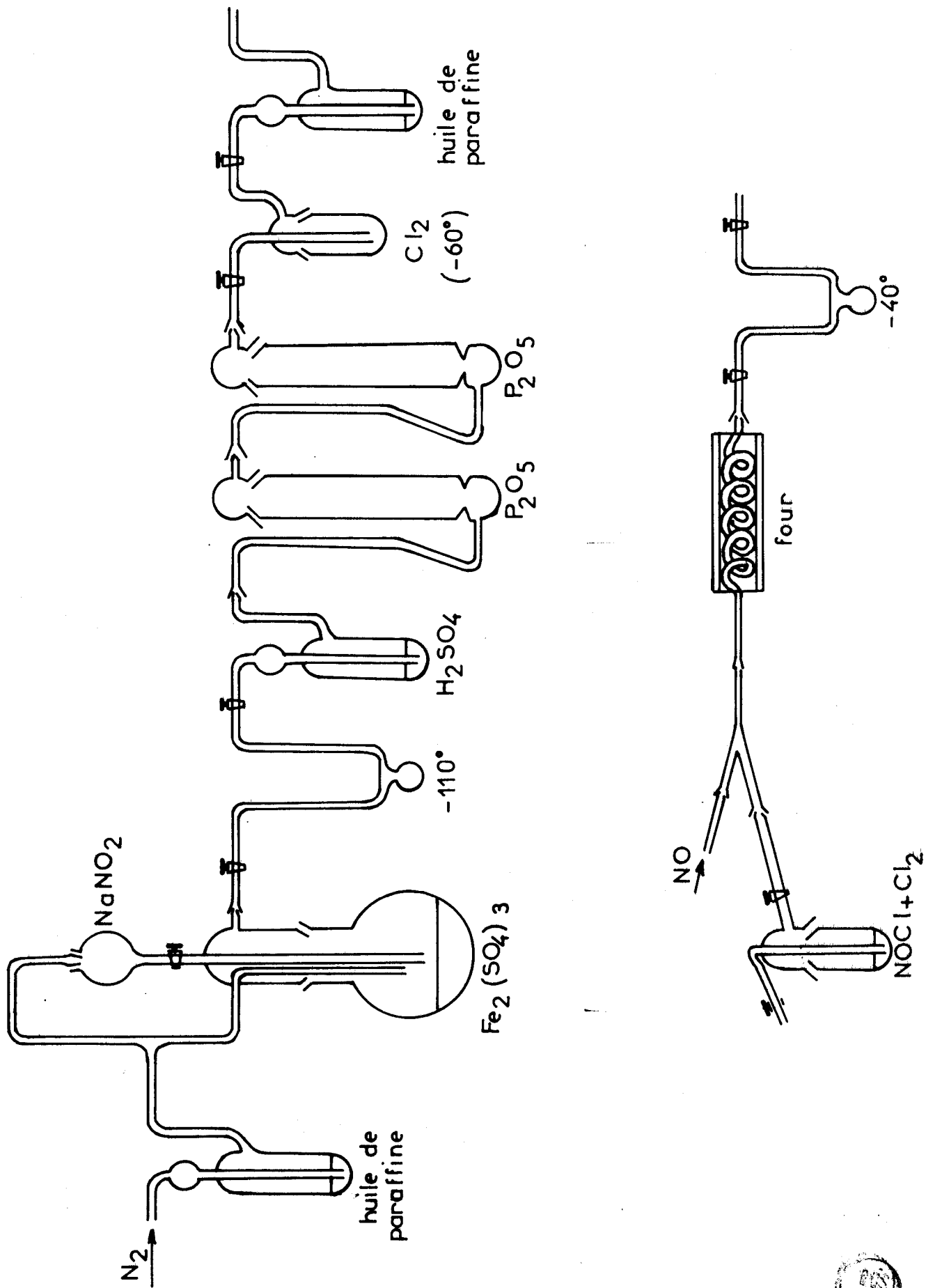


FIG. 2a - PREPARATION DE NOCl



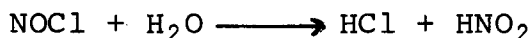
A la température ordinaire, la réaction est équilibrée, elle ne devient totale dans le sens 1 qu'à 150°C.

L'appareil (fig.2a) est préalablement purgé à l'azote. L'anhydride azoteux, N_2O_3 , formé en même temps que NO est éliminé par condensation dans un piège à -110°C. NO barbote dans le chlore maintenu liquide à -60°C. L'excédent de chlore est éliminé par réaction avec un excès de monoxyde d'azote dans un four à 150°C. NOCl est finalement recueilli dans un liquefacteur maintenu à -40°C.

Par précaution, nous avons purifié une seconde fois NOCl et nous avons vérifié par spectroscopie Raman qu'il ne contenait plus de chlore.

A la température ordinaire, NOCl est un gaz rouge brun qui se condense à -5°C en un liquide rouge très foncé. En dessous de -65°C, il forme des cristaux jaunes.

NOCl, très hygroscopique, est décomposé par l'eau selon la réaction



La tension de vapeur est très élevée, il peut donc être transféré par évaporation d'un réacteur à un autre.

B - Action de NOCl et BCl₃.

Le chlorure de nitrosyle et le trichlorure de bore étant deux composés très hydrolysables et gazeux à température ordinaire, nous avons dû, pour les manipuler et les faire réagir, concevoir des appareillages évitant tout contact avec l'atmosphère.

De plus, un essai préliminaire nous ayant montré qu'ils ne réagissaient pas sous forme gazeuse, nous avons utilisé deux techniques permettant d'explorer les diverses possibilités de réaction en phase liquide entre les 2 composés.

1) Réaction par précipitation.

Nous avons utilisé un montage (fig.2b) permettant de travailler sous courant d'azote et à des températures inférieures à la température ordinaire. Nous condensons et maintenons sur la pastille frittée le trichlorure de bore à une température de -25°C. Le barbotage du chlorure de nitrosyle provoque alors la formation de cristaux jaunes pâles. Le BCl₃ en excès est chassé sous courant d'azote. Les cristaux

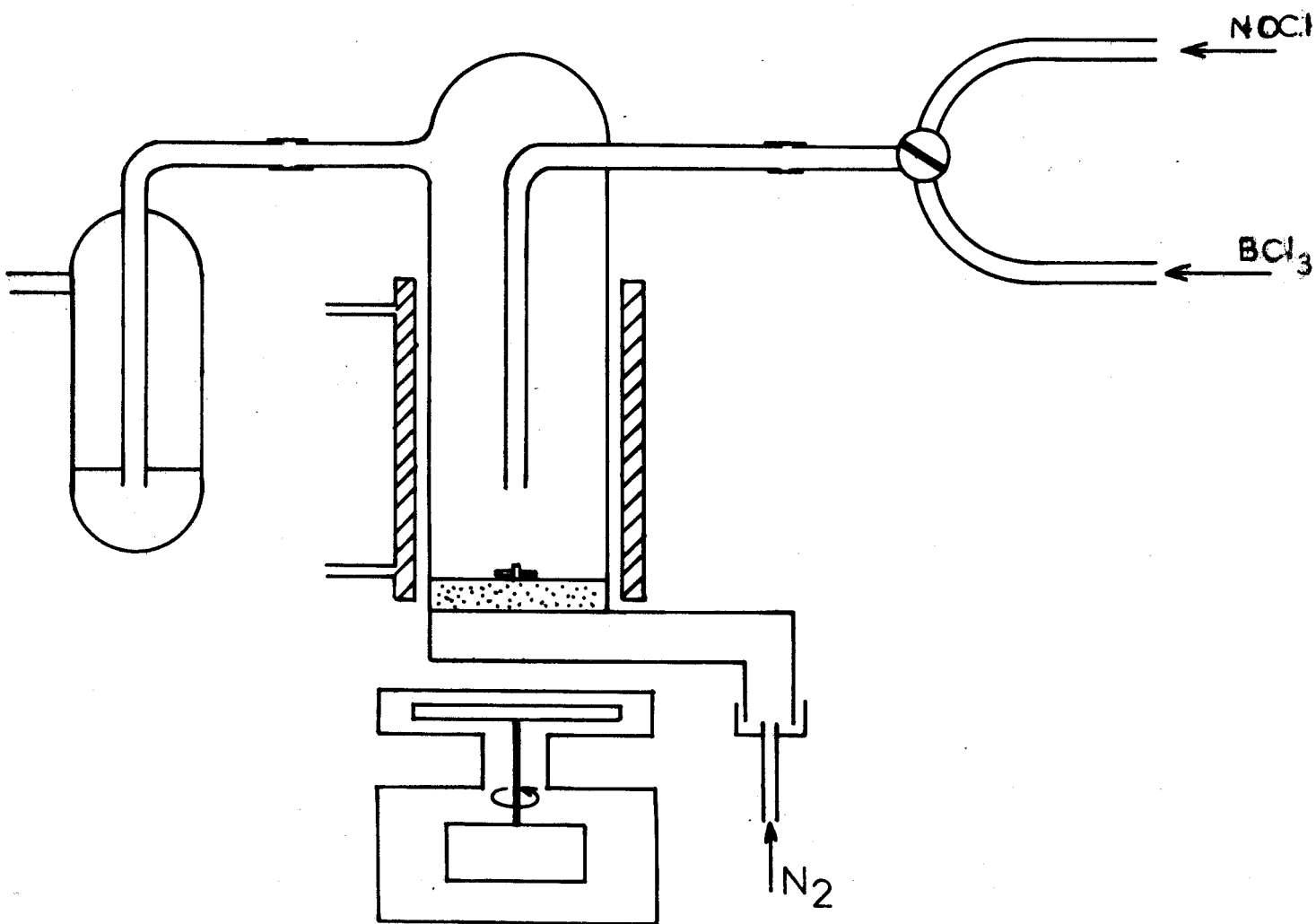


Fig. 2b Préparation de NOBCl_4
par précipitation

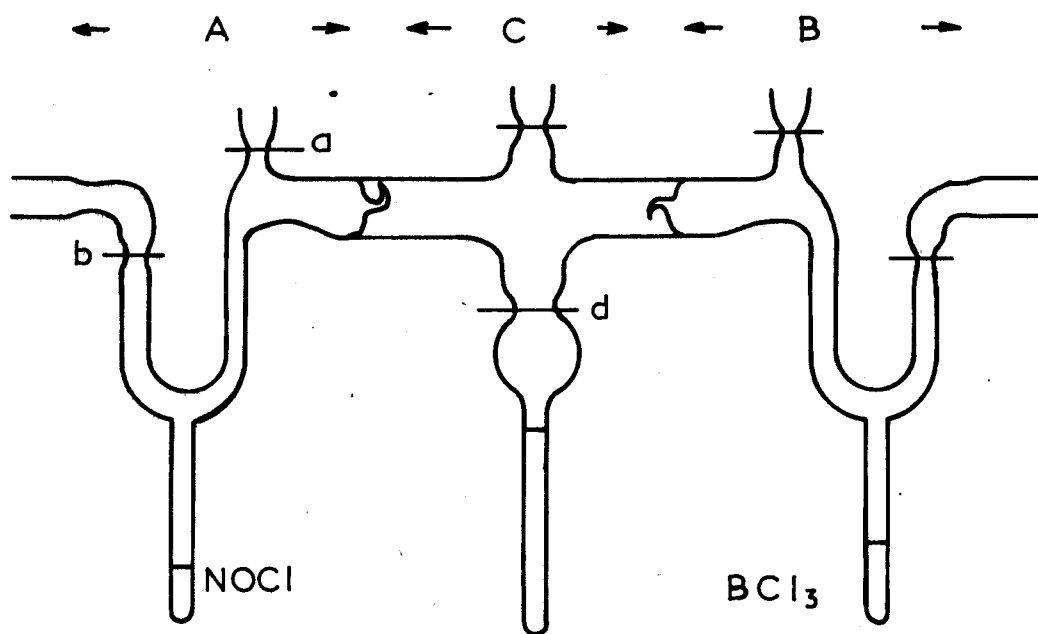


FIG. 2c Mélanges de NOCl et BCl_3 en quantités connues

ainsi isolés sont transférés, en boîte sèche, dans des tubes Raman qui sont alors scellés. L'analyse tant chimique que spectroscopique montre qu'ils résultent de l'action d'une molécule de NOCl sur une molécule de BCl₃. Au cours de ces manipulations, il faut maintenir les cristaux à une température inférieure à 0°C.

En effet, à la température ordinaire, ils fondent pour donner deux phases liquides, une plus dense et visqueuse de couleur rouge orangé, l'autre, plus légère et plus mobile brun clair. Dans le but de préciser la composition de chacune de ces couches et d'explorer les diverses possibilités d'action de ces deux composés, nous avons été amenés à préparer des mélanges liquides contenant les réactifs en proportions différentes.

2) Mélanges des réactifs en quantités connues.

Le chlorure de nitrosyle et le trichlorure de bore sont introduits dans des tubes A et B (fig. 3c) scellables en a et b de façon à déterminer par pesée leur contenu. Ces tubes sont ensuite soudés à un appareillage C ; un dispositif en "queue de cochon" permet d'évaporer la totalité des réactifs et de les condenser successivement dans la partie centrale C. Celle-ci une fois scellée en d joue le rôle de cellule Raman.

Les quantités de BCl₃ et NOCl contenues dans les tubes A et B sont connues avec une très grande précision. La cause principale d'erreur réside dans le transfert des produits des tubes scellés à la cellule Raman. Cette erreur ne dépend que du volume total de l'enceinte et de la tension de vapeur des produits donc de la température.

3. Préparation de PX₄BX₄.

A - Le composé PCl₄⁺BCl₄⁻.

Le composé PCl₄⁺BCl₄⁻ a été signalé pour la première fois par J. Tarrible (6). Il est préparé par combinaison des réactifs dans un solvant : POCl₃ [Groenveld (7)], CH₂Cl₂ [Petro et Shore (8)] ou CCl₄ [Holmes (9)]. Comme PCl₅ réagit avec BCl₃ pour donner le composé d'ad-

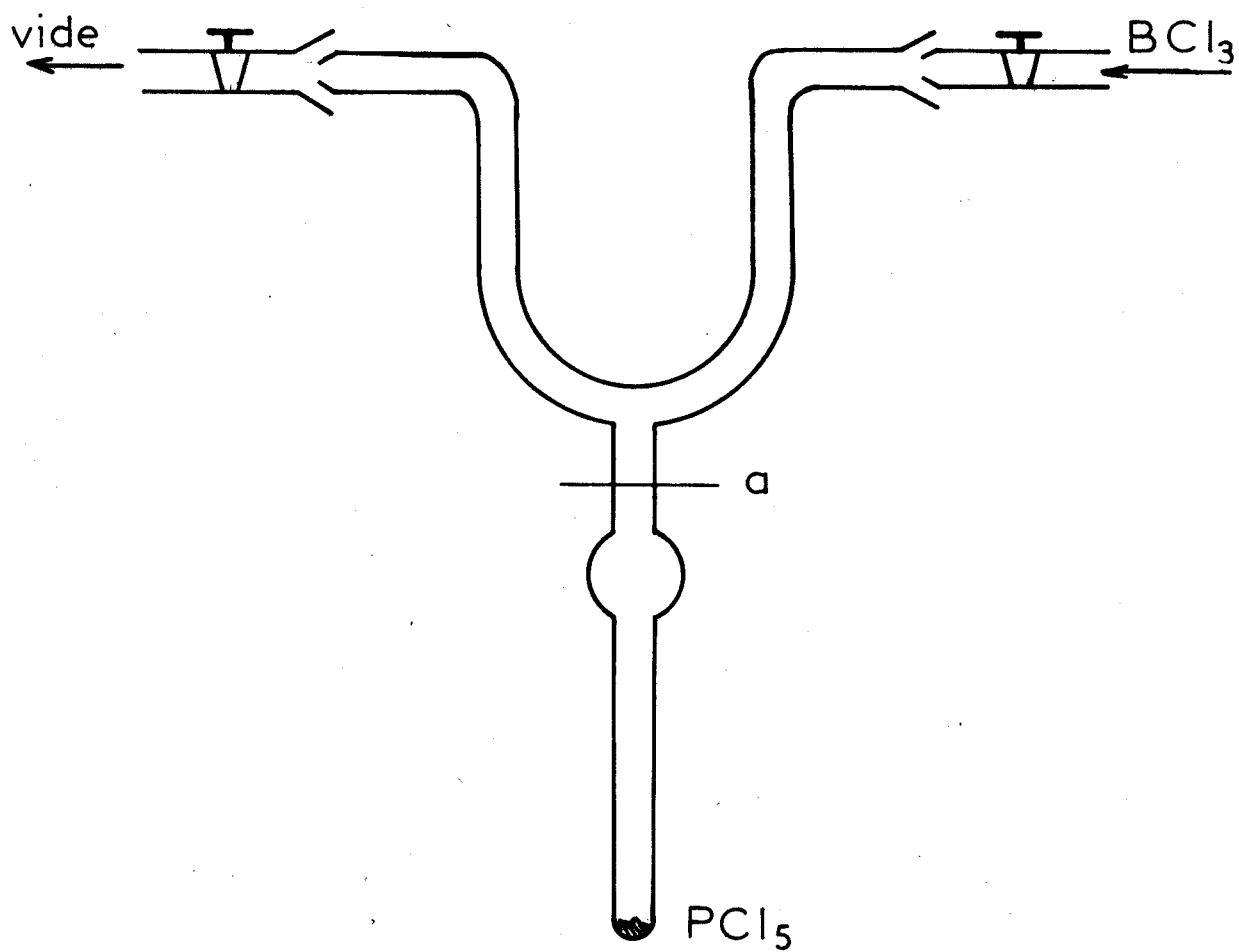


Fig:3 Préparation de $\text{PCl}_4^+ \text{BCl}_4^-$

dition 1/1 à l'exclusion de toute espèce intermédiaire (Petro et Shore), nous avons essayé de le préparer par action directe des constituants dans la cellule Raman elle-même. Nous avons vérifié par spectroscopie que le composé $\text{PCl}_4^+\text{BCl}_4^-$ ne réagit pas avec un excès de BCl_3 ou de PCl_5 .

Nous avons choisi de travailler dans BCl_3 en excès, liquide dans nos conditions opératoires :

- d'une part pour faciliter le contact entre les réactifs,
- d'autre part, de façon à pouvoir l'éliminer facilement par évaporation après réaction.

Mode opératoire.

Le pentachlorure de phosphore, purifié, est introduit en boîte sèche dans un tube en U auquel est soudée une cellule Raman (fig.3) . Nous établissons le vide dans l'ensemble et condensons le trichlorure de bore. Le tube est alors scellé en a et ensuite porté à une température d'environ 180° pendant plusieurs heures. Les dernières traces de BCl_3 ne peuvent être éliminées par pompage car le composé se décompose pour redonner BCl_3 et PCl_5 .

B - Le composé PBr_4BBr_4 .

Le composé d'addition $\text{PBr}_5, \text{BBr}_3$ a été signalé pour la première fois dans la littérature en 1893 par J. Tarrible. Il n'a fait l'objet d'aucune étude structurale par la suite.

Nous avons préparé le composé d'addition par action directe de PBr_5 et BBr_3 en tube de verre pyrex que nous utilisons ensuite directement comme cellule Raman. Nous avons réalisé plusieurs échantillons à partir de mélanges de PBr_5 et BBr_3 en proportions variables.

Mode opératoire.

Le pentabromure de phosphore a été préparé au laboratoire et purifié par sublimation sous pression réduite. Le tribromure utilisé est un produit commercial (Merck) de pureté 99,5%. Nous l'avons purifié par distillation et conservé sur tournure de cuivre afin d'éliminer les dernières traces de brome.

A la température ordinaire, PBr_5 est un solide jaune et BBr_3 un liquide incolore. Tous les deux sont hydrolysables. Nous les

avons donc manipulé en boîte sèche. Le PBr_5 est introduit dans un tube de verre pyrex tartré, la masse de réactif est déterminée par pesée. Puis le BBr_3 est introduit à l'aide d'une micropipette. Les tubes sont alors scellés et portés à la température de 150°C pendant une heure environ.

CHAPITRE II - APPAREILLAGE

II.1. Appareillage.

Une installation de spectrométrie Raman-laser comprend une source laser excitatrice, une platine de transfert porte échantillon, un spectromètre. Chacune de ces parties peut être choisie en fonction du produit à analyser.

a - Source_laser.

Plusieurs facteurs déterminent le choix d'une longueur d'onde excitatrice. Citons : l'absorption de l'échantillon à cette longueur d'onde, sa transmission vis à vis du spectre Raman, les effets photo- et thermo-chimiques, la puissance excitatrice disponible comparée à la réponse du détecteur et enfin la résolution souhaitée puisque la dispersion par les réseaux augmente avec la longueur d'onde.

La radiation à 632,8nm d'un laser Helium-Néon convenait bien à l'étude des substances rouge orangée ou brun clair peu absorbantes à cette longueur d'onde. La puissance disponible est d'environ 150mW.

Pour les composés blancs ou jaunes, transparents dans le vert, nous avons utilisé la radiation 514nm d'un laser à Argon ionisé. La puissance fournie atteint alors 1,5W.

Les lasers à gaz émettent également de nombreuses raies non stimulées dues au plasma. Elles peuvent être éliminées ou fortement atténuées par filtrage. Nous avons utilisé :

- Un filtre interférentiel très efficace puisqu'il les supprime presque totalement quand nous utilisons la radiation 514,5nm (fig. 4a et 4b). De tels filtres ont toutefois l'inconvénient de ne transmettre que 50 à 65% du rayonnement laser, ce qui entraîne la diminution de l'intensité des raies Raman (fig. 5b et 5c).

