

50376
1976
30
N° d'ordre : 580

50376
1976
30

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)

par

Annick RUBBENS

SYNTHESE ET CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DU CHLOROALUMINATE D'AMMONIUM



Soutenu le 19 Mars 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. DELHAYE

Président

F. WALLART

Rapporteur

J. HEUBEL

J. CORSET

} Membres

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

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

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

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

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

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

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

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

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

Ce travail a été réalisé au laboratoire propre du C.N.R.S. Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman sous la direction de Monsieur le Professeur DELHAYE. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Que Monsieur le Professeur HEUBEL veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce mémoire.

Mes remerciements vont à Monsieur CORSET, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour avoir bien voulu se joindre au jury.

Monsieur WALLART, Docteur ès Sciences, m'a accueillie au sein de son équipe, je lui assure toute ma reconnaissance pour l'expérience et les précieux conseils dont il m'a fait bénéficier dans l'élaboration et la réalisation de ce travail.

Toute ma reconnaissance est acquise à Messieurs BARBIER, MAIRESSE et WIGNACOURT pour leur étroite et sympathique collaboration.

Il m'est agréable de remercier Madame LIMAGE et Messieurs FORGERIT et LEROY pour l'aide apportée à l'enregistrement des spectres Infrarouge et Raman à très basse température.

Je remercie enfin tous les chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur esprit d'entraide et d'amitié, et notamment Madame DESCAMPS qui a mené avec soin l'impression de ce mémoire.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : SYNTHÈSE DE NH_4AlCl_4	3
I - Purification du trichlorure d'aluminium....	4
II- Synthèse du chloroaluminate d'ammonium.....	5
III- Extension à la synthèse du chloroalumi- nate d'ammonium deutérié.....	7
IV- Purification par zone fondue.....	7
V - Obtention de monocristaux.....	9
<u>CHAPITRE II</u> : ETUDE STRUCTURALE DE NH_4AlCl_4 UTILISATION CONJOINTE DES RAYONS X ET DE LA SPECTROMETRIE RAMAN.....	11
I - Etude radiocristallographique	
I.1 - Exploitation du cliché du cristal tournant.....	12
I.2 - Exploitation des clichés de Weissenberg.....	13

I.3 - Etude radiocristallographique du chloroaluminate d'ammonium deutérié.....	15
I.4 - Conclusion.....	15
II - Etude par spectrométrie Raman de l'ion $AlCl_4^-$ dans le chloroaluminate d'ammonium.....	16
II.1.a - Spectre de l'ion $AlCl_4^-$	17
II.1.b - Spectre du chloroaluminate d'ammonium à l'état fondu.....	18
II.1.c - Conclusion.....	19
II.2 - Etude par diffusion Raman de l'ion $AlCl_4^-$ à l'état polycristallin.....	19
II.2.a - Hypothèse du groupe d'espace $Pna2_1 (C_{2v}^9)$	20
II.2.b - Hypothèse du groupe d'espace $Pnma (D_{2h}^{16})$	20
II.2.c - Discussion.....	21
II.2.d - Proposition d'une structure.....	23
II.2.e - Conclusion.....	23
<u>CHAPITRE III</u> : ETUDE DE L'ION AMMONIUM DANS LE CRISTAL.....	24
I - Etude par Spectroscopie Moléculaire.....	25
I.1 - Spectres de diffusion Raman de l'ion NH_4^+	26
I.1.a - A l'état isolé.....	26
I.1.b - Dans le chloroaluminate fondu.....	26
I.1.c - Dans le chloroaluminate à l'état cristallin.....	27

I.2 - Spectres d'absorption Infrarouge.....	28
II - Etude par Résonance Magnétique Nucléaire.....	29
II.1 - Du perchlorate d'ammonium.....	29
II.2 - Du chloroaluminate d'ammonium.....	31
III - Etude par diffraction X.....	33
IV - Etude par diffraction neutronique.....	33

CHAPITRE IV : ATTRIBUTION DES RAIES DE VIBRATION DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN ET D'ABSORPTION INFRAROUGE DE NH_4AlCl_4 ET ND_4AlCl_4

I - Conditions expérimentales.....	35
II- Etude des modes de vibration par diffusion Raman du chloroaluminate d'ammonium.....	36
II.1 - Modes internes de vibration.....	36
II.1.a - Anion AlCl_4^-	37
II.1.b - De l'ion NH_4^+	40
II.2 - Modes externes de vibration.....	41
III - Etude des spectres d'absorption infrarouge.....	42
III.1 - Etude de la suspension dans le nujol.....	42
III.2 - Spectre d'absorption dans le fluorolube...	44
III.3 - Discussion.....	45

IV - Etude des spectres de vibration du chloro- aluminate d'ammonium deutérié.....	46
IV.1 - Spectre de diffusion Raman.....	46
IV.2 - Spectre d'absorption Infrarouge.....	48
IV.3 - Conclusion.....	50
<u>CONCLUSION</u>	51
<u>ANNEXE I</u> : APPAREILLAGE UTILISE POUR LA SPECTROMETRIE RAMAN..	53
I - Sources excitatrices.....	53
II - Platine porte-échantillon.....	54
III - Le spectromètre.....	54
<u>ANNEXE II</u> : APPAREILLAGE UTILISE POUR L'ETUDE PAR SPECTRO- METRIE INFRAROUGE.....	56
<u>ANNEXE III</u> :.....	57
I - Etude théorique d'un cristal par résonance ma- gnétique nucléaire.....	57
I.a - Interactions magnétiques dipolaires.....	58
I.b - Méthode de Pake.....	59
I.c - Second moment du spectre de résonance.....	60
I.d - Second moment en fonction de son orienta- tion dans le champ magnétique. Sommes réticulaires.....	61