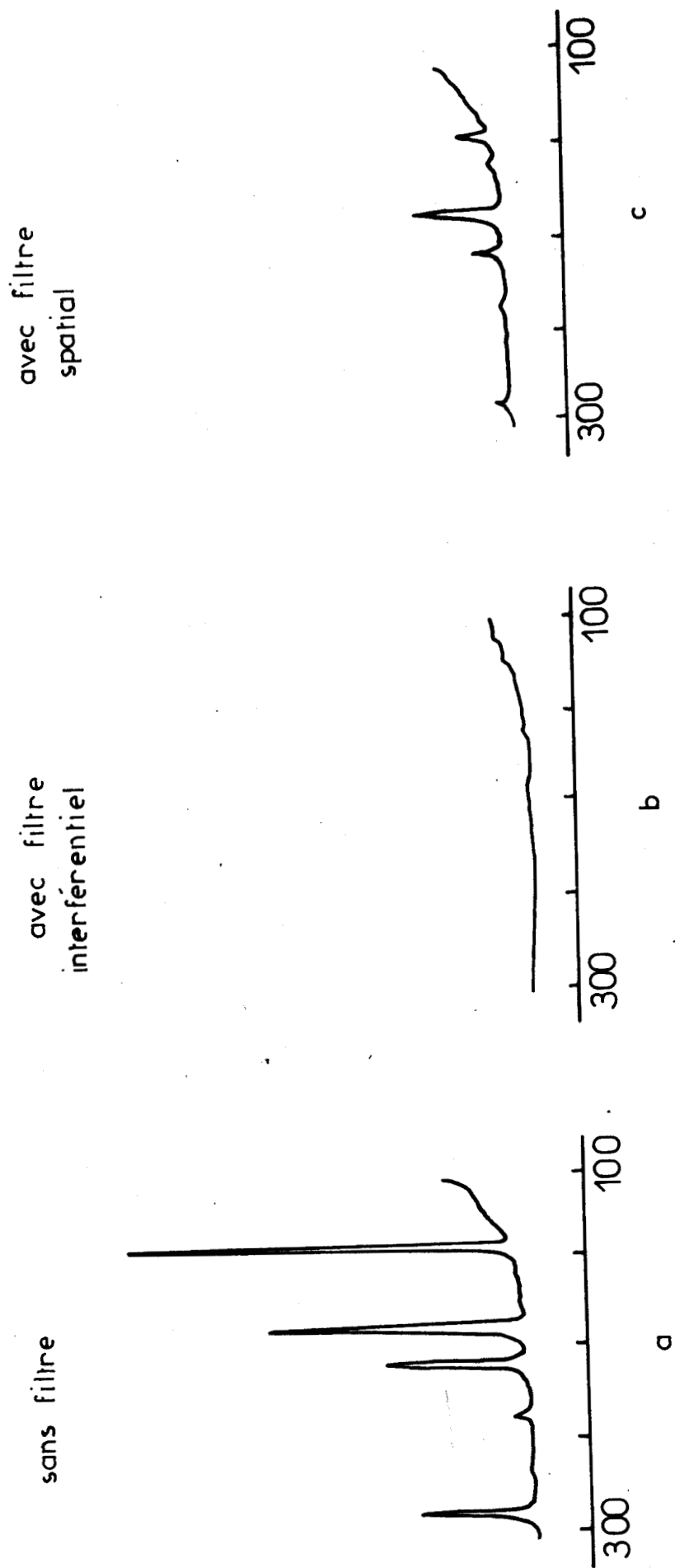


FIG. 4



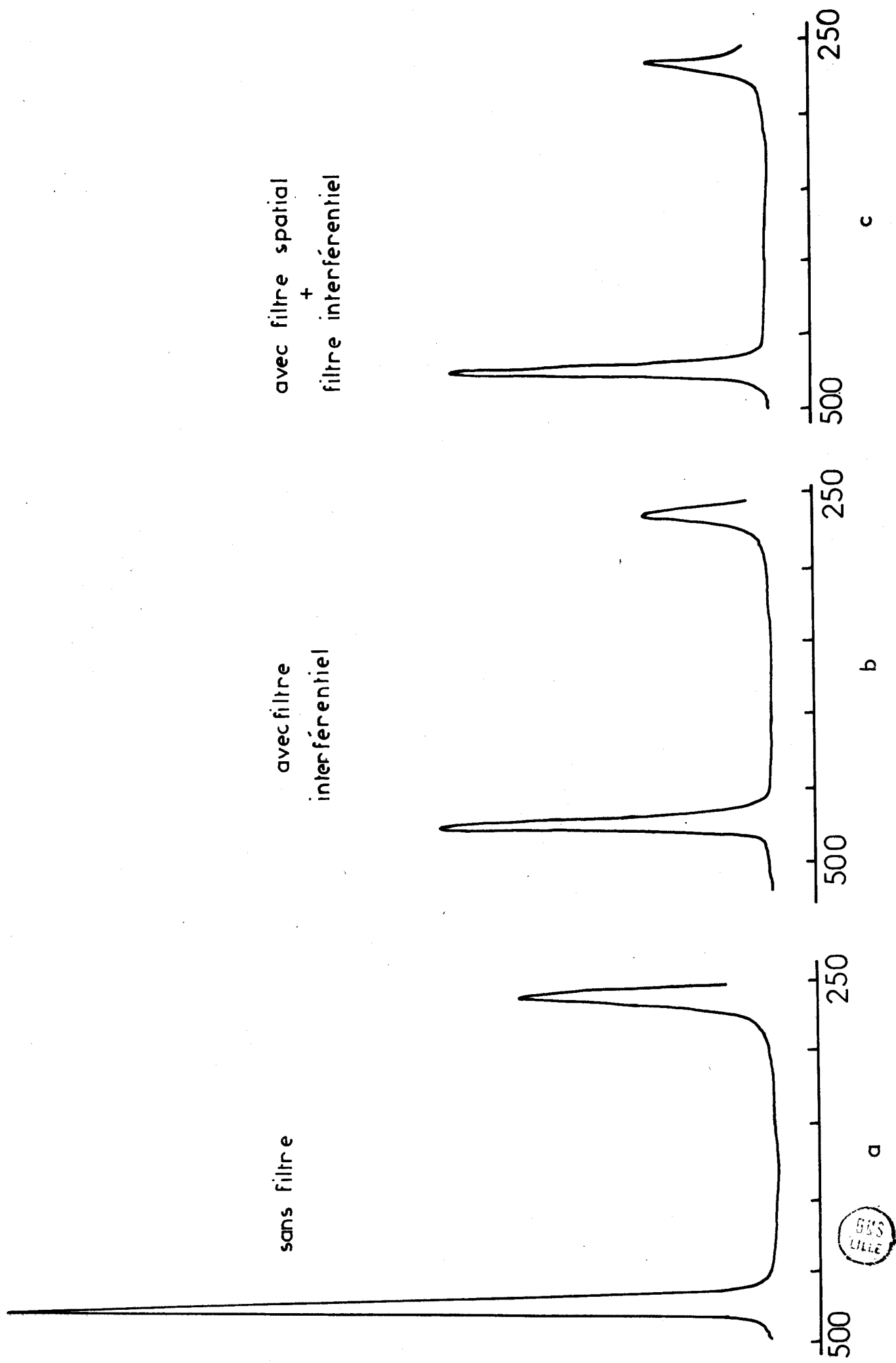


FIG. 5

- Un filtre spatial dont le principe repose sur une différenciation des trajets optiques d'un rayonnement stimulé possédant la cohérence spatiale, et des rayonnements non stimulés après transformation par une lentille mince ou autre système optique. Elle consiste à disposer des diaphragmes en divers points du trajet du faisceau laser. Il permet de diviser par un facteur de l'ordre de 5 l'intensité des radiations parasites (fig. 4a et 4c). Le principal avantage de ce système réside dans le fait qu'il ne diminue en rien l'intensité du faisceau laser, donc des raies Raman. Il peut donc, sans inconvénient être cumulé avec le système précédent (fig. 5b et 7c).

b - Platine de transfert porte-cuve.

Du point de vue optique, elle doit assurer la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon et transférer le maximum de rayonnement diffusé vers le réseau de diffraction à travers la fente d'entrée du spectromètre. Elle comporte les éléments nécessaires aux mesures de polarisation des raies Raman. Nous avons utilisés différents porte-échantillons.

- Un porte-cuve classique pour liquide ou poudre, admettant des tubes en Pyrex de diamètre 6mm.

- Un porte-cuve cryostat qui permet d'analyser l'échantillon entre la température ambiante et 77°K.

- Un porte-cuve tournant : la rotation de la cellule permet d'obtenir des temps d'éclairement de chaque partie de l'échantillon brefs et cycliques. La température moyenne de la partie éclairée reste alors assez proche de celle qui n'est pas éclairée,

. la cellule tournante permet donc l'étude de composés photosensibles et thermiquement instables,

. en outre, la résolution des spectres est améliorée, puisqu'il n'y a plus d'élargissement des raies dû à l'échauffement local de l'échantillon,

. elle facilite l'étude des échantillons peu diffusants car il est possible d'utiliser un faisceau de plus grande puissance.

c - Spectromètre.

Nous avons utilisé deux types de spectromètre.

- Le P.H.1 Coderg : double monochromateur , montage EBERT-FASTIE (réseaux 1200 traits/mm, focale : 600mm).

- Le T.800 Coderg : triple monochromateur (réseaux 1800 traits/mm, focale : 800mm), montage Sargeant-Rozey.

Les avantages du second appareil sur le premier résident dans un taux de lumière parasite plus bas, permettant l'étude des raies de basses fréquences et dans une très grande luminosité, qualité particulièrement appréciable dans le cas d'échantillons peu diffusants.

Le détecteur est un photomultiplicateur à cathode alcaline S20 dont la sensibilité qui s'étend de 300nm à 800nm est maximale vers 420nm.

CHAPITRE III - INTERPRETATION DES SPECTRES

Creighton (10) a déterminé les nombres d'ondes caractéristiques de l'ion BCl_4^- à partir des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman du tétrachloroborate de tétraméthylammonium $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{BCl}_4^-$ en solution dans SO_2 .

Avant de donner l'interprétation des spectres des divers tétrahalogénoborates que nous avons préparés, nous décrirons rapidement les spectres Raman d'un certain nombre de réactifs que nous avons utilisés pour leur préparation. Ces réactifs apparaissent soit comme impureté, soit comme produit de décomposition, ou même parfois comme solvant des tétrahalogénoborates.

I.1. Spectres Raman des tétrachloroborates alcalins MBCl_4 .

Les seules données spectroscopiques relatives à des tétrachloroborates alcalins sont les spectres I.R. très incomplets de KBCl_4 et CsBCl_4 (11) les tétrachloroborates de sodium et de lithium n'ayant pas été synthétisés auparavant.

Nous avons préparé les tétrachloroborates alcalins dans SO_2 . Afin d'éliminer toute trace de solvant, nous les avons desséchés sous vide, ceci a pour effet de les décomposer partiellement en chlorure alcalin et en trichlorure de bore. Pour cette raison, nous observons pour plusieurs d'entre eux le "spectre Raman du second ordre" des chlorures correspondants.

A - Spectre Raman des chlorures alcalins MCl .

Les chlorures alcalins cristallisent dans le système cubique $\text{Fm}3\text{m}$ (O_h^5). Les ions monoatomique M^+ et Cl^- occupent les sites O_h .

Les seuls modes normaux possibles dans de tels cristaux sont des modes de réseau correspondants à des translations. Ils sont de type F_{1u} et conduisent à des absorptions très intenses en I.R. dans le processus à un phonon (12). Celui-ci n'est pas visible en Raman ; seule la diffusion mettant en jeu deux phonons est observable, mais cet effet encore appelé "effet Raman du second ordre" est très faible et conduit à l'observation des bandes larges.

B - Spectres Raman du tétrachloroborate de potassium.

1 - En solution.

Les tétrahalogénoborates alcalins ne peuvent être fondus, nous avons donc opéré en solution pour enregistrer le spectre de l'ion BCl_4^- "libre" et ainsi vérifier les données obtenues par Creighton sur $N(CH_3)_4^+BCl_4^-$ en solution dans SO_2 .

Creighton	nos résultats	Attribution
190 forte dP.	193	ν_2 (E) >193
274 forte dP.	276	ν_4 (F_2)
405 forte P	405	ν_1 (A_1)
{ 670 faible	670	ν_3 (F_2)
{ 707 faible	707	$\nu_1 + \nu_4$ (F_2)

Nous avons enregistré les spectres de $KBCl_4$ en solution dans SO_2 . Malheureusement, un phénomène secondaire se superpose à la réaction de BCl_3 sur KCl . Les solutions, préparées directement dans les tubes Raman, sont limpides au départ, puis prennent l'aspect d'un gel en quelques heures. Toutefois, ce phénomène ne concerne pas l'ion BCl_4^- . Les nombres d'ondes et les rapports de dépolarisation des bandes attribuées à cet ion confirment les résultats obtenus par Creighton.

Nos spectres comportent, outre les raies caractéristiques de l'ion BCl_4^- et de SO_2 , d'autres raies dont l'intensité varie dans le temps. Nos enregistrements montrent qu'il ne s'agit pas d'une espèce intermédiaire dans la formation de l'ion BCl_4^- puisque l'intensité des bandes attribuables à BCl_4^- reste constante alors que celle des "autres raies" croît de façon importante dans les quelques heures qui suivent la préparation du mélange. D'autre part, plusieurs expériences nous ont montré que la concentration en cette espèce nouvelle est indépendante de celle de BCl_4^- ; toutefois sa vitesse de formation

y semble directement liée. Ceci exclut donc définitivement l'hypothèse de Burg (13) qui explique la formation du gel par la présence d'un anion $\text{ClSO}_2\text{BCl}_3^-$ servant d'intermédiaire à la formation des ions BCl_4^- .

L'étude de cette réaction secondaire ne rentrant pas dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas cherché à réaliser les manipulations qui permettraient d'identifier cette espèce nouvelle. Toutefois, nos spectres prouvent que cette réaction consomme une partie du BCl_3 dissous et qu'elle est liée à la présence des ions Cl^- provenant du KCl dissous. Nous pensons que c'est l'ion Cl^- par l'intermédiaire de la réaction $\text{BCl}_3 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BCl}_4^-$ qui catalyse la réaction de BCl_3 sur SO_2 .

2 - Spectre du solide.

A la température ordinaire, le tétrachloroborate de potassium est un solide blanc. Le spectre de diffusion Raman est peu intense. Il comporte les raies de l'ion BCl_4^- et deux très faibles bandes dans la zone des basses fréquences.

A basse température, nous n'observons toujours que deux bandes très faibles à 33 et 47 cm^{-1} ; par contre, l'affinement des raies permet une meilleure résolution de la structure fine des modes fondamentaux. Nous observons (fig.6) :

ν_1	(A_1)	: 407	6 composantes
ν_2	(E)	: 197,5	3 composantes
ν_4	(F_2)	: 280	5 composantes

La bande ν_3 , trop faible pour pouvoir en distinguer les composantes fines est formée de deux raies larges : 673 - 705 cm^{-1}

Le système cristallin de KBCl_4 n'est pas connu. Il est donc difficile de faire, à priori, des hypothèses quant à l'éclatement des modes dégénérés provoqués par le champ cristallin. Par contre, il est possible de déterminer par un calcul simple l'ordre de grandeur de l'écart entre les composantes isotopiques extrêmes.

Seul l'effet isotopique dû au chlore, prépondérant, est visible en Raman. Le chlore possède deux isotopes : ^{35}Cl et ^{37}Cl , en abondance naturelle 74,6% et 25,4%.

Les proportions relatives des différentes espèces dans le milieu seront donc :

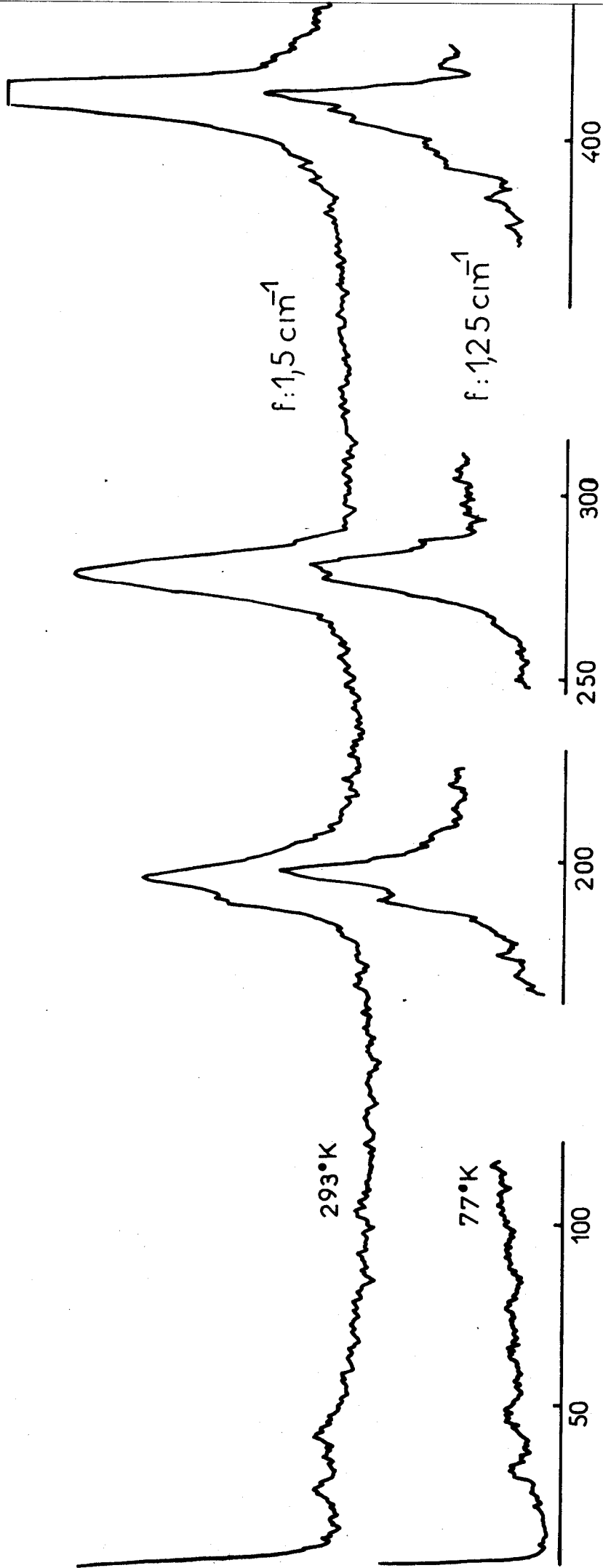


fig. 6 KBCl_4

$(B^{35} Cl_4)^-$	31,6%	$(B^{35} Cl^{37} Cl_3)^-$	4,7%
$(B^{35} Cl_3 ^{37}Cl)^-$	42,2%	$(B ^{37}Cl_4)^-$	0,4%
$(B^{35} Cl_2 ^{37}Cl_2)^-$	21,1%		

L'écart maximum attendu $\Delta\bar{\nu}_m$ est l'écart entre les composantes des espèces $(B^{35}Cl_4)^-$ et $(B^{37}Cl_4)^-$. Nous calculerons donc seulement les fréquences de ces deux espèces, l'écart entre 2 composantes voisines $\Delta\bar{\nu}$ sera proche du quart de l'écart maximum : $\Delta\bar{\nu} = \Delta\bar{\nu}_m/4$.

Ce calcul est basé sur la méthode de Wilson. Nous calculons les fréquences des différentes molécules isotopiques à partir des constantes de force données par A. Müller et B. Krehs (14). Elles sont déterminées dans le champ de force de valence généralisée en utilisant la méthode d'approximation de Fadini. Pour la molécule BCl_4^- , ces constantes de force sont calculées à partir des données de fréquences de Creighton, données très proches des valeurs que nous avons relevées.

Pour chaque type de mouvement, il faut résoudre l'équation séculaire

$$\det |GF - E\lambda| = 0$$

où G est la matrice inverse de la matrice énergie cinétique, F la matrice énergie potentielle et E la matrice unité. λ est la matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres λ_i . Les nombres d'ondes des vibrations fondamentales $\bar{\nu}_i$ sont donnés par la relation

$$\lambda_i = 4\pi^2 C^2 \bar{\nu}_i^2$$

(C : vitesse de la lumière).

Les éléments de matrice G et F pour une molécule AX_4 de groupe de symétrie T_d ($\Gamma_\alpha = 1A_1 + 1E + 2F_2$) sont :

- pour la vibration de type A_1

$$F_{11} = f_t + 3f_{tt}$$

$$G_{11} = \mu_X$$

- pour la vibration de type E

$$F_{22} = f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha}$$

$$G_{22} = \frac{3\mu_X}{t^2}$$

- pour la vibration de type F_2

$$F_{33} = f_t - f_{tt}$$

$$F_{34} = \sqrt{2} (f_{t\alpha} - f'_{t\alpha})$$

$$F_{44} = f_{\alpha} - f'_{\alpha\alpha}$$

$$G_{33} = \frac{4}{3} \mu A + \mu x$$

$$G_{34} = \frac{8}{3} \frac{\mu A}{t}$$

$$G_{44} = \left(\frac{16}{3} \mu A + 2 \mu x\right) \frac{1}{t^2}$$

où :

- f_t, f_{tt} sont des constantes de force des liaisons et d'interaction liaison-liaison,

- $f_{\alpha}, f_{\alpha\alpha}$ sont des constantes de force angulaire et d'interaction angle-angle, (angles adjacents),

- $f_{t\alpha}$ sont des constantes de force d'interaction angle-liaison

La valeur de ces éléments de matrice est résumée dans le tableau suivant :

F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}
3,43	0,26	0,34 t^2	0,21 $\sqrt{2}t$	1,92

	G_{11}	G_{22}	G_{33}	G_{34}	G_{44}
$B^{35}Cl_4^-$	2,85	$\frac{8,55}{t^2}$	15,19 10^{-2}	$\left\{ \begin{array}{l} 24,66 \frac{10^{-2}}{t} \\ \end{array} \right.$	$\frac{50,05 \cdot 10^{-2}}{t^2}$
$B^{37}Cl_4^-$	2,70	$\frac{8,1}{t^2}$	15,04 10^{-2}		$\frac{54,75 \cdot 10^{-2}}{t^2}$

Les valeurs des nombres d'ondes des vibrations fondamentales pour les molécules $(B^{35}Cl_4)^-$ et $(B^{37}Cl_4)^-$ sont données dans le tableau ci-dessous ainsi que les écarts séparant les composantes isotopiques extrêmes et l'écart maximum observé.

	$\bar{\nu}_{B^{35}Cl_4^-}$	$\bar{\nu}_{B^{37}Cl_4^-}$	$\Delta\bar{\nu}_m$ isotopique	$\Delta\bar{\nu}_m$ observé	
$A_1 (\bar{\nu}_1)$	407,3	396,5	10,8	15,5	
$E (\bar{\nu}_2)$	194,2	189,1	5,2	23	
F_2	$\bar{\nu}_3$	693,1	687,7	5,4	(32)
	$\bar{\nu}_4$	274,8	267,7	7,1	10

Nous voyons immédiatement qu'il y a superposition de l'effet isotopique et de l'éclatement dû au réseau cristallin puisque le $\Delta\bar{\nu}_m$ maximum observé est supérieur au $\Delta\bar{\nu}_m$ isotopique.

Une interprétation complète nécessiterait donc la connaissance du groupe d'espace. Cependant, le faible effet isotopique prévu sur les modes $\bar{\nu}_2$ et $\bar{\nu}_4$: 5,2 et 7,1 cm^{-1} entre les composantes extrêmes c'est-à-dire respectivement 1,3 et 1,8 cm^{-1} entre deux composantes consécutives prouve que les effets observés sur les spectres ne sont pas dus à l'effet isotopique.

Le profil de la raie $\bar{\nu}_2$ centrée à 197,5 cm^{-1} nous permet d'apporter des précisions quant au groupe de site et au nombre d'ions BCl_4^- par maille. Ce profil ne peut en effet résulter que de deux dédoublements simultanés du mode E avec coïncidence de deux des quatre composantes (la composante centrale est d'ailleurs dissymétrique) :

- un dédoublement par effet de site qui permet d'affirmer que le groupe de site est de basse symétrie : C_s ou C_1 probablement,

- un dédoublement par couplage dynamique qui ne peut être dû qu'à un nombre pair d'ions BCl_4^- à l'intérieur de la maille.

Le profil de la raie $\bar{\nu}_4$ (280) peut s'expliquer dans les mêmes termes : pas d'effet isotopique, deux "détriplement" simultanés par effet de site et de couplage du mode F_2 . L'une des six composantes n'est pas visible.

Les six composantes de la raie $\bar{\nu}_1$ d'espèce A_1 peuvent être interprétées comme les trois modes A_1 des trois molécules isotopiques les plus abondantes ($\text{B}^{35}\text{Cl}_4^-$, $\text{B}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}^-$ et $\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2^-$) dédoublées par effet de couplage.

Les deux raies larges composant la bande ν_3 résultent de l'éclatement sous l'effet du champ cristallin "du mode ν_3 ".

Le spectre de basse fréquence est très peu intense. Nous ne pouvons distinguer que deux bandes 33 et 47 cm^{-1} . Nous les attribuons à des modes de libration toujours beaucoup plus intense en Raman que les modes de translation.

Bien que le spectre Raman du tétrachloroborate de potassium ne nous fournisse pas suffisamment d'éléments pour préciser le système cristallin, nous pouvons cependant affirmer que les ions BCl_4^- se trouvent dans des sites de basse symétrie C_s ou C_1 et que le système cristallin de KBCl_4 doit être de faible symétrie.

C - Spectre Raman des tétrachloroborates de sodium et de lithium.

Les spectres Raman de ces deux composés sont très peu intenses. Dans aucun de ces deux cas, nous n'avons pu détecter la vibration ν_3 .

1 - Spectre de Na BCl₄.

Nous observons outre les nombres d'ondes des modes fondamentaux ν_1 , ν_2 , ν_4 : 408, 196 et 289 cm^{-1} caractéristiques de l'ion BCl_4^- une bande nouvelle vers 353 cm^{-1} .

Les raies de l'ion BCl_4^- sont faibles et il n'est pas possible de distinguer leur structure fine.

Les conditions d'enregistrement des spectres (gain élevé du photomultiplicateur, fentes larges) sont telles que nous attribuons cette bande au spectre du second ordre de NaCl. Notre hypothèse est étayée par les résultats des clichés des rayons X. Ceux-ci montrent en effet que nos échantillons contiennent du chlorure de sodium en quantité non négligeable. Une partie du tétrachloroborate de sodium s'est décomposée lors de son séchage sous vide.

2 - Spectre de Li BCl₄.

Les spectres du tétrachloroborate de lithium, plus faibles encore que ceux des tétrachloroborates étudiés précédemment, sont en plus affectés par une bande de fluorescence. Les raies Raman correspondant aux modes ν_1 , ν_2 et ν_4 de l'ion BCl_4^- apparaissent distinctement bien que faibles au-dessus du fond de fluorescence.

Les spectres de diffusion des tétrachloroborates alcalins sont d'intensité très faible et ne peuvent donc nous fournir que des renseignements limités sur la structure de ces composés. De plus, les tétrachloroborates se décomposent quand ils sont à l'état solide et on est toujours en présence d'un mélange de MBCl_4 et de MCl ce qui rend encore plus difficile l'obtention des spectres.

La spectrométrie Raman nous a cependant permis de mettre en évidence pour la première fois l'existence des tétrachloroborates de lithium et de sodium. Le spectre Raman de KBCl_4 solide, plus intense, nous permet d'affirmer que dans ce composé les ions BCl_4^- se trouvent dans des sites de basse symétrie C_s ou C_1 et que le système cristallin du tétrachloroborate de potassium est de faible

symétrie, vraisemblablement monoclinique comme $KAlCl_4$ ou orthorhombique, comme $NaAlCl_4$. Nous avons aussi observé lors de la synthèse de $KBCl_4$ dans SO_2 une réaction secondaire conduisant à la formation d'une espèce nouvelle dont l'identification constituera un de nos objectifs.

III.2. Spectre Raman du tétrachloroborate de nitrosyle.

La seule étude structurale d'un composé résultant de l'action d'une molécule de $NOCl$ sur une molécule de BCl_3 a été faite par Olah et Tolgyesi (15) par spectroscopie d'absorption Infra-rouge. Deux bandes, l'une à 2135 cm^{-1} caractéristique de NO^+ , l'autre à 1800 cm^{-1} caractéristique de l'élongation NO dans $NOCl$, leur permettent de conclure à l'existence d'un tétrachloroborate de nitrosyle $NOBCl_4$, en équilibre avec complexe $\begin{matrix} N \\ \diagup \\ Cl \end{matrix} O \rightarrow BCl_3$. Ils n'ont pas fait l'analyse des autres régions du spectre.

Si nous mettons facilement en évidence, grâce à son spectre Raman, le tétrachloroborate de nitrosyle solide, en aucun cas nous ne pouvons envisager l'existence d'un complexe d'addition que ce soit à l'état solide ou à l'état liquide. Les résultats et l'erreur de Olah et Tolgyesi peuvent s'expliquer par la fusion partielle du tétrachloroborate de nitrosyle dans le faisceau I.R. En effet, en tube scellé, le solide fond vers $20^\circ C$ avec demixion en deux couches de composition différente .

Il nous a donc semblé logique de débiter par l'étude du solide alors qu'il est généralement considéré que la connaissance du spectre des "ions libres" facilite l'interprétation de leur spectre dans un réseau cristallin.

A - Spectre Raman du chlorure de nitrosyle.

1 - Liquide.

$NOCl$ est une molécule angulaire du groupe ponctuel de symétrie C_s . Elle possède trois modes normaux de vibration d'espèce A' visibles en Raman.

L'attribution des nombres d'ondes aux modes normaux de vibration à été faite à partir des données obtenues en absorption I.R. en phase gaz (16) :

330 cm^{-1}	δ (N-O-Cl)
570 cm^{-1}	ν (N-Cl)
1800 cm^{-1}	ν (N-O)

Un travail précédent effectué au laboratoire (17) avait permis d'observer deux des trois raies (330 et 570 cm^{-1}). Dans les mêmes conditions nous n'avons pas davantage observé la troisième raie.

C'est seulement en travaillant avec des solutions de NOCl dans le chlore que nous avons pu mettre en évidence cette troisième raie et vérifier qu'elle était bien polarisée (fig.7). Ce phénomène ne saurait surprendre puisque le composé absorbe encore fortement aux longueurs d'ondes auxquelles sont diffusées les radiations. Si l'intensité diffusée croit bien avec la concentration, son absorption par l'échantillon lui-même augmente en même temps. Il existe donc une concentration optimale pour l'observation de la totalité du spectre.

	ν (NOCl)	ν (N-Cl)	ν (N-O)
NOCl gaz	330	570	1800
NOCl en solution dans le chlore	307	560	1800
NOCl liquide	285	535	

L'examen de ce tableau montre un glissement important des raies vers les bas nombres d'ondes. Ce phénomène peut sans aucun doute être attribué aux associations moléculaires dans le liquide pur résultant du moment dipolaire élevé de NOCl ($\mu = 1,83$ D) ; elles provoquent un abaissement des nombres d'ondes des modes normaux par rapport aux valeurs obtenues en solution dans un solvant non polaire ou en phase gaz (fig.8).

2 - Solide.

Nous avons enregistré le spectre Raman du chlorure de nitrosyle solide (fig.9), dont il n'existe aucune donnée cristal-

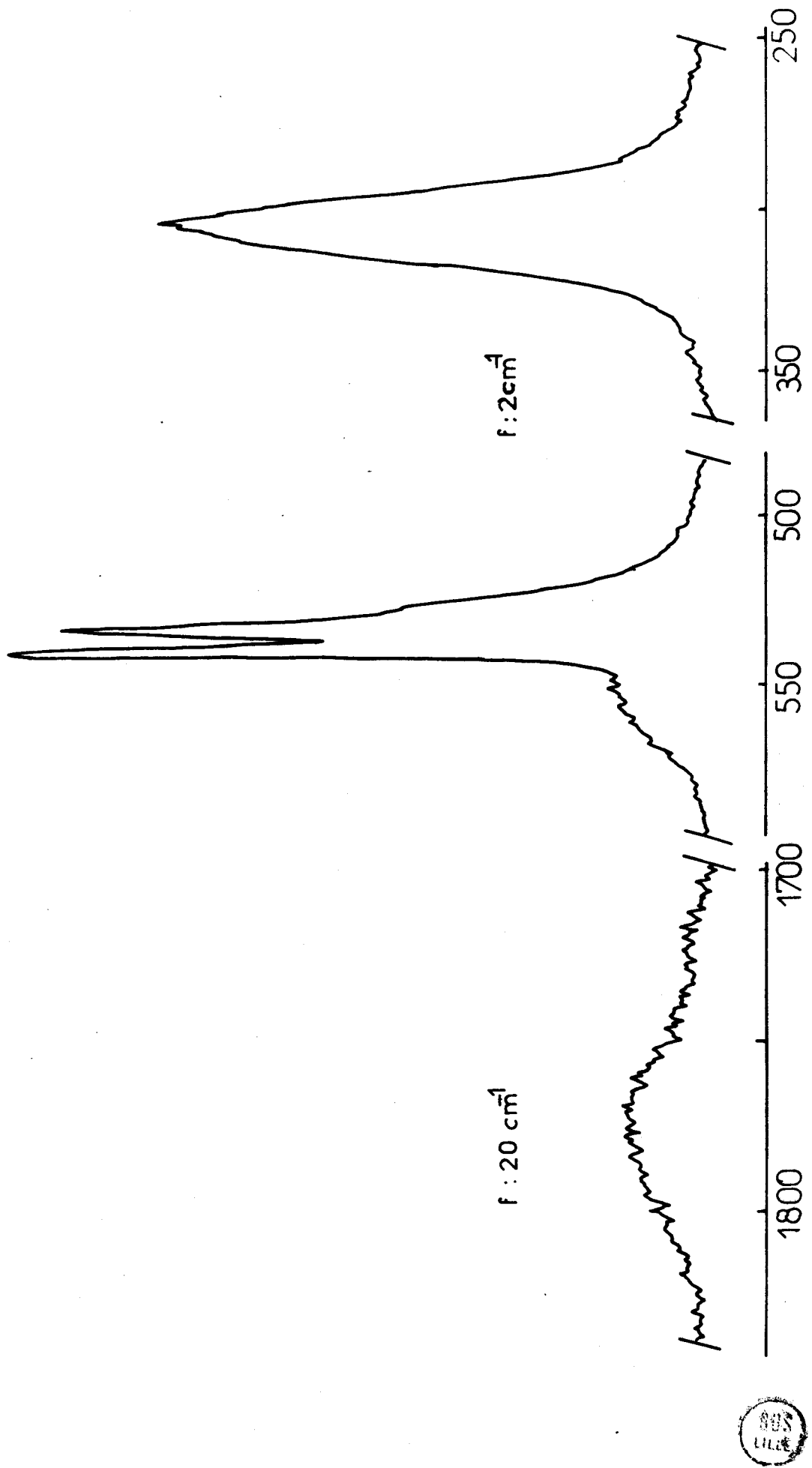


fig 7. NOCl dans Cl_2

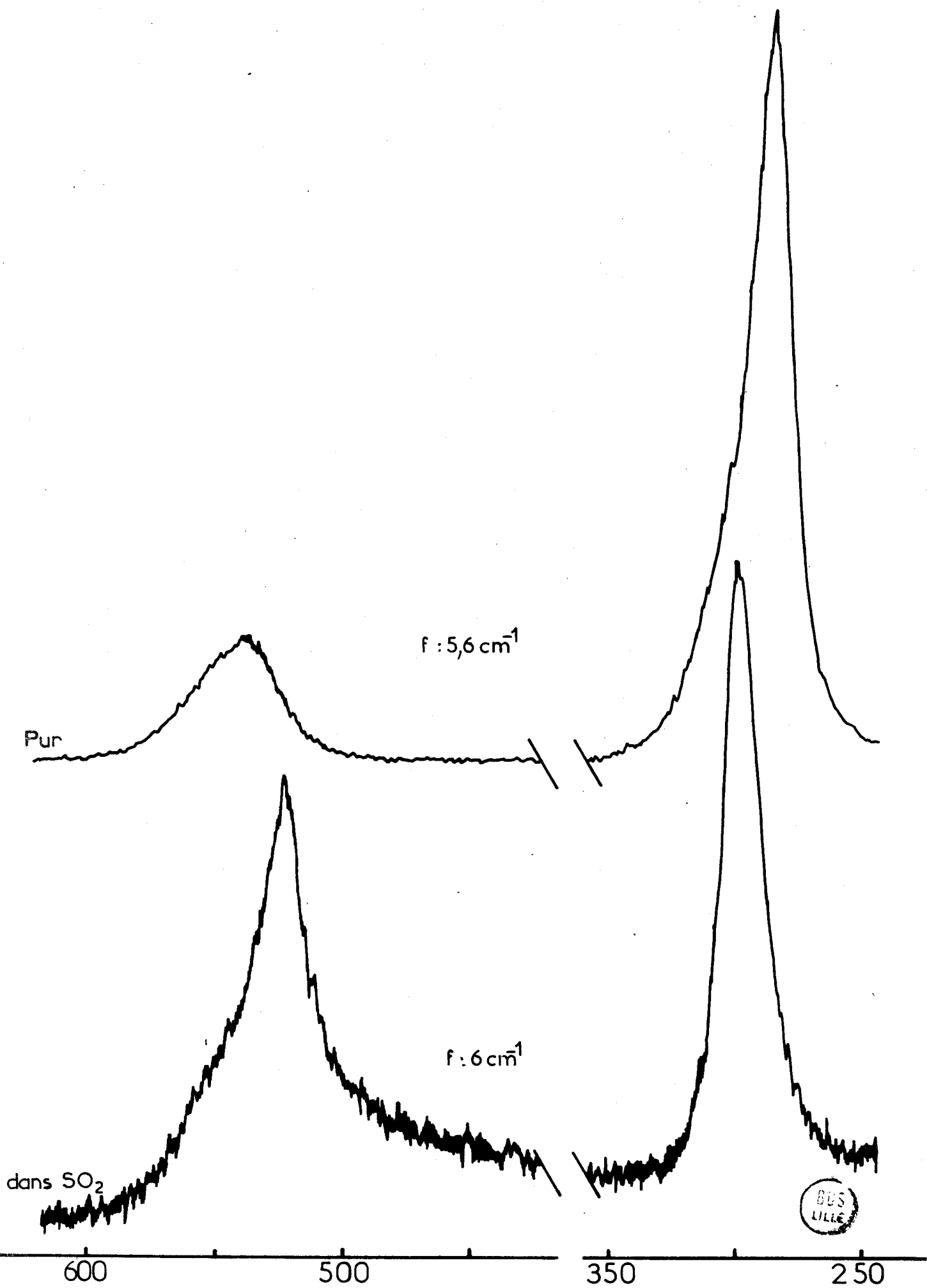


fig.8 NOCl

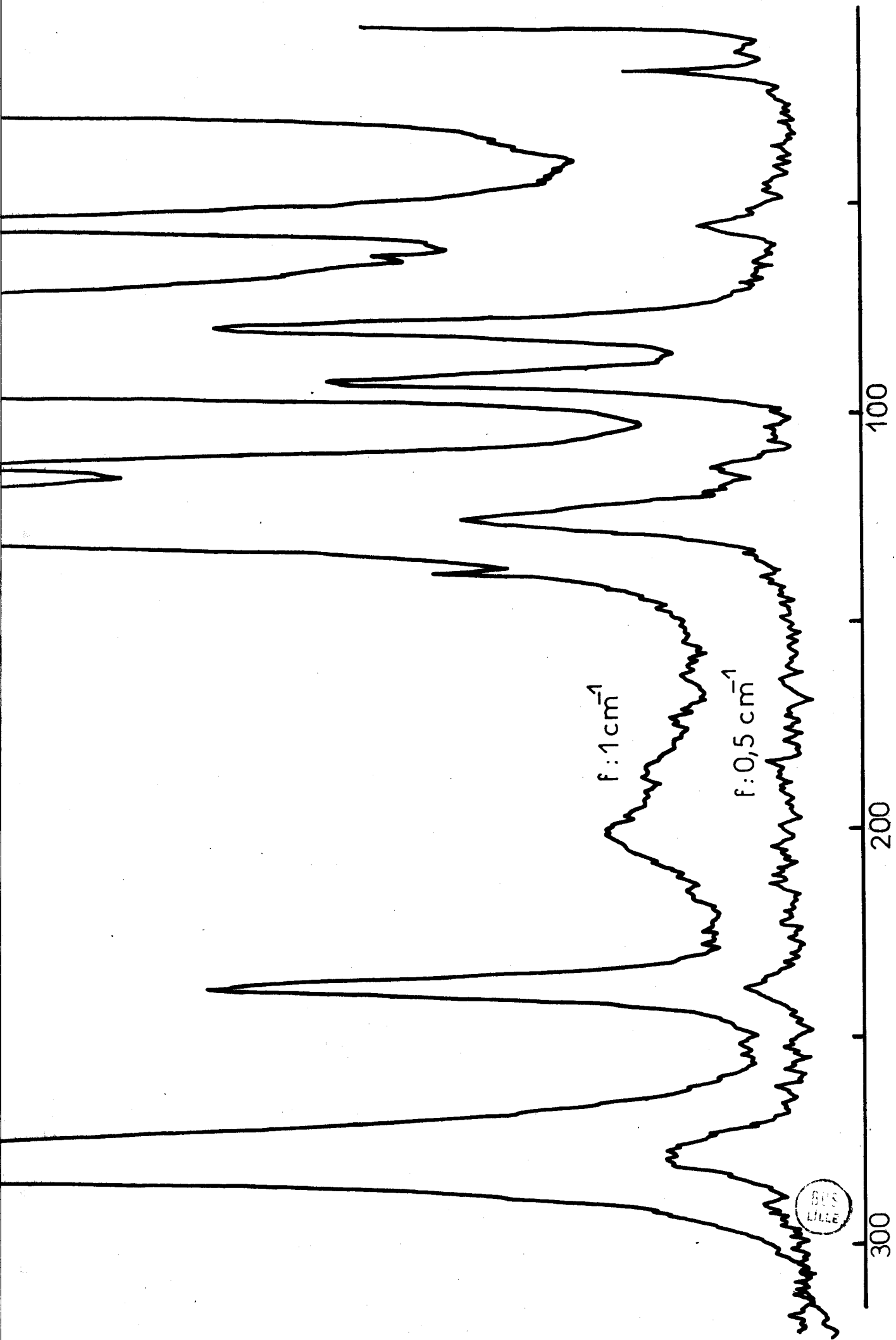


fig.9 NOCl état solide

lographique. Dans ces conditions, l'interprétation des raies de basses fréquences est toujours délicate.

Comme le but de cette étude spectroscopique était seulement de vérifier que les cristaux jaunes pâles de NOBCl_4 ne contenaient pas de NOCl , nous n'avons pas cherché à interpréter les raies nouvelles dues aux modes externes.

B - Spectre Raman du trichlorure de Bore.

1 - Liquide.

BCl_3 est une molécule plane ; elle appartient au groupe ponctuel de symétrie \mathcal{D}_{3h} et possède donc trois modes normaux de vibration actifs en Raman :

- 1 mode d'espèce A'_1 polarisé
- 2 modes d'espèce E'

dont les nombres d'ondes sont (18, fig.10)

254 cm^{-1}	$\bar{\nu}_4 (E')$	
466 - 470 - 474 cm^{-1}	$\bar{\nu}_1 (A'_1)$	effet isotopique du au chlore.
948 cm^{-1}	$\bar{\nu}_3 (E')$	

La raie 948 cm^{-1} est de faible intensité.

2 - Solide.

Le trichlorure de Bore cristallise dans le groupe d'espace hexagonal $P6/3m (\mathcal{C}_{6h}^2)$ à -165°C avec deux molécules par maille (19,20). Clark et Mitchell (21) en ont enregistré le spectre Raman à la température de 77°K . Le dénombrement des modes normaux par analyse du groupe facteur selon la méthode du site de Halford permet la détermination des modes actifs en Raman.

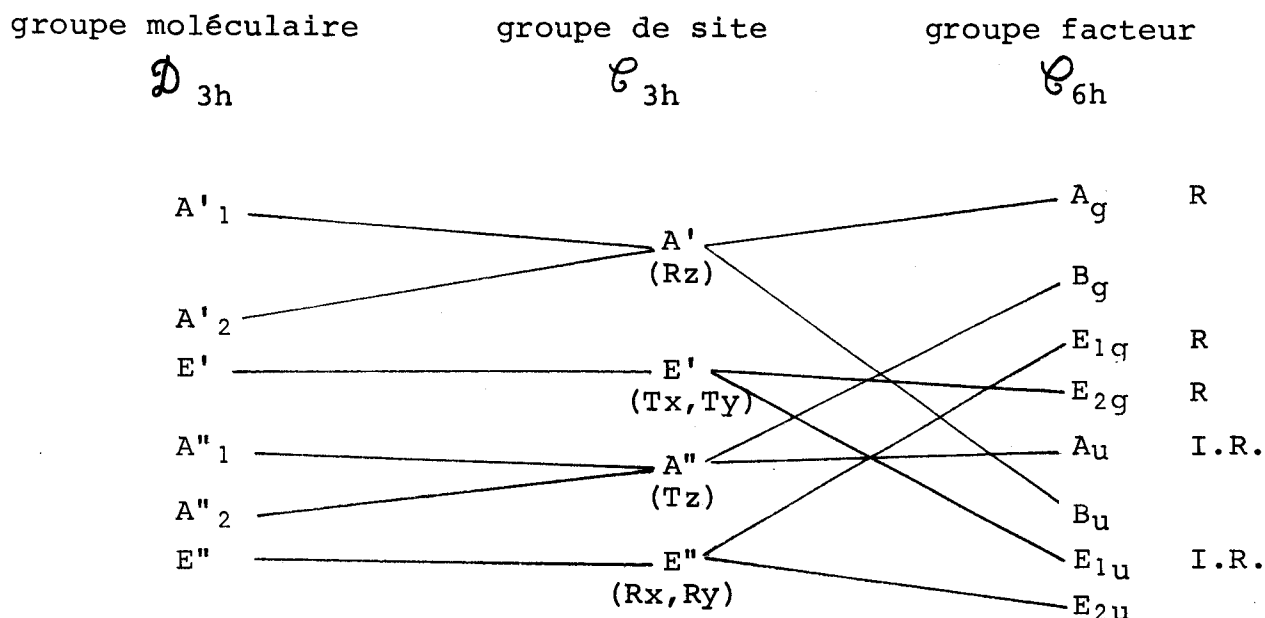


fig. 10 BCl_3 liquide

$f: 2,6 \text{ cm}^{-1}$

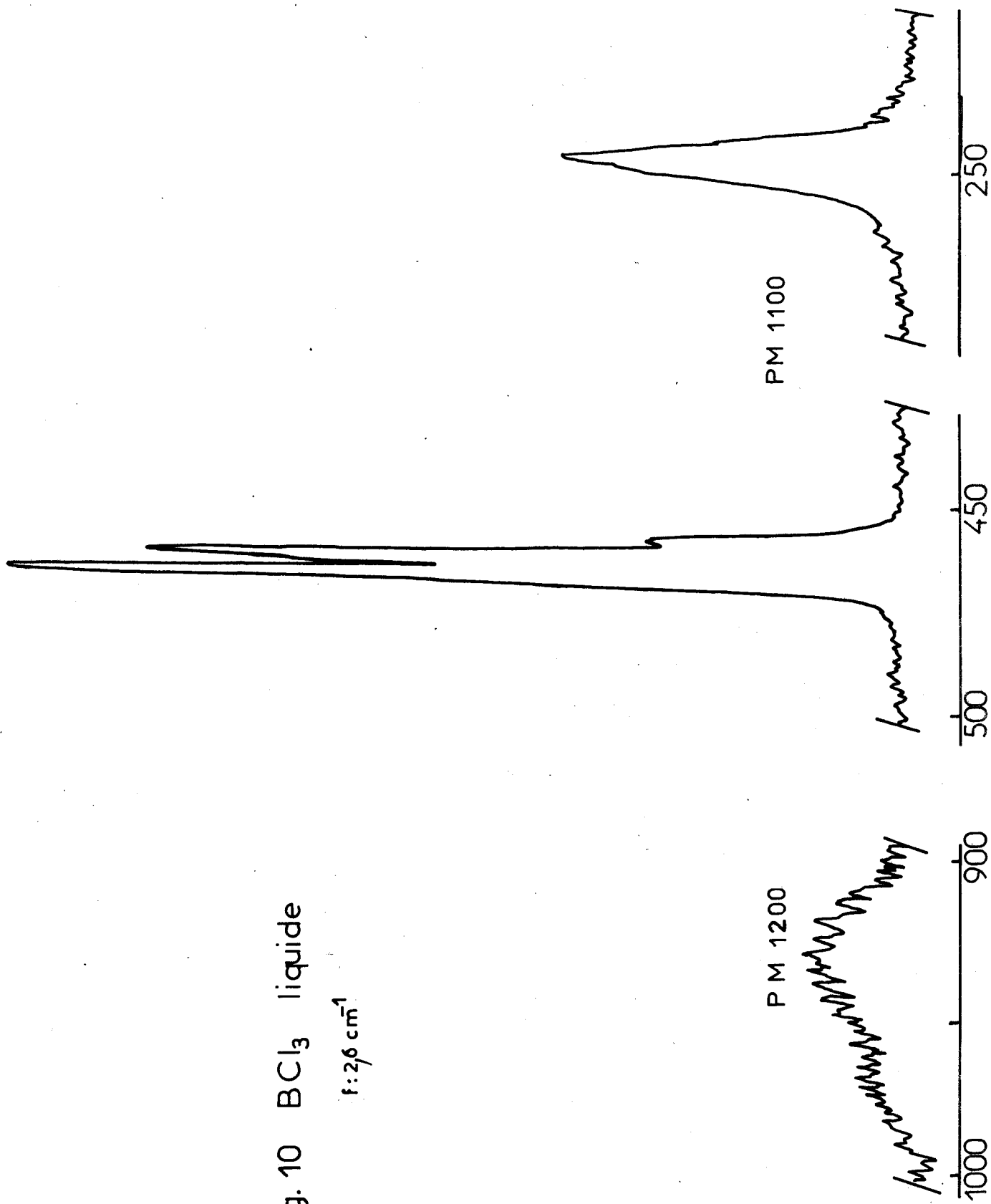
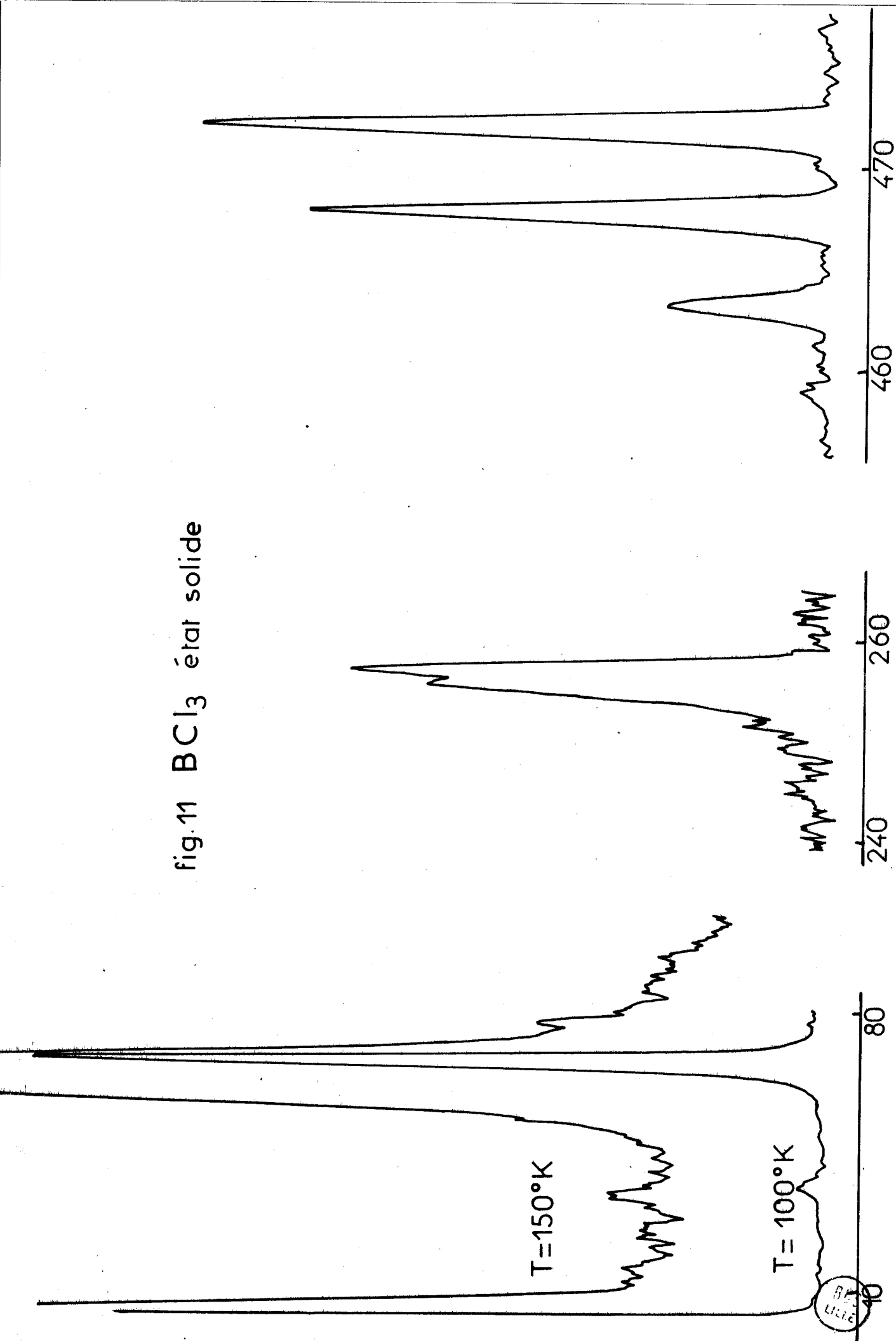
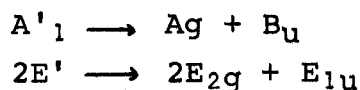


fig.11 BCl_3 état solide



Modes internes



Modes de vibration internes actifs en Raman = $1A_g + 2E_{2g}$

Modes externes

Translation : $E_{2g} + E_{1u} + B_g + A_u$

Libration : $Ag + B_u + E_{1g} + E_{2u}$

Modes de vibration de réseaux actifs en Raman - Translation : E_{2g}
 Libration : $Ag + E_{1g}$

Aucun effet de site ou de couplage visible en diffusion Raman n'est attendu sur les modes de vibration internes de BCl_3 . Clark et Mitchell ont ainsi pu identifier les différentes composantes dues à l'effet isotopique des chlores 35 et 37. Nos résultats sont en bon accord avec les leurs.

Ils n'ont cependant pu observer aucun mode de réseau à cause de la présence de "ghosts" de la raie Rayleigh. L'utilisation d'un monochromateur triple (T.800 Coderg) nous a permis d'enregistrer des spectrogrammes dont la zone des basses fréquences est exempte de "ghosts" (fig.11). Cette zone comporte deux bandes larges, l'une intense à $61,5 \text{ cm}^{-1}$, l'autre d'intensité beaucoup plus faible à 35 cm^{-1} . La variation importante de leur nombre d'ondes avec la température nous permet de considérer ces modes comme étant des mouvements de libration ; celle d'intensité plus forte est attribuée au mode d'espèce A_g , celle d'intensité plus faible au mode d'espèce E_{1g} . Nous n'avons pu observer la raie attribuable au mode de translation, l'intensité d'une telle raie étant généralement faible.

C - Spectres Raman du tétrachloroborate de nitrosyle.

1 - Etat solide.

L'étude du solide de formule brute $NOCl, BCl_3$ nécessite l'emploi d'un cryostat pour éviter une fusion locale par échauffement dû au faisceau laser. Son spectre est très intense contrairement à ceux des tétrachloroborates alcalins. Il comporte :

- une raie à 2200 cm^{-1} attribuable sans ambiguïté au mode d'élongation \sum^+ de l'ion NO^+ ,

- trois raies à 661,5, 413 et 275 cm^{-1} que nous pouvons directement faire correspondre à trois des quatre modes fondamentaux de l'ion BCl_4^- . Leurs nombres d'ondes sont en effet suffisamment voisins de ceux que Creighton a observé pour les tétrachloroborates de tétra-alkylammonium en solution et de ceux que nous avons observés pour les tétrachloroborates alcalins.

Nos résultats		Creighton
NOBCl_4 (solide)	KBCl_4 (solide)	(en solution)
	197,5	190
275	280	274
413	407	405
{661,5 740	{673 705	{670 707

- des raies de basses fréquences attribuables aux modes de vibration du réseau cristallin et dont l'une doit correspondre au quatrième mode de l'ion BCl_4^- .

Evolution du spectre en fonction de la température.

Modes internes

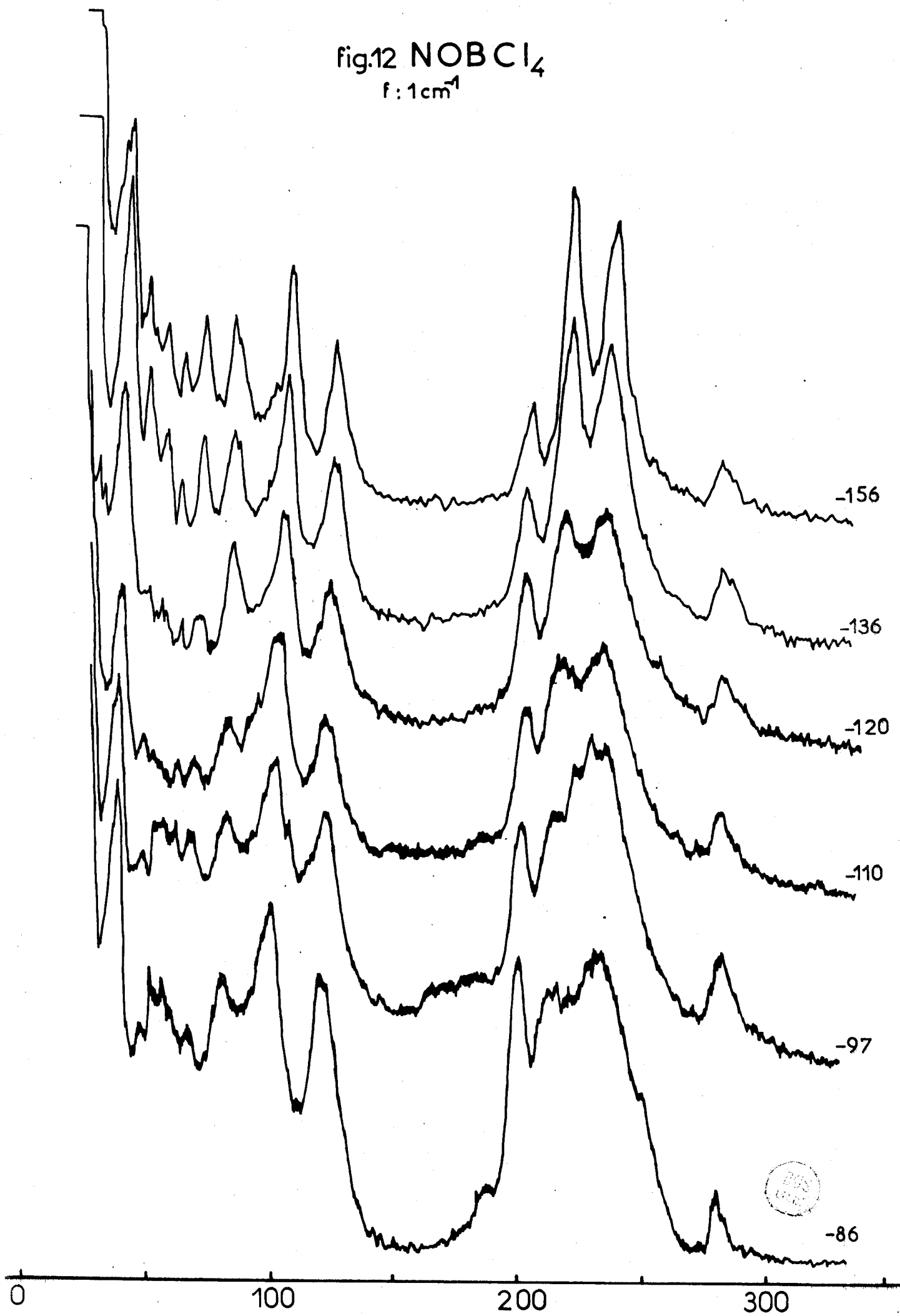
La bande correspondant au quatrième mode d'espèce E est attendue dans la région 190 - 230 cm^{-1} , région dans laquelle nous observons trois raies. L'étude du spectre Raman en fonction de la température (fig.12) permet de différencier facilement le mode de vibration interne qui ne dépend pratiquement pas de la température, des modes externes qui eux en dépendent assez fortement. Seule la bande à 193 - 197 cm^{-1} n'est pas sensible à la variation de température ; elle correspond donc à la vibration fondamentale d'espèce E. Son éclatement en deux composantes par effet de site confirme cette attribution.

La raie ν_4 à 275 cm^{-1} (mode de déformation δ_d de type F_2) est d'intensité trop faible pour y distinguer une structure fine.

Par contre, la raie ν_1 d'espèce A_1 (413 cm^{-1}) éclate en 5 composantes. Compte tenu des écarts entre les différentes composantes (10 cm^{-1}) et de leur intensité relative, nous pouvons dire que cet éclatement est la superposition de l'effet isotopique (^{35}Cl - ^{37}Cl) et de l'effet du champ cristallin (effet de couplage). (fig. 13)

fig.12 NOBCl₄

f: 1cm⁻¹



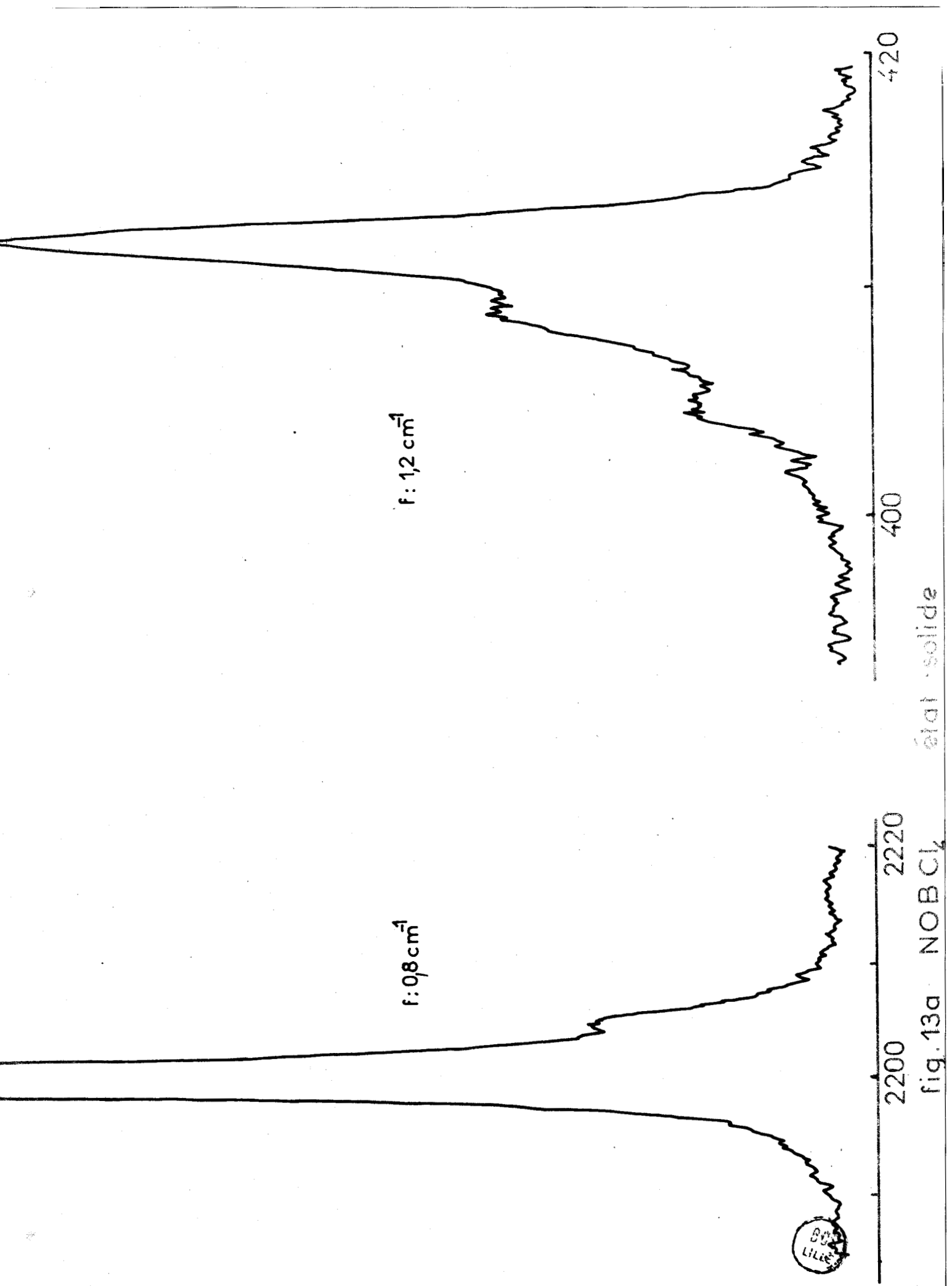


fig. 13a NOBCL_2 état solide

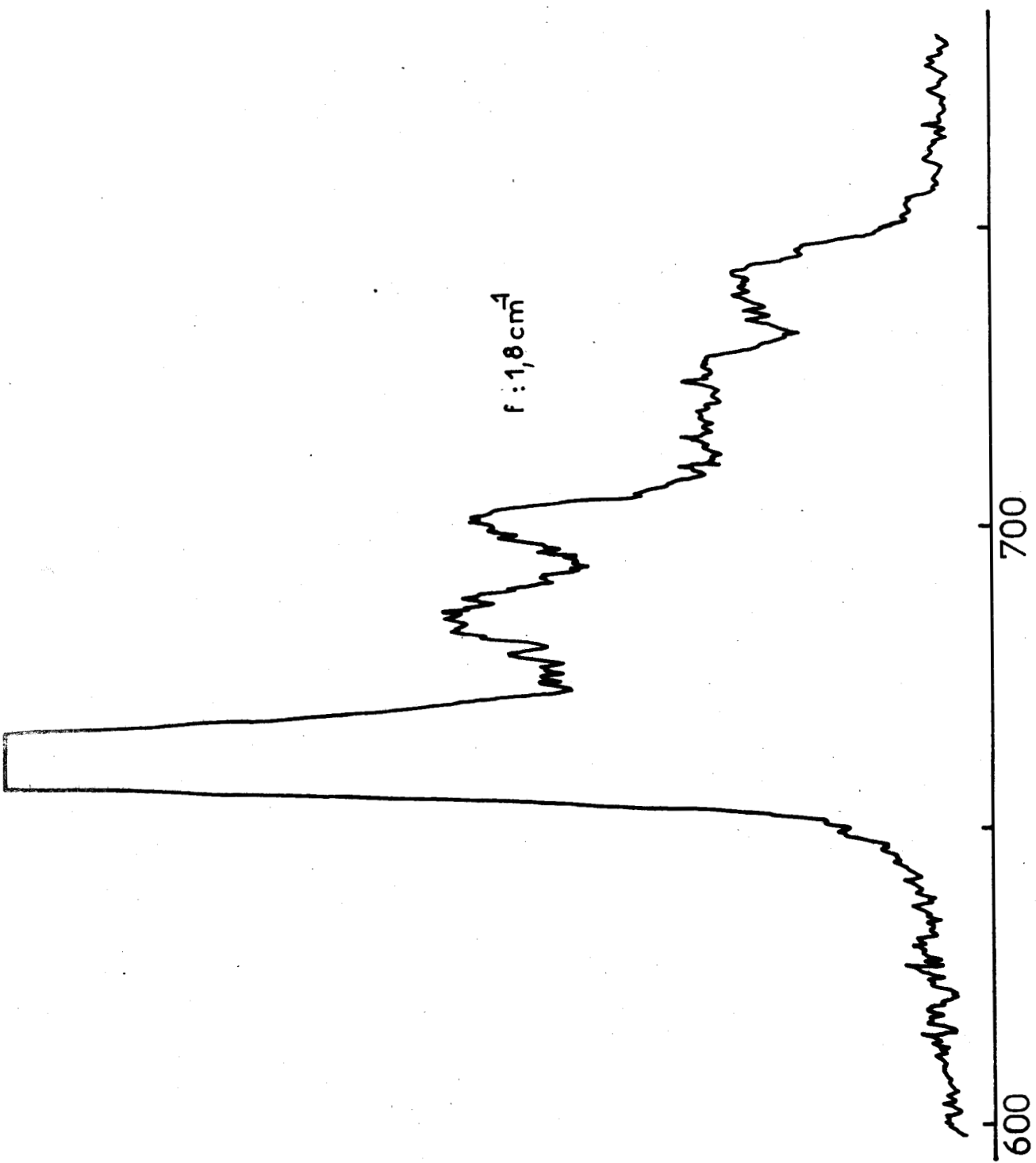


fig. 13b NOBCl_4 état solide

Le massif observé à 680 cm^{-1} éclate à basse température en 6 composantes. Les écarts entre celles-ci varient de 10 à $23,5 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire entre des valeurs bien supérieures à celles attendues entre les composantes isotopiques (cf tableau page 15). Cet éclatement ne peut donc s'expliquer que par la superposition,

- d'un effet de site : détriplement d'une raie d'espèce F,
- et d'un effet de couplage : dédoublement de chacune des composantes précédentes.

Le dédoublement du mode d'élongation Σ^+ de l'ion NO^+ ($2199,5 - 2205 \text{ cm}^{-1}$) confirme l'éclatement des modes en deux composantes par effet de couplage. Il résulte du couplage dynamique d'un nombre pair d'ions NO^+ de façon symétrique et antisymétrique par rapport aux éléments de symétrie du cristal.

Cet effet de couplage doit donc se retrouver sur les modes de vibration des ions BCl_4^- , obligatoirement en nombre pair dans des sites de symétrie équivalente à ceux occupés par les ions NO^+ .

En particulier, on devrait voir se dédoubler la vibration d'élongation symétrique correspondant au mode A_1 de "l'ion libre". En fait, nous n'observons nettement cet effet que sur le mode d'élongation antisymétrique ν_3 , mode pour lequel la perturbation du au champ cristallin est la plus importante.

Néanmoins, nous pouvons déduire de tous ces résultats :

- que la maille contient un nombre pair de motifs NOBCl_4
- que les ions BCl_4^- et NO^+ occupent des sites de basse symétrie. En effet, les seuls groupes de site pour lesquels la levée de dégénérescence est totale sont ceux qui ne possèdent que peu d'éléments de symétrie (pas d'axe ternaire).

De plus, compte tenu du fait que le groupe de site est un sous-groupe du "groupe moléculaire" et du groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur, nous avons cherché à l'aide des tables de Adams et Newton (22) quels pouvaient être les différents systèmes cristallins pour le tétrachloroborate de nitrosyle répondant à nos observations ; nous les avons résumés dans le tableau suivant :

Systèmes possibles pour $\text{NO}^+ \text{BCl}_4^-$

MONOCLINIQUE	C_{2h}	4 molécules/maille sites C_1
	C_2	2 molécules/maille sites C_1
ORTHORHOMBIQUE	D_{2h}	4 molécules/maille sites C_1 et C_2
	C_{2v}	2 molécules/maille sites C_1
TRIGONAL	C_6	6 molécules/maille sites C_1
	D_3	6 molécules/maille sites C_1
	C_{3v}	6 molécules/maille sites C_1
	D_{3d}	12 molécules/maille sites C_1
HEXAGONAL	C_6	6 molécules/maille sites C_1

Remarquons que l'on peut difficilement retenir les systèmes trigonal et hexagonal car il est peu probable qu'un petit nombre d'atomes par maille, tous placés en position générale, puissent conduire à un système cristallin de symétrie élevée. Nous pensons plutôt, étant donné la grande similitude des spectres des tétrachloroaluminates et gallates de nitrosyle, que NOBCl_4 cristallise comme ces composés dans le système orthorhombique.

Modes externes.

Le spectre Raman du tétrachloroborate de nitrosyle solide présente 11 raies de basses fréquences attribuables sans aucune ambiguïté aux modes externes de vibrations :

235 cm^{-1}	95	53,5
216	86,5	46,5
120,5	68	37,5
103,5	60,5	

Les modes externes attendus sont :

- . pour l'ion BCl_4^-
 - 3 translations
 - 3 librations

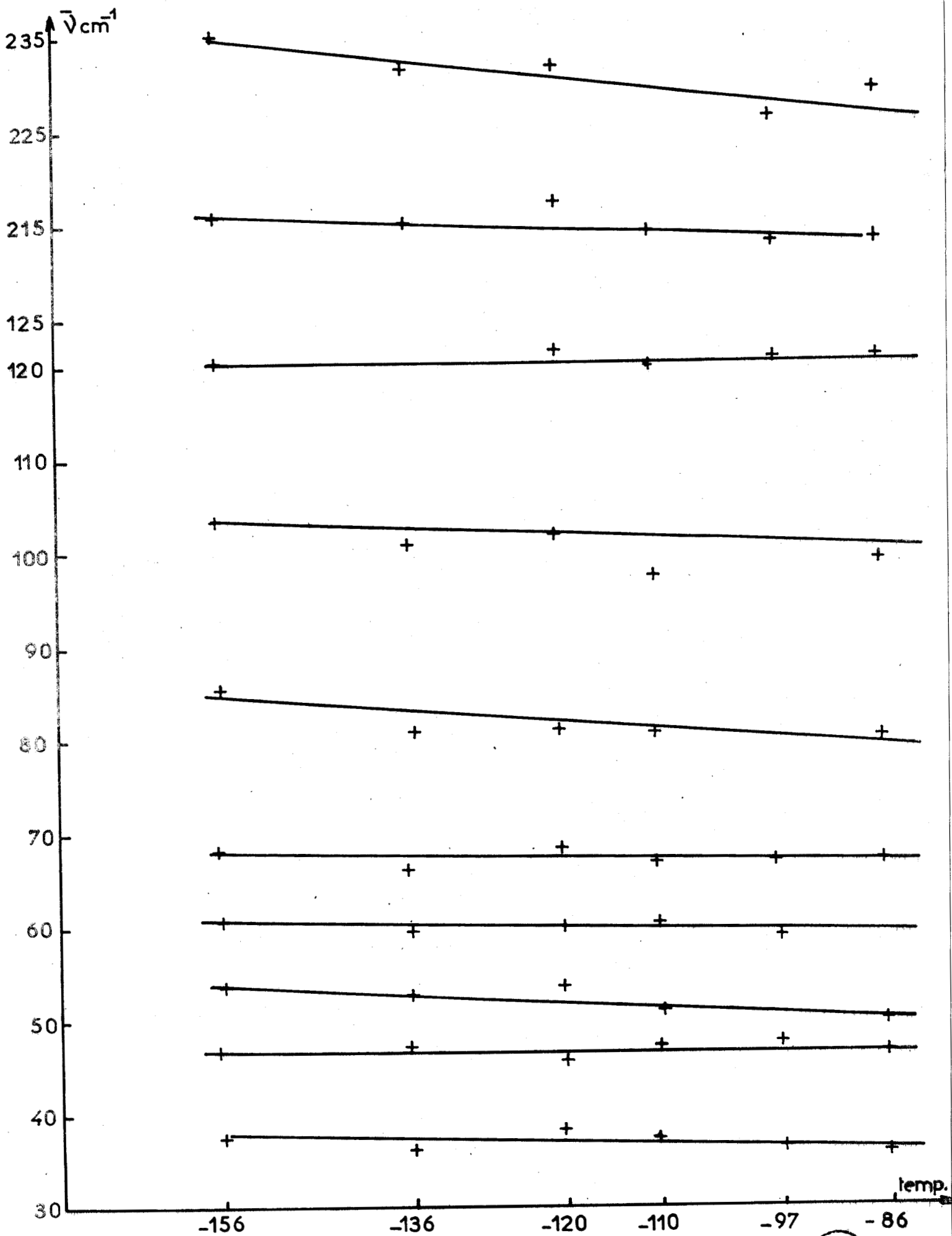


fig. 14 Evolution des modes externes en fonction de la température



120,5 translation de BCl_4^-
 37,5 translation de NO^+

L'étude par spectrométrie Raman du tétrachloroborate de nitrosyle solide permet donc de proposer un certain nombre de groupes d'espace possible et de préciser les groupes de sites occupés par chacun des ions BCl_4^- et NO^+ .

2 - Etat fondu.

NOBCl_4 fond vers 25°C avec demixion du composé en deux couches, une couche rouge-orangée, visqueuse et dense, une couche brune mobile et plus légère

- Spectre de la couche supérieure. (fig.15)

Nos spectres prouvent que cette couche est constituée de NOCl et BCl_3 sans aucune trace d'ions NO^+ ou BCl_4^- , car ils sont la superposition des spectres des deux molécules prises séparément.

- Spectre de la couche inférieure. (fig.16)

Les spectres de cette couche contiennent toutes les raies attribuables à l'ion BCl_4^- : 204, 280, 409 et le doublet de Fermi à $655 - 696 \text{ cm}^{-1}$ ainsi que la raie de l'ion NO^+ (2185 cm^{-1}). Nous relevons aussi deux autres bandes larges vers 255 cm^{-1} et 496 cm^{-1} .

Pour interpréter ces deux bandes, nous avons réalisé une série de mélanges comportant des proportions différentes de NOCl et BCl_3 aussi parfaitement connue que possible.

n° tube	nbre moles		nbre de couches	Hauteur totale	hauteur de la couche inférieure	hi/ht en %
	NOCl	BCl_3				
1	0,22		1	55 mm	-	-
2	0,38		1	59 mm	-	-
3	0,55		2	41 mm	16 mm	39
4	1,22		2	57 mm	37 mm	65
5	1,68		2	16 mm	13 mm	81
6	1,78		2	42 mm	40 mm	95

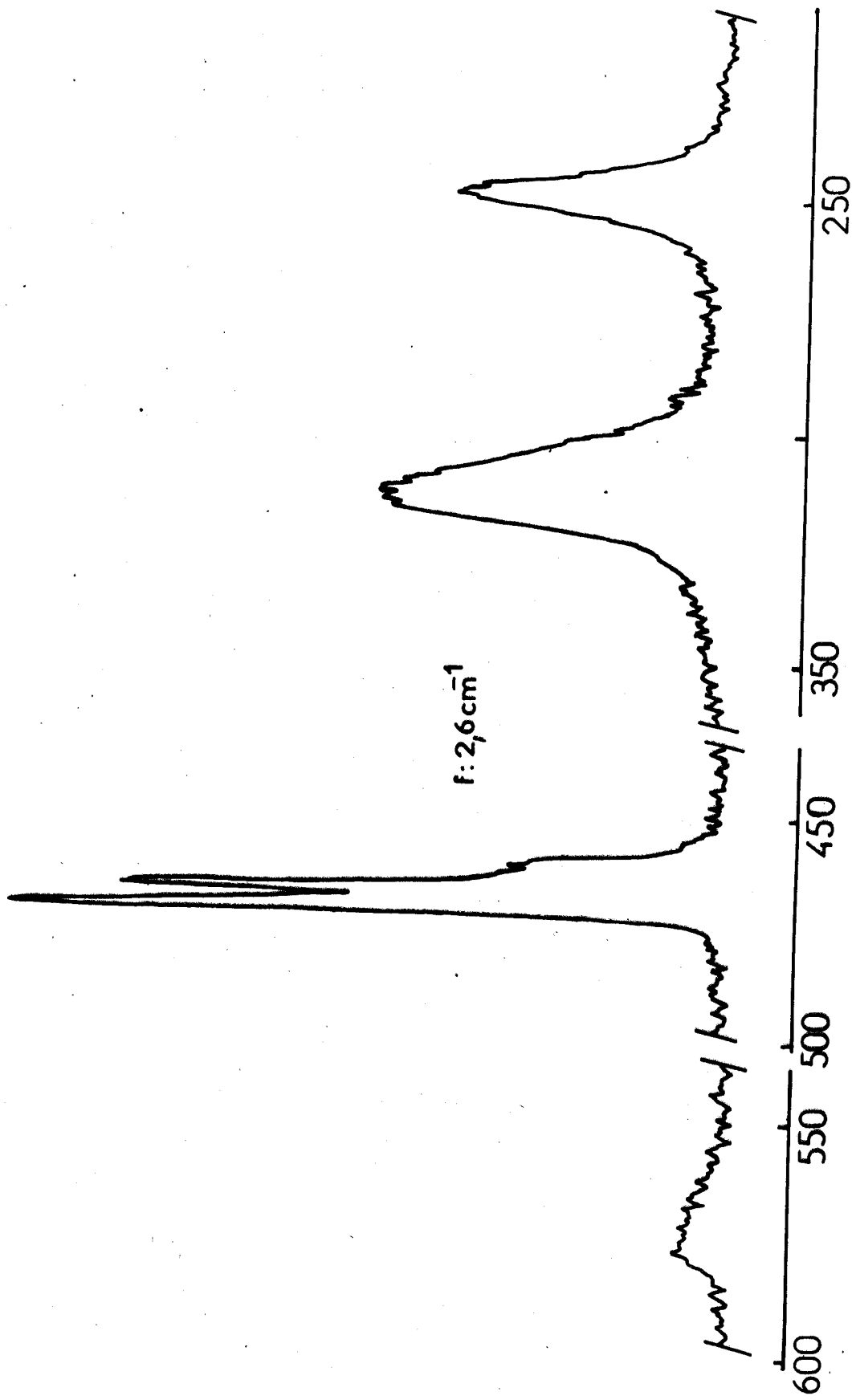
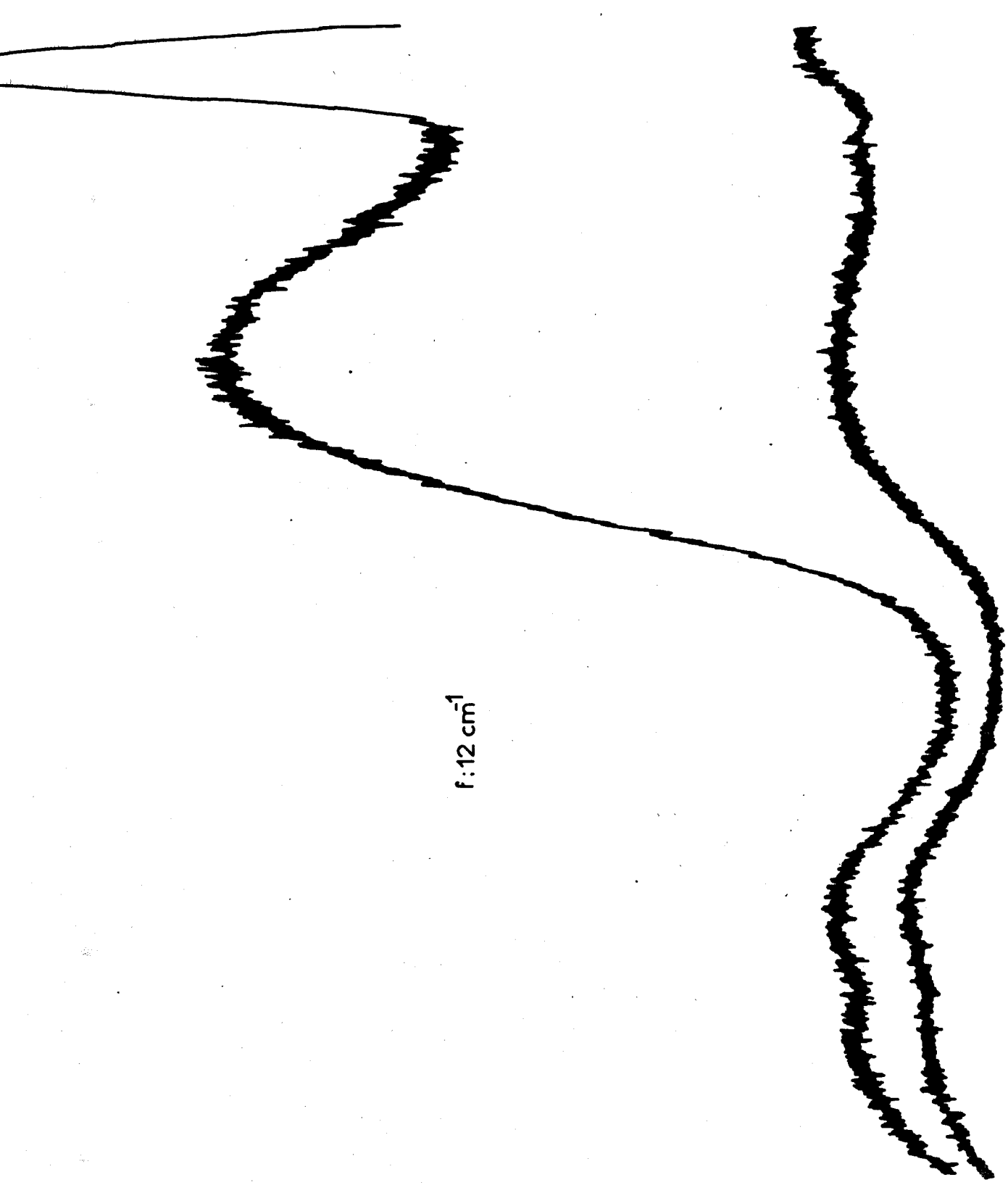


fig:15 NOBCl₄ couche supérieure



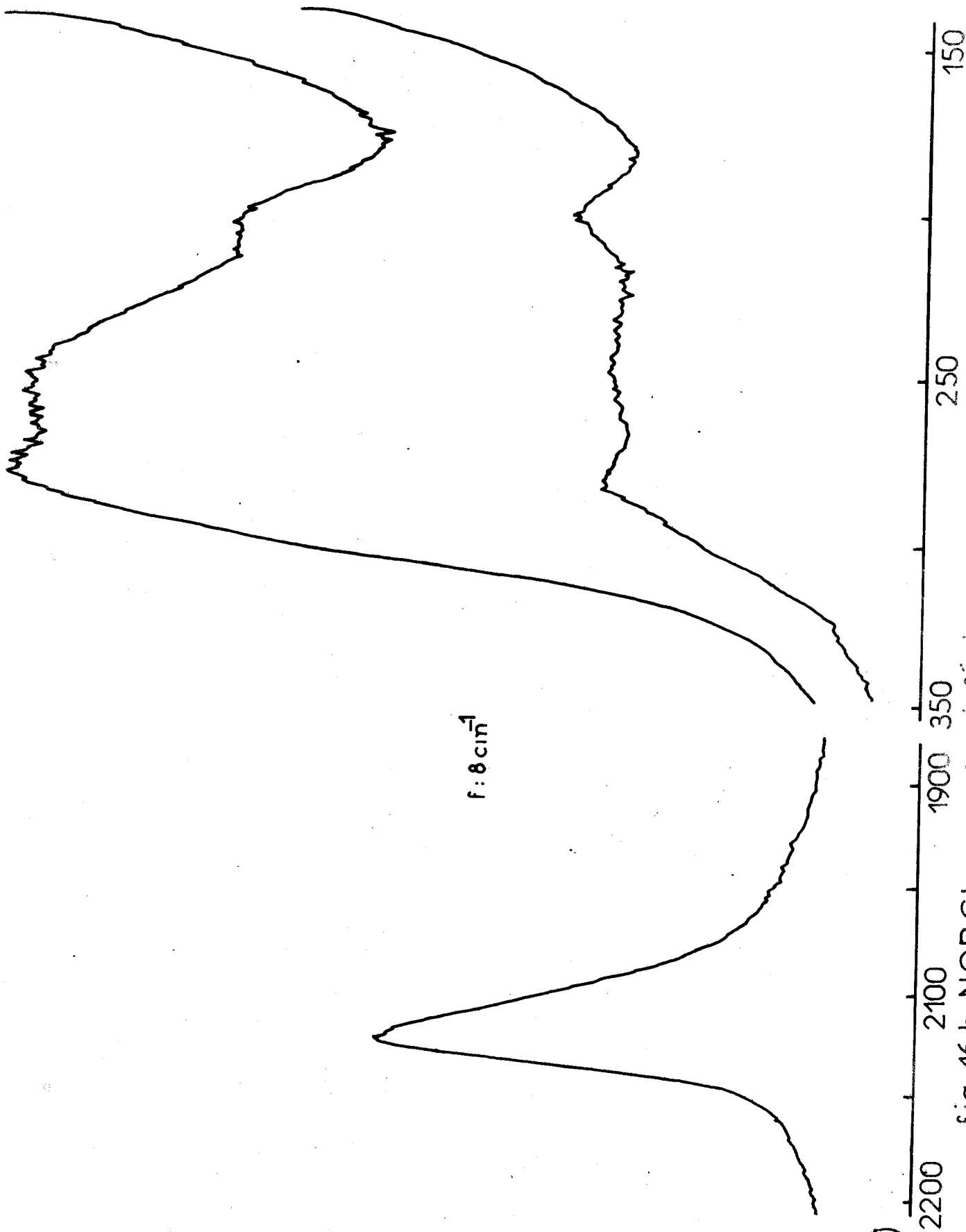


f: 12 cm^{-1}

700 600 500 400

fig. 16-a NOBCl_4 couche inférieure





BUS
LILLE

fig. 16-b NOBCL_4 couche inférieure

3 - Mélanges liquides NOCl/BCl₃ en proportion variable.

- Spectres des mélanges contenant une faible proportion de NOCl.

Ces mélanges - 1 et 2 - forment une seule phase de couleur brune. Leurs spectres montrent qu'ils sont constitués de NOCl et BCl₃ n'ayant pas réagi.

- Spectres des mélanges conduisant à deux couches.

Couches supérieures.

Les spectres des différentes couches supérieures prouvent qu'elles sont constituées de NOCl et de BCl₃ n'ayant pas réagi. Les rapports des intensités des raies de NOCl aux intensités des raies de BCl₃ varient suivant les mélanges : elles contiennent donc des molécules de NOCl et de BCl₃ n'ayant pas réagi, en quantités variables avec les proportions initiales.

La détermination approximative de la composition de ces couches supérieures montrent que le rapport NOCl/BCl₃ reste inférieur à une certaine valeur proche de 0,4.

Couches inférieures.

L'étude à la température ordinaire de la couche inférieure des divers mélanges montre que cette couche a toujours la même composition quelque soit les proportions initiales de NOCl et de BCl₃ pourvu que le rapport des nombres de moles de NOCl à BCl₃ soit supérieur à 0,4 ; on retrouve exactement le même spectre : nombre, position et intensité des raies.

Nous avons voulu réaliser un mélange 2/1 (2 moles de NOCl pour 1 mole de BCl₃) mais compte tenu des difficultés opératoires, nous n'avons obtenu qu'un mélange 1,78/1. Le rapport des hauteurs entre les couches inférieure et supérieure étant de 20/1, nous pouvons considérer comme certain que la couche inférieure résulte de l'action d'une mole de BCl₃ sur deux moles de NOCl.

Par ailleurs, nous avons vu que ces couches contiennent des ions NO⁺ et BCl₄⁻ qui ne peuvent provenir que de l'action d'une mole de NOCl sur une mole de BCl₃, cette couche est donc constituée :

- d'ions NO⁺ associés à un nombre égal d'ions BCl₄⁻, en solution dans NOCl ou d'ions NO⁺ associés à un nombre égal d'ions BCl₄⁻, les anions ou les cations étant solvatés par NOCl.

La première hypothèse peut immédiatement être rejetée : dans ces conditions, nous n'aurions pas nécessairement un rapport fixe entre le nombre des ions NO^+ et BCl_4^- d'une part et les molécules de solvant d'autre part, ce qui se traduirait par des intensités relatives différentes des raies caractéristiques de ces édifices. Par contre, la seconde hypothèse est parfaitement cohérente avec tous nos résultats et avec les données spectroscopiques relatives aux actions intermoléculaires du type solvation d'un ion. Les deux raies les plus intenses de NOCl (les seules qui soient faciles à enregistrer) se retrouvent également dans le spectre de ces couches inférieures avec une intensité constante. Par rapport au spectre de NOCl dispersé dans un solvant, nous constatons un glissement vers les bas nombres d'ondes et un élargissement des bandes ; ces deux faits peuvent être considérés comme caractéristiques d'un effet de solvation (24), cet effet est d'ailleurs à rapprocher de celui qui se produit quand on passe de molécules de NOCl dispersées dans un solvant non polaire à des molécules NOCl associées dans le liquide pur.

Il se traduit également sur la valeur du nombre d'ondes de la vibration de l'ion NO^+ : 2185 cm^{-1} , valeur voisine de celle observée dans le solide NOBCl_4 (2200 cm^{-1}). Par contre, les nombres d'ondes des raies caractéristiques de l'ion BCl_4^- de notre composé ne sont pas perturbés ; nous pouvons donc conclure que NOCl solvate l'ion NO^+ et non l'ion BCl_4^- .

La couche inférieure est donc constituée d'un composé $2 \text{ NOCl}/1 \text{ BCl}_3$ de formule $\text{NO}^+ (\text{NOCl}), \text{BCl}_4^-$.

- Spectre de mélange contenant une forte proportion de NOCl (fig.17)

Les spectres obtenus sont identiques quant aux nombres de raies et à leur position, à ceux des couches inférieures des mélanges conduisant à deux couches. Ils prouvent donc la présence de l'ion BCl_4^- et de l'ion NO^+ solvate par NOCl .

La figure 17 nous montre les enregistrements de la zone $400 - 800 \text{ cm}^{-1}$ de 3 mélanges numérotés I, II, III, l'intensité de la raie ν_1 (BCl_4^- ayant été prise comme référence).

N° du tube	Nombre mole NOCl approx. Nombre mole BCl_3	nombre de couches	intensité de la raie 500cm^{-1} de NOCl
I	7	1	très forte
II	3	1	forte
III	1,5	2	moyenne

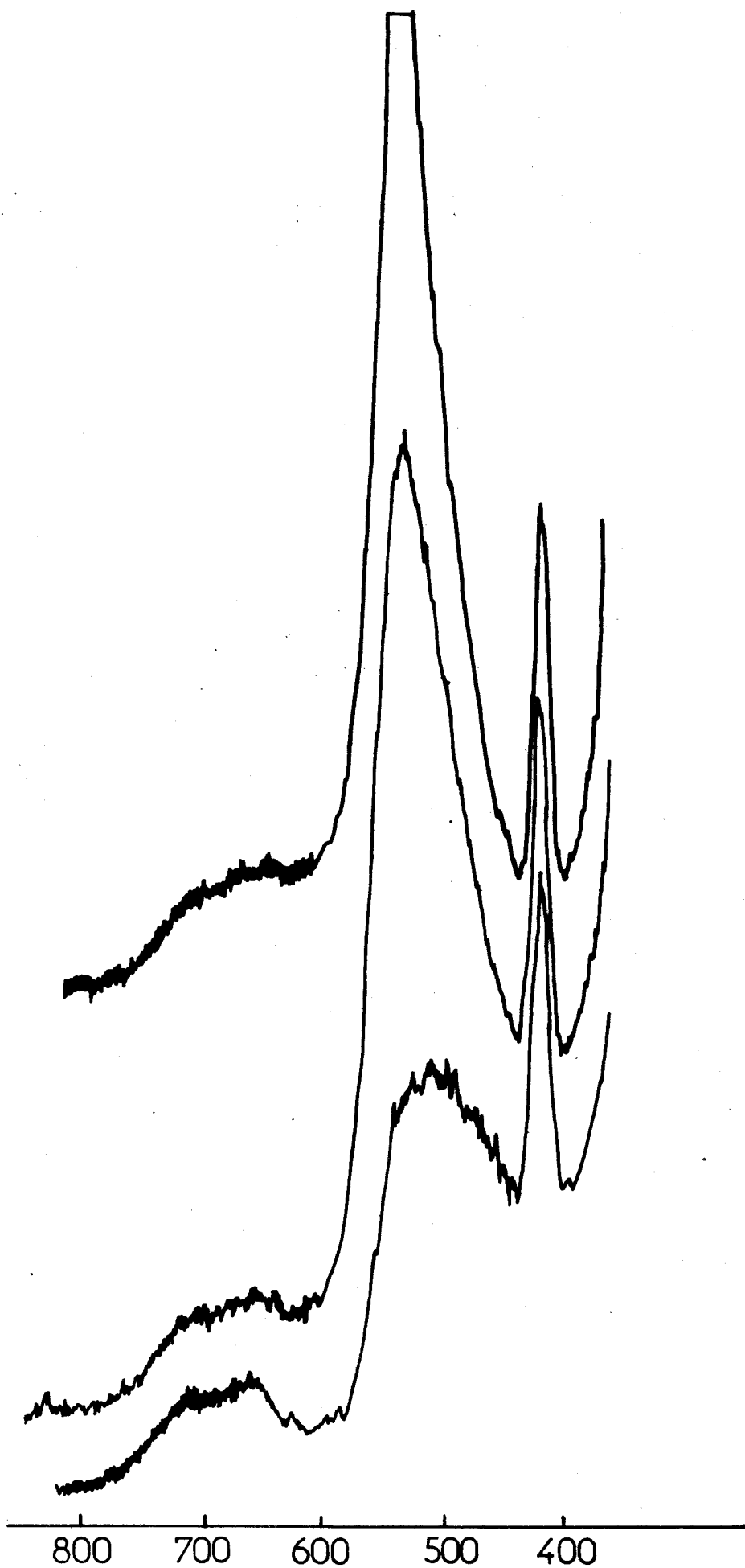


fig.17 Spectres des mélanges
contenant une forte proportion de NOCl

Les intensités des raies caractéristiques de NOCl augmentent avec la proportion de NOCl dès que le mélange ne présente plus qu'une seule couche. Celle-ci est donc alors constituée du composé NO^+ ($n \text{ NOCl}$) BCl_4^- avec $n > 1$.

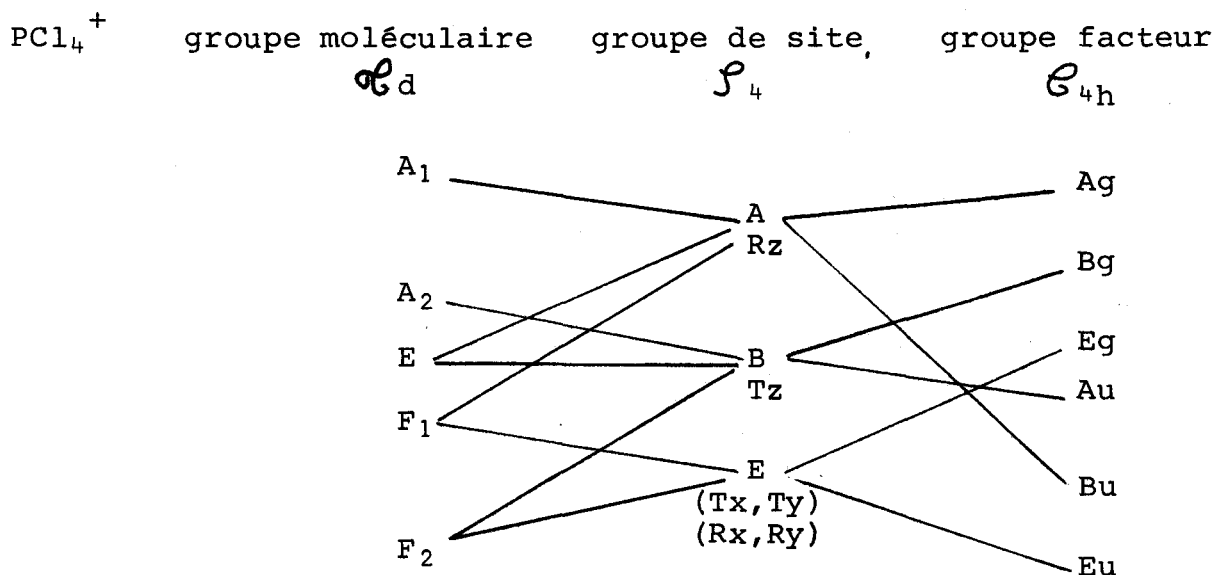
En conclusion l'étude du composé NOBCl_4 à l'état fondu nous a permis de rejeter définitivement l'hypothèse d'un composé d'addition du type $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{O} \rightarrow \text{BCl}_3$ proposé par Olah et Tolgyesi et de montrer que les spectres enregistrés ne pouvaient s'expliquer que par une solvation de l'ion NO^+ par NOCl.

II.3. Spectre Raman des halogénures mixtes de bore et de phosphore.

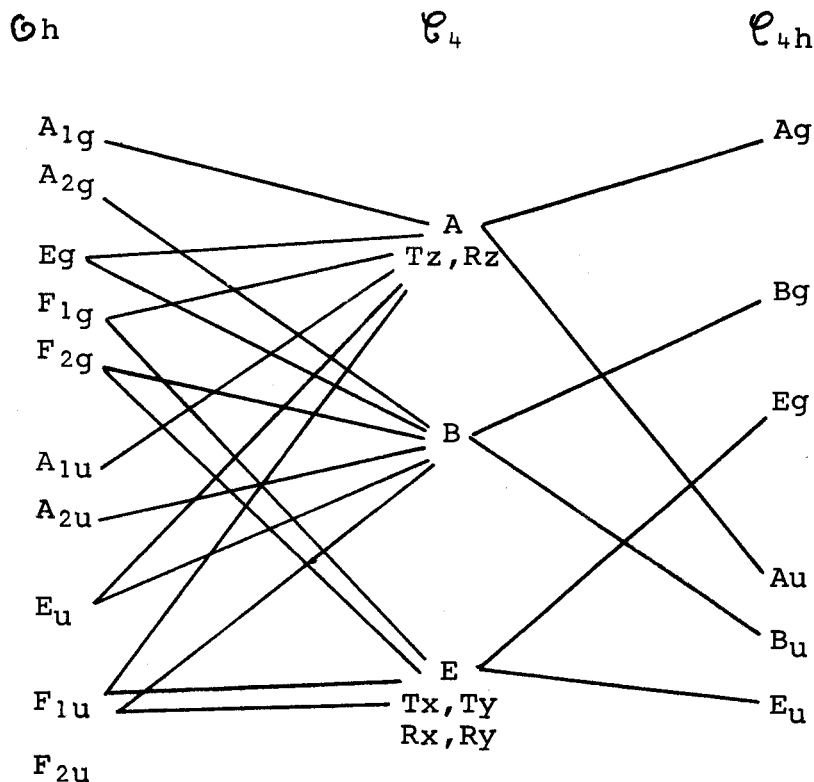
L'étude spectroscopique du composé d'addition $\text{PCl}_5 \text{BCl}_3$ a montré qu'il était formé des ions $\text{PCl}_4^+ \text{BCl}_4^-$ (25) structure suggérée en 1953 par une étude conductimétrique (26) ; par contre le composé $\text{PBr}_5 \text{BBr}_3$ signalé pour la première fois dans la littérature en 1893 par J. TARBLE n'a fait l'objet d'aucune étude structurale. Il nous a donc paru intéressant, parallèlement à l'étude de $\text{PBr}_5 \text{BBr}_3$ de reprendre celle de $\text{PCl}_5 \text{BCl}_3$ afin de la compléter et de comparer les résultats avec ceux obtenus pour le composé bromé.

A - Spectre Raman du pentachlorure de phosphore.

Le pentachlorure de phosphore cristallise dans le groupe d'espace P_4/n (\mathcal{C}_{4h}^3) avec deux molécules par maille. Les ions PCl_4^+ et PCl_6^- occupent respectivement les sites \mathcal{S}_4 et \mathcal{C}_4 (27). Le dénombrement des modes normaux par analyse du groupe facteur selon la méthode du site de Halford est résumé dans les tableaux ci-dessous.



PCl_6^- groupe moléculaire groupe de site groupe facteur



Modes internes

PCl_4^+

- $1A_1 \longrightarrow \text{Ag} + \text{Bu}$
- $1E \longrightarrow \text{Ag} + \text{Bu} + \text{Bg} + \text{Au}$
- $2F_2 \longrightarrow 2\text{Bg} + 2\text{Au} + 2\text{Eg} + 2\text{Eu}$

PCl_6^-

- $A_{1g} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Au}$
- $E_g \longrightarrow \text{Ag} + \text{Au} + \text{Bg} + \text{Bu}$
- $F_{2g} \longrightarrow \text{Bg} + \text{Bu} + \text{Eg} + \text{Eu}$

Modes de vibration internes visibles en Raman

- $\text{PCl}_4^+ : 2\text{Ag} + 3\text{Bg} + 2\text{Eg}$
- $\text{PCl}_6^- : 2\text{Ag} + 2\text{Bg} + \text{Eg}$

Modes externes

Translations

PCl_4^+

- $T_z \longrightarrow \text{Bg} + \text{Au}$
- $T_x, T_y \longrightarrow \text{Eg} + \text{Eu}$

PCl_6^-

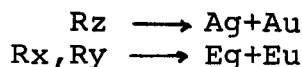
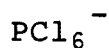
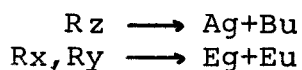
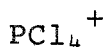
- $T_z \longrightarrow \text{Ag} + \text{Au}$
- $T_x, T_y \longrightarrow \text{Eg} + \text{Eu}$

Modes de translation visibles en Raman

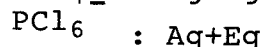
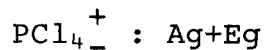
- $\text{PCl}_4^+ : \text{Bg} + \text{Eg}$
- $\text{PCl}_6^- : \text{Ag} + \text{Eg}$



Librations



Modes de libration visibles en Raman



Donc 4 modes externes visibles en Raman pour PCl_4^+ et 4 pour PCl_6^- .

Au total, le nombre de modes attendus en diffusion Raman pour $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$ est donc de 20 :

12 modes internes : 4 Ag + 5 Bg + 3 Eg

8 modes externes : 3 Ag + 1 Bg + 4 Eg

Livingston et Ozin (28) ont enregistré le spectre Raman d'un monocristal de PCl_5 : Ils ont fait l'attribution complète des modes de vibrations internes des ions $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$:

$\bar{\Delta\nu}$	symétrie	attribution
179 182	} Ag+Bg	δ_d PCl_4^+
240 243	} Bg+Eg	δ_s PCl_6^-
252 255	} Bg+Eg	δ_d PCl_4^+
264 273	Bg Ag	ν_s PCl_6^-
354	Ag	ν_s PCl_6^-
460	Ag	ν_s PCl_4^+
642	Bg+Eg	ν_d PCl_4^+

Mais ils n'ont pu observer les modes de vibration de réseau, leur double monochromateur présentant un taux de lumière diffusée parasite trop important pour l'enregistrement des raies de basses fréquences. Nous avons enregistré le spectre Raman d'une poudre cristalline de PCl_5 avec un triple monochromateur (fig.18). Nous n'observons que 6 modes internes sur les 8 modes attendus : 21, 30, 44, 53, 54, 82 cm^{-1} .

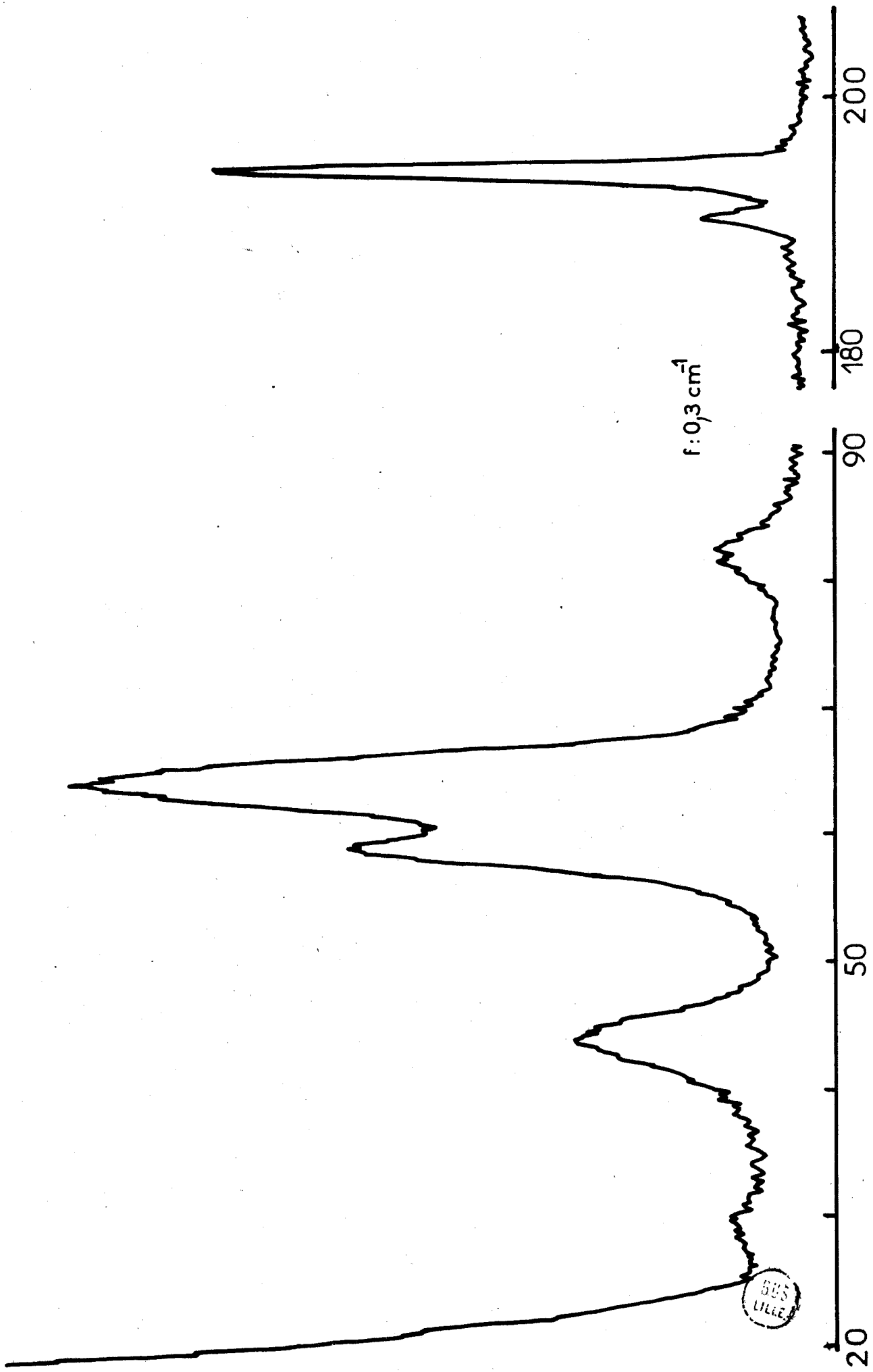
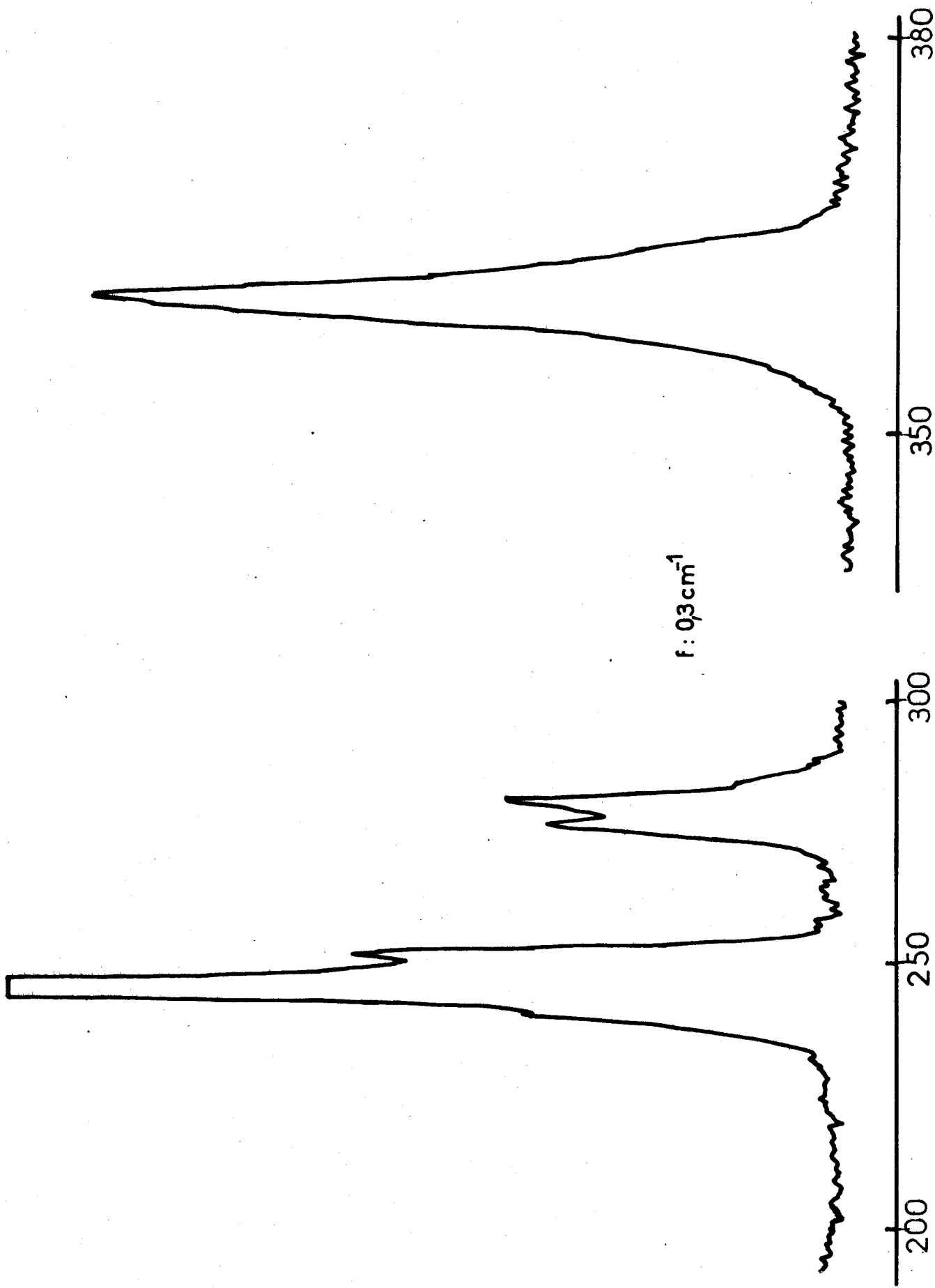


fig. 18-a PCl₅ état solide



BUS
LILLE

fig.18-b PCl_5 état solide

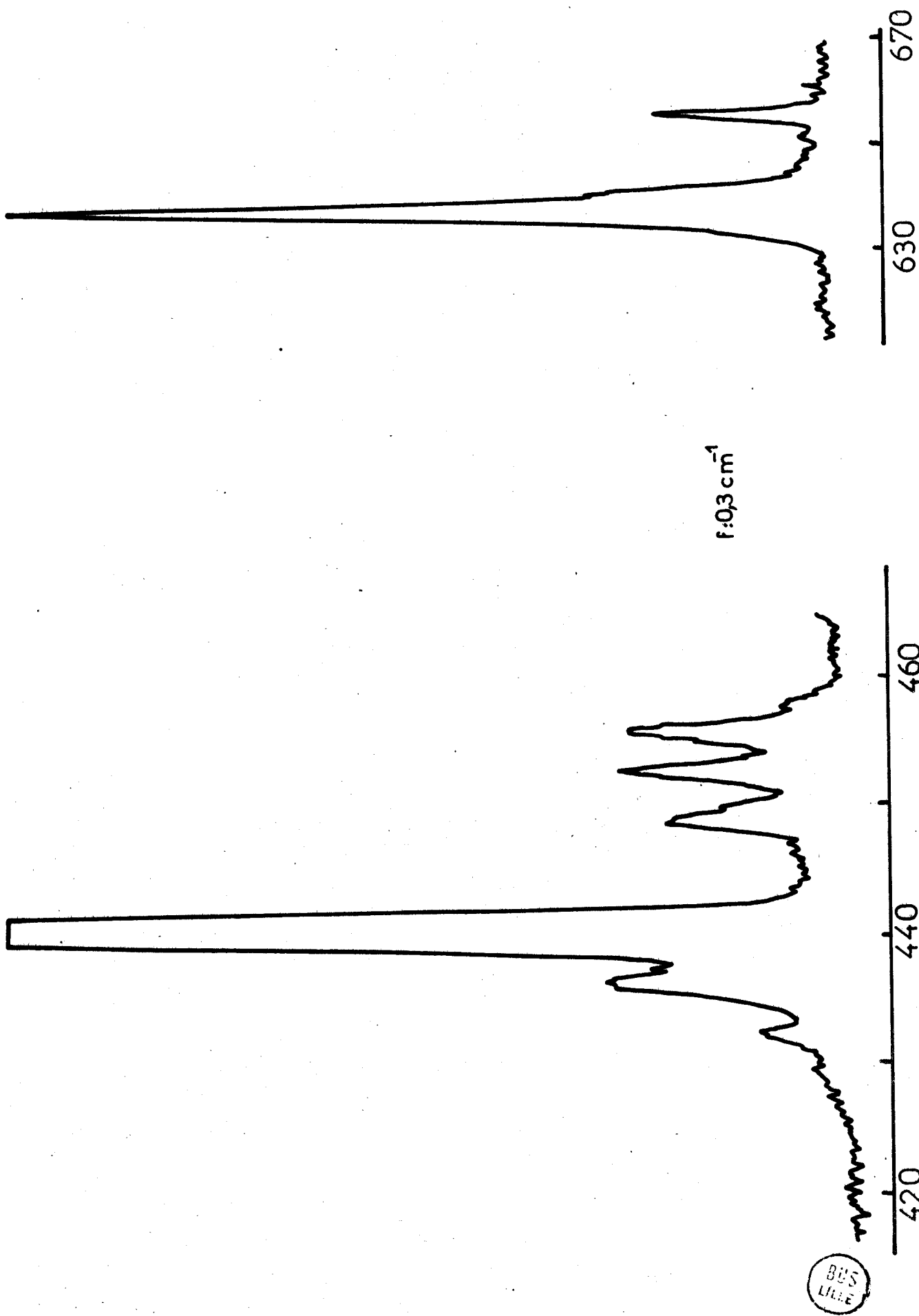


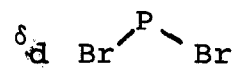
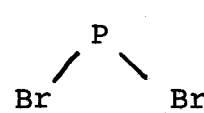
fig. 18-c PCl_5 état solide

Nous pensons synthétiser un monocristal pour faciliter l'attribution de ces modes, toujours délicate à partir d'une poudre cristalline.

B - Spectre Raman de pentabromure de phosphore (fig.19)

PBr_5 cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pbcm (\mathcal{D}_{2h}^{11}) (29) avec quatre motifs dans la maille. L'interprétation complète de son spectre Raman a été faite au laboratoire (30). Les ions PBr_4^+ occupent des sites \mathcal{C}_s ; les quatre atomes de phosphore, deux atomes de brome de chaque PBr_4^+ et les quatre ions Br^- sont en position 4d. Les huit autres atomes de brome sont dans des sites \mathcal{C}_1 .

Tableau PBr_5

$\bar{\Delta\nu}$	Symétrie	Attribution
27	$\text{Ag} + \text{B}_{1g}$	libration PBr_4^+
41	$\text{Ag} + \text{B}_{1g}$	translation PBr_4^+
44	$\text{Ag} + \text{B}_{1g}$	
49	$\text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}$	translation PBr_4^+
60	$\text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}$	libration PBr_4^+
72	$\text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}$	} δ_d 
74	$\text{Ag} + \text{B}$	
85	$\text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}$	libration PBr_4^+
139	$\text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}$	} δ_d 
141	$\text{Ag} + \text{B}_{1g}$	
145	$\text{Ag} + \text{B}_{1g}$	
223	B_{1g}	ν_s P - Br
229	Ag	
470	Ag	} ν_d P - Br
472	B_{1g}	
475,5	$\text{B}_{2g} + \text{B}_{3g}$	
482	B_{1g}	
484	Ag	

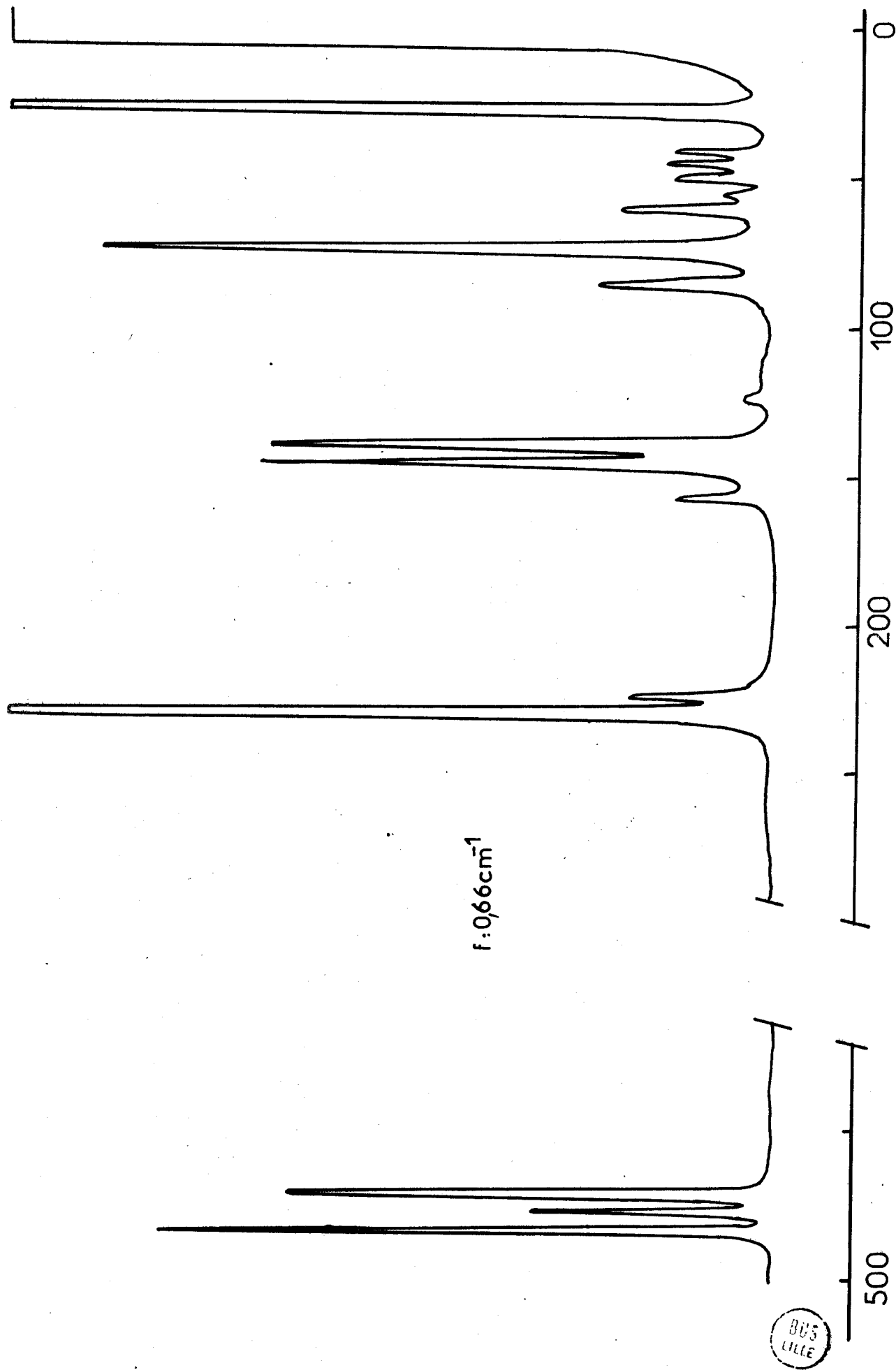


fig.19 PBr₅ état solide

C - Spectre Raman du composé d'addition $\text{PCl}_5 \cdot \text{BCl}_3$.

L'étude spectroscopique (Raman et Infra-Rouge) de ce composé a déjà été faite par Gerding et Duinker en 1966, mais les conditions d'obtention des spectres Raman (lampe à mercure, température ambiante) ne conduisaient qu'à une résolution moyenne et ne permettait pas d'enregistrer les raies de basses fréquences. Il nous a donc paru intéressant de reprendre cette étude avec une source plus intense (laser Argon ionisé donnant une puissance utile à l'échantillon de 600 mW) et un spectromètre plus performant, permettant une meilleure résolution.

L'enregistrement des spectres Raman de ce composé a été effectué sur la poudre cristalline à température ambiante et à 77°K (fig.20 et tableau ci-dessous)

Par analogie avec le spectre de PCl_5 ($\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$), nous attribuons le doublet $172 - 181 \text{ cm}^{-1}$, le triplet $245 - 247 - 254 \text{ cm}^{-1}$ respectivement aux modes ν_2 et ν_4 de l'ion PCl_4^+ . De même, compte tenu de nos résultats précédents, nous faisons correspondre les bandes 192 cm^{-1} et 275 cm^{-1} aux modes ν_2 et ν_4 de l'ion BCl_4^- .

Nos résultats	Gerding	Attribution
174		
212	174	$\nu_2 \text{ BCl}_4^-$
192	212	$\nu_2 \text{ PCl}_4^+$
	232	
247	249	$\nu_4 \text{ PCl}_4^+$
275		$\nu_4 \text{ BCl}_4^-$
406	402-404	$\nu_1 \text{ BCl}_4^-$
453	457	$\nu_1 \text{ PCl}_4^+$
	491	
	551	
	607	
646	657	$\nu_3 \text{ PCl}_4^+$
707	707	$\nu_3 \text{ BCl}_4^-$

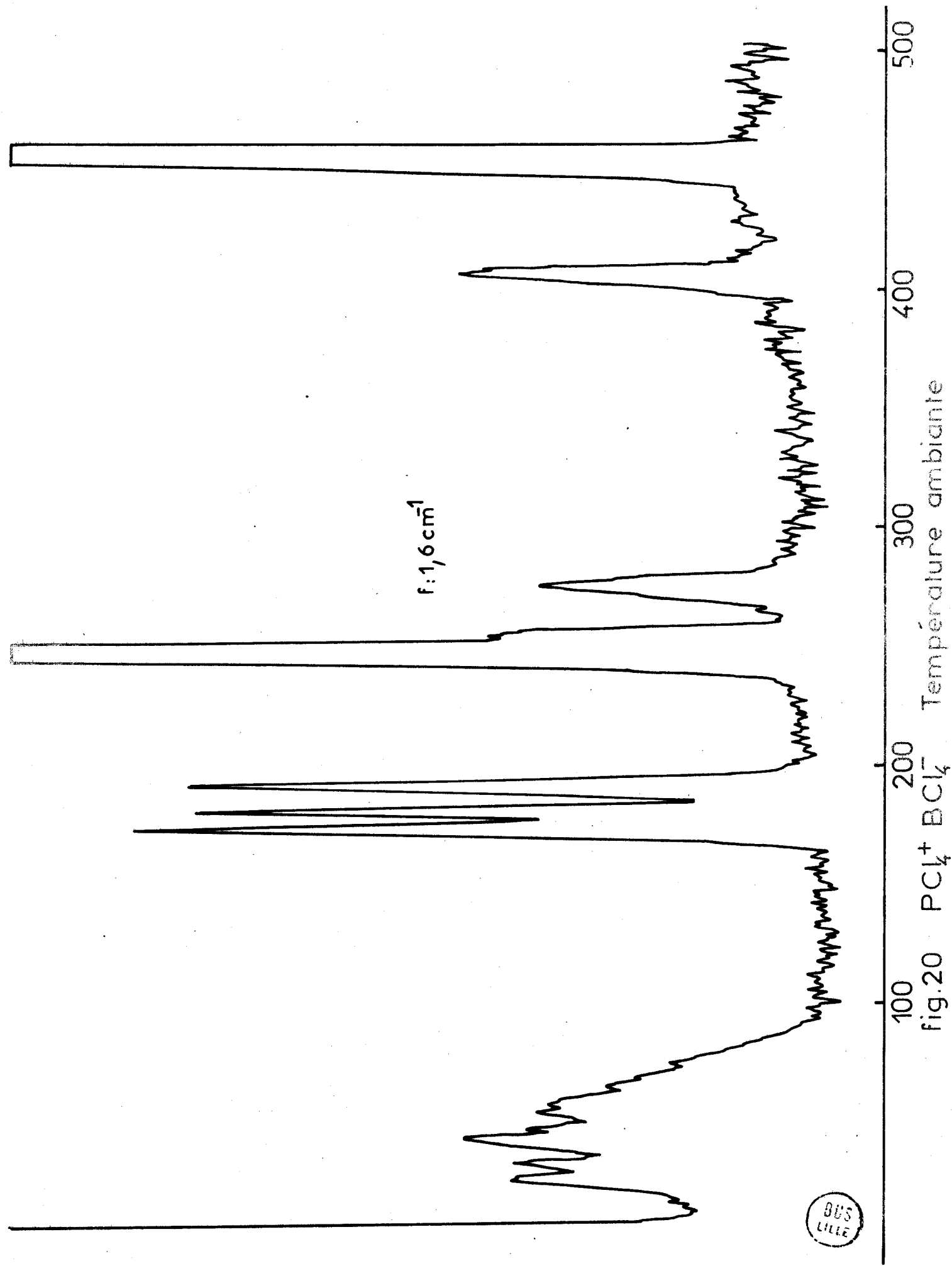


fig.20

L'affinement important des raies à basse température permet l'observation de la structure fine des raies (fig.21). Les différentes composantes sont ici dues également à la présence simultanée d'un effet de site et d'un effet isotopique. Afin de pouvoir distinguer ces deux effets, nous avons calculé par la méthode de Decius et Wilson, comme pour l'ion BCl_4^- , les écarts isotopiques (chlore 35-37) pour les 4 modes fondamentaux de chacun des ions. Le tableau ci-dessous résume les écarts observés entre les composantes des différents modes et les écarts calculés entre les composantes isotopiques extrêmes.

PCl_4^+	^{35}Cl	^{37}Cl	$\Delta\bar{\nu}_{\text{cal.}}$	$\Delta\bar{\nu}_{\text{exp}}$
ν_1	461,36	449,15	12,21 \approx 12	9
ν_2	174,8	170,05	4,8 \approx 5	7
ν_3	652,79	655,19	2,4 \approx 2,5	36
ν_4	252,46	243,39	9,07 \approx 9	9

BCl_4^-	^{35}Cl	^{37}Cl	$\Delta\bar{\nu}_{\text{cal.}}$	$\Delta\bar{\nu}_{\text{exp}}$
$\bar{\nu}_1$	407,3	396,5	10,8 \approx 11	8
$\bar{\nu}_2$	194,25	189,07	5,18 \approx 5	/
$\bar{\nu}_3$	693,08	687,67	5,41 \approx 5,5	79
$\bar{\nu}_4$	274,83	267,67	7,16 \approx 7	7,5

La vibration d'espèce ν_1 de chacun des ions libres éclate en 4 composantes : 399 - 402 - 405 - 407 pour l'ion BCl_4^- et 447 - 450 - 453 - 456 pour l'ion PCl_4^+ . L'écart entre les composantes extrêmes est conforme aux valeurs calculées : les éclatements des vibrations ν_1 des ions BCl_4^- et PCl_4^+ est uniquement dus à l'effet isotopique. (Pour l'ion PCl_4^+ , le rapport des intensités est identique à la valeur théorique).

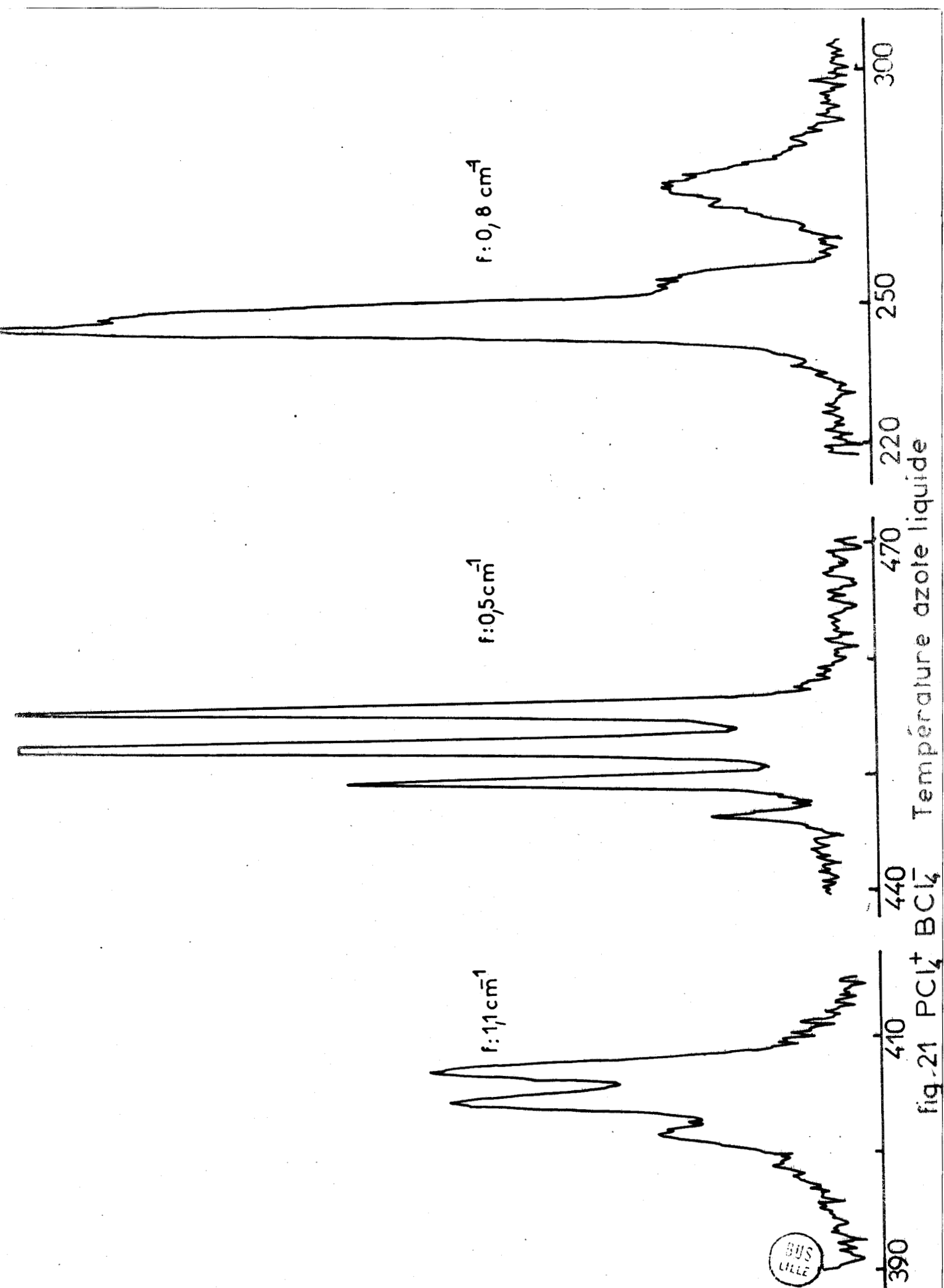


fig.21 PCI_2^+ BCl_2^- Température azote liquide

La vibration d'espèce E dans l'ion libre PCl_4^+ se dédouble. La raie correspondante pour l'ion BCl_4^- reste unique.

Les raies à 245 et 275 cm^{-1} (vibration de type F des ions PCl_4^+ et BCl_4^-) présentent chacune deux épaulements, mais elles ont des profils différents ; l'écart observé entre les différentes composantes est :

- pour la raie correspondant à l'ion BCl_4^- respectivement de 3,7 et 3,8 cm^{-1} , l'écart attendu entre deux composantes isotopiques voisines étant de 1,8 cm^{-1} . Ces épaulements sont donc dus à l'effet du champ cristallin.

- pour la raie correspondant à l'ion PCl_4^+ : 2 cm^{-1} et 7 cm^{-1} . L'écart isotopique attendu entre 2 composantes voisines étant de 2,25 cm^{-1} , l'éclatement résulte dans ce cas de la superposition des deux effets : effet isotopique et champ cristallin.

La vibration de type ν_3 de l'ion PCl_4^+ (de type F_2 dans "l'ion libre") éclate en 6 composantes 634 - 644 - 647 - 653 - 660 - 670. L'écart total entre les composantes extrêmes isotopiques étant de 2,4 cm^{-1} montre que cet éclatement est uniquement dû à l'effet du champ cristallin. (Détriplement du mode F_2 par effet de site, et dédoublement de chacune de ces composantes par effet de couplage dynamique).

Il en est de même pour les différentes composantes de la bande ν_3 attribuables à l'ion BCl_4^- : 670 - 704 - 722 - 749 cm^{-1} qui proviennent d'un éclatement par effet de site et de couplage. Deux de ces composantes ne sont pas visibles.

Nous observons 5 raies de basses fréquences : 26 - 32,5 - 44 - 49 - 64,5 cm^{-1} qui correspondent à des modes de vibrations de réseau. Nous nous proposons d'attribuer ces nombres d'onde lorsque nous aurons atteint la structure $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$. En effet, la seule étude cristallographique relative à ce composé effectuée par Petro et Shore (8) ne permet pas de déterminer le groupe d'espace. Néanmoins, compte tenu du couplage dynamique existant sur la vibration ν_3 , nous pouvons avancer l'hypothèse d'un composé à 2_n motifs par maille.

D - Spectre Raman du composé d'addition $\text{PBr}_5 \text{BBr}_3$.

Nous avons enregistré les spectres Raman des composés obtenus pour plusieurs valeurs du rapport x : nombre de moles de PBr_5 / nombre de moles de BBr_3 (fig. 22, tableau A).

1 - Mélange équimoléculaire : x = 1.

(Spectre a)

L'analyse des spectres résultant de l'action de BBr_3 sur PBr_5 en proportion équimoléculaire met en évidence la formation des ions BBr_4^- et PBr_4^+ selon la réaction $\text{PBr}_5 + \text{BBr}_3 \rightarrow \text{PBr}_4^+ \text{BBr}_4^-$. En effet dans ces spectres, nous observons :

- trois des raies caractéristiques de l'ion BBr_4^- (10 : 135 - 194 - 233 cm^{-1}) ; la dernière correspondant à l'élongation dissymétrique, toujours faible pour les édifices tétraédriques du type AX_4 , est ici non observée.
- la totalité des raies attribuables à l'ion PBr_4^+ (30) mais elles ne correspondent ni en intensité, ni en fréquence à celle de ce même ion dans le composé PBr_5 ; cependant, elles sont très voisines de celles de l'ion PBr_4^+ dans le composé $\text{PBr}_4^+ \text{TaBr}_6^-$ (31) : 102, 148, 250, 495-499 : (tableau B).

Nous concluons donc que la totalité des ions Br^- du composé PBr_5 réagit avec BBr_3 et la maille est alors constituée seulement des ions PBr_4^+ et BBr_4^- .

2 - Mélanges contenant un grand excès de BBr_3 x < 1.

(Spectre b)

Les spectres de la phase solide de ces mélanges montrent que la totalité du PBr_5 a été consommée pour former des ions PBr_4^+ . Ils comportent toutes les raies de l'ion PBr_4^+ et les trois raies les plus intenses de l'ion BBr_4^- . On observe aussi avec une forte intensité la raie correspondant à la vibration de valence totalement symétrique du tribromure de bore. Nous sommes donc en présence du composé 1/1 imprégné du tribromure de bore excédentaire.

3 - Mélanges contenant un excès de PBr_5 (x > 1).

(Spectres c et d)

Les spectres de ces mélanges sont plus délicats à interpréter. Au fur et à mesure de l'appauvrissement en BBr_3 , nous observons :

- a) une diminution de l'intensité des raies attribuables à l'ion BBr_4^- .

$f: 1,5\text{cm}^{-1}$

(a) $\frac{\text{PBr}_5}{\text{BBr}_3} \sim 1$

(b) $\frac{\text{PBr}_5}{\text{BBr}_3} \ll 1$

(c) $\frac{\text{PBr}_5}{\text{BBr}_3} > 1$

(d) $\frac{\text{PBr}_5}{\text{BBr}_3} \gg 1$



0 100 200 300 400 500

fig. 22

TABLEAU A

$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Attribution	Diagram
28	mode externe	
102	$\nu_2(\text{E}) \text{PBr}_4^+$ δ_d	
114	mode externe	
135	$\nu_2(\text{E}) \text{BBr}_4^-$ δ_d	
148	$\nu_4(\text{F}_2) \text{PBr}_4^+$ δ_d	
166	mode externe	
194	$\nu_4(\text{F}_2) \text{BBr}_4^-$ δ_d	
233	$\nu_1(\text{A}_1) \text{BBr}_4^-$ ν_s B-Br (*)	
250	$\nu_1(\text{A}_1) \text{PBr}_4^+$ ν_s P-Br	
279	$\nu_1(\text{A}_1) \text{BBr}_3$ ν_s B-Br (spectre (b))	
495	$\nu_3(\text{F}_2) \text{PBr}_4^+$ ν_d P-Br	
499		

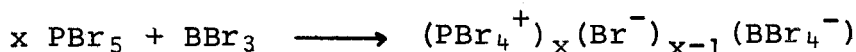
* raies dont l'intensité décroît avec la proportion de BBr_3

TABLEAU B

PBr_4^+ dans $\text{PBr}_4^+, \text{Br}^-$	PBr_4^+ dans $\text{PBr}_4^+, \text{TaBr}_6^-$	PBr_4^+ dans $\text{PBr}_4^+, \text{BBr}_4^-$
cm^{-1} intense	cm^{-1} intense	cm^{-1} intense
$\left. \begin{matrix} 72 \\ 74 \end{matrix} \right\} \nu_2$	$116 \nu_2$	$102 \nu_2$
	5	2,5
$\left. \begin{matrix} 139 \\ 141 \\ 145 \end{matrix} \right\} \nu_4$	$148 \nu_4$	$148 \nu_4$
7	10	10
1		
7		
$229 \nu_1$	$254 \nu_1$	$250 \nu_1$
très intense	intense	intense
$\left. \begin{matrix} 475 \\ 482 \\ 484 \end{matrix} \right\} \nu_3$	$\left. \begin{matrix} 496 \\ 503 \end{matrix} \right\} \nu_3$	$\left. \begin{matrix} 495 \\ 499 \end{matrix} \right\} \nu_3$
3	1,5	2,7
0,5	0,5	2,3
8		

- b) modification du spectre de basses fréquences et de la structure fine de certaines raies de l'ion PBr_4^+ ,
- c) l'absence, malgré la faible proportion de BBr_3 de pentabromure de phosphore n'ayant pas réagi et que l'on aurait aisément caractérisé par la vibration ν_1 très intense de l'ion PBr_4^+ à 229 cm^{-1} .

Tous ces résultats conduisent à envisager l'hypothèse suivante : une partie des ions Br^- du composé PBr_5 réagit avec BBr_3 pour donner des ions BBr_4^- selon la réaction



La modification du spectre de basses fréquences et l'éclatement des modes primitivement dégénérés de l'ion PBr_4^+ sont en faveur de cette hypothèse. Malheureusement, l'intensité trop faible des raies correspondant à l'ion BBr_4^- ne permet pas de déterminer dans quelles limites du rapport $\text{PBr}_5/\text{BBr}_3$, cette hypothèse reste valable.

L'analyse des spectres du composé résultant de l'action de BBr_3 sur PBr_5 en proportion équimolaire confirme la formation d'un composé 1/1 ionique $\text{PBr}_4^+ \text{BBr}_4^-$. Ce même composé est présent en même temps que BBr_3 pour les mélanges où BBr_3 est en excès. Par contre, dans le cas d'un excès de PBr_5 , nous observons la formation d'une série de composés intermédiaires.

L'étude spectroscopique nous a permis de mettre en évidence des comportements différents pour l'action de BCl_3 sur PCl_5 et pour celle de BBr_3 sur PBr_5 . Dans le premier cas, il se forme un composé défini 1/1 $\text{PCl}_4^+ \text{BCl}_4^-$ à l'exclusion de tout composé intermédiaire ; dans le second, il y a formation d'un composé défini 1/1 $\text{PBr}_4^+ \text{BBr}_4^-$ seulement pour des mélanges où le nombre de moles $\text{PBr}_5/\text{nombre moles } \text{BBr}_3 < 1$, et d'une série d'intermédiaires pour les mélanges où ce rapport est supérieur à 1.

C O N C L U S I O N

Dans cette étude des divers tétrahalogénoborates nous avons utilisé la spectrométrie Raman en tant que méthode physique d'analyse. Elle permet de mener à bien, non seulement l'étude structurale des différents composés qu'ils soient à l'état solide ou liquide mais aussi, dans certains cas (NOBCl_4) de déterminer la composition des différentes phases en équilibre. Enfin, elle s'est avérée une méthode commode d'étude pour nos composés hygroscopiques.

Ce travail nous a permis de proposer une nouvelle méthode de préparation du tétrachloroborate de potassium, préparation calquée sur celle des tétrachloroaluminates alcalins ; celle-ci s'avère beaucoup plus simple à mettre en oeuvre que celle précédemment décrite. Par la même méthode, nous avons préparé les sels de sodium et lithium jusqu'alors inconnus. Les autres tétrachloroborates et tétrabromoborates ont été synthétisés par action directe des constituants. L'existence de $\text{NO}^+ \text{BCl}_4^-$ solide a pu être prouvée grâce à l'enregistrement de son spectre à basse température ; l'étude séparée des deux phases liquides, qui apparaissent lors de sa fusion, nous a permis de lever l'incertitude quant à la formation d'un tétrachloroborate de nitrosyle à l'état liquide.

Nous avons pu montrer que l'action de PX_5 sur BX_3 conduit à un seul composé pour $X = \text{Cl}$: $\text{PCl}_4^+ \text{BCl}_4^-$ alors que pour $X = \text{Br}$, on obtient une série de tétrabromoborates lorsque le rapport $\text{PBr}_5/\text{BBr}_3$ égale ou dépasse l'unité.

Ces travaux nous permettent d'envisager maintenant plusieurs directions de recherche qui semblent intéressantes : les tétrabromoborates alcalins $\text{BBr}_4^- \text{M}^+$, les composés mixtes déjà signalés dans la littérature $\text{BCl}_n \text{Br}_{4-n} \text{M}^+$, les tétrachloro et tétrabromoborates autre qu'alcalins n'ayant jamais été signalés.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - E.L. MUERTTERTIES
J. Am. Chem. Soc. 79, 6563 (1957)
- 2 - W. KYNASTON, B.E. LARCOMBE, H.S. TURNER
J. Chem. Soc. 1172 (1960)
- 3 - A. SHATENSTEIN et M. VIKTOROV
Acta Physicochim. U.R.S.S. 7, 883 (1937)
- 4 - GEUTHER
J. Prakt. Chem. 8, 357 (1873)
- 5 - J.R. PARTINGTON et A.L. WHYNES
J. Chem. Soc. 3135 (1949)
- 6 - J. TERRIBLE
Compt Rend. 116, 1521 (1893)
- 7 - W.L. GROENVELD et A.P. ZUUR
Rec. Trav. Chim. 72, 617 (1953)
- 8 - V.P. PETRO et S.G. SHORE
J. Chem. Soc. 336 (1964)
- 9 - R.R. HOLMES
J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 179 (1960)
- 10 - J.A. CREIGHTON
Journal of Chem. Soc. 6589 (1965)
- 11 - W. KYNASTON, B.E. LARCOMBE, H.S. TURNER
Journal of Chem. Soc. 1772 (1960)
- 12 - M. KRAUZMAN
Light Scattering spectra of solids Springer-Verlag (1969)
- 13 - A.B. BURG et E.R. BIRNBAUM
J. Inorg Nuclear Chem. 7, 146 (1958)
- 14 - B. KREBS, A. MULLER, A. FADINI
J. of Molecular Spectroscopy 24,2 (1967)
- 15 - G.A. OLAH et W.S. TOLGYESI
J. of organic chemistry 26, 2319 (1961)
- 16 - LANDAN et FLETCHER
J. Mol. Spect. 4, 276 (1960)

- 17 - Mme DURIEUX
Thèse Lille (1969)
- 18 - ANDERSON, LASSETTE, YOST
J. Chem. Phys. 4, 703 (1936)
- 19 - M. ATOJI et W.N. LIPSCOMB
J. Chem. Phys. 27, 195 (1957)
- 20 - C. SPENSER et W.N. LIPSCOMB
J. Chem. Phys. 28, 355 (1958)
- 21 - R. CLARK et P. MITCHELL
J. Chem. Phys. 36, 2226 (1972)
- 22 - ADAMS et NEWTON
Tables for factor group and point group analysis. Beckman.
- 23 - P. BARBIER, G. MAIRESSE, F. WALLART, J.P. WIGNACOURT
C.R. Acad. Sc. Paris C 275, 475 (1972)
C.R. Acad. Sc. Paris C 277, 841 (1973)
- 24 - Fondements théoriques des recherches sur les actions intermolé-
culaires (1965).
- 25 - H. GERDING et J.C. DUINKER
Rev. Chem. Min. 3, 815 (1966)
- 26 - W.L. GRONEVELD et A.P. ZUUR
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 72, 1953 (1953)
- 27 - D. CLARK, H.M. POWELL, A.F. WELLS
J. Chem. Soc. 642 (1942)
- 28 - K. LIVINGSTON et G.A. OZIN
J. Chem. Soc. (A) 2840 (1969)
- 29 - M. VAN DRIEL et MAC GILLAVRY
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 62, 167 (1943)
M. VAN DRIEL Thèse Amsterdam (1943)
- 30 - P. DHAMELINCOURT
Thèse Lille (1971)
- 31 - M. DELHAVE, P. DHAMELINCOURT, J.C. MERLIN
C.R. Acad. Sc. PARIS (C) 272, 370 (1971)