- INTRODUCTION -

La spectrométrie Raman fut longtemps limitée à la mise en évidence de groupements fonctionnels et à la détermination de structures moléculaires. Son domaine d'applications s'élargit constamment grâce aux perfectionnements apportés aux spectromètres et aux lasers. C'est une technique d'analyse qui est employée de plus en plus couramment dans les laboratoires à l'heure actuelle.

Cette étude a été réalisée avec la collaboration de P. BARBIER, G. MAIRESSE et J.P. WIGNACOURT du laboratoire de Chimie Minérale I dont les travaux de recherches portent essentiellement sur les chloro-métallates du groupe III b, $M I M I I I C l_4$ ($M I$ = alcalins ou pseudo alcalins, $M I I I$ = Al, Ga, In). Nous avons étudié plus spécialement en ce qui nous concerne, le sel d'ammonium et son homologue deutérié. L'ensemble des résultats obtenus est présenté de la façon suivante :

Au chapitre I, nous décrivons la synthèse du chloroaluminate d'ammonium par des techniques faisant appel à un solvant. Nous précisons comment la connaissance de ce solvant nous a permis d'obtenir des cristaux de qualité satisfaisante. Cette technique a été étendue avec succès au chloroaluminate d'ammonium deutérié.

Le chapitre II est consacré à l'étude structurale du composé. Nous y décrivons successivement les résultats des études radiocristallographiques et de diffusion Raman. Nous avons vérifié que le sel d'ammonium deutérié est bien isotype de $N H_4 A l C l_4$.

Le chapitre suivant traite plus particulièrement l'ion ammonium. Nous y avons rassemblé les résultats les plus récents, obtenus à partir de diverses techniques spectroscopiques (diffusion neutronique, diffraction X et R.M.N.) en ce qui concerne le perchlorate d'ammonium, composé isotype de NH_4AlCl_4 . Nous y décrivons les résultats de l'étude par R.M.N et montrons que l'ion NH_4^+ se comporte vraisemblablement de la même façon que dans NH_4ClO_4 .

Le dernier chapitre présente les attributions des raies observées, basées sur les résultats acquis au cours de cette étude et complétées par des données bibliographiques. Le sel deutérié y est également décrit.

En conclusion, nous résumons les principaux résultats acquis au cours de cette étude en insistant sur les difficultés théoriques et expérimentales rencontrées.

-00000-

- CHAPITRE I -

SYNTHESE DE NH_4AlCl_4

La synthèse d'un chloroaluminate la plus classique consiste à fondre le mélange stoechiométrique des chlorures. C'est ainsi qu'ont été préparés les sels de sodium (1), de cobalt (2) etc...

Cette méthode présente plusieurs inconvénients dont les deux principaux sont :

- la nécessité d'opérer à partir de quantités stoechiométriques des réactants, en raison de la solubilité des chlorures alcalins et pseudo alcalins dans le chloroaluminate fondu (3), ce qui rend la préparation de tels mélanges délicate étant donnée l'hygroscopicité du trichlorure d'aluminium ;

- l'obtention en fin de réaction d'un sel plus ou moins grisâtre, qui laisse après hydrolyse un résidu insoluble. Une telle coloration est due à la présence d'impuretés qui risquent d'entraîner l'observation d'un phénomène de fluorescence du composé au cours de l'étude par diffusion Raman.

BARBIER et MAIRESSE (4) ont, pour ces diverses raisons, recherché à préparer les chloroaluminates en présence d'un solvant. Les différents essais réalisés les ont conduits à retenir le chlorure de thionyle et l'anhydride sulfureux. Ces méthodes présentaient

Le double avantage d'être plus souples et très générales puisque s'étendant aux sels alcalins, alcalinoterreux de nitrosyle, etc... D'autres auteurs dont LE CARPENTIER et WEISS (5) ont eu recours à ce mode opératoire.

Nous avons donc, en ce qui nous concerne, retenu ce procédé.

Le chlorure d'ammonium pour analyse est de marque Prolabo. Il est constamment maintenu sur anhydride phosphorique et sous pression réduite. Le trichlorure d'aluminium utilisé est de marque Schuchardt. Les échantillons commerciaux étant généralement colorés en raison de la présence de chlorure ferrique, en même temps que de chlorures organiques, une purification préalable est nécessaire.

I - PURIFICATION DU TRICHLORURE D'ALUMINIUM

La méthode de purification retenue est celle décrite dans le Handbook of preparative inorganic Chemistry (6). Son principe est basé sur la purification du sel sous courant de chlorure d'hydrogène et en présence d'aluminium métallique vers 160°C environ, suivie d'une ou plusieurs sublimations à pression atmosphérique ; le gaz vecteur étant l'azote.

Le réacteur utilisé est représenté sur la figure 1. Il est constitué principalement de deux tubes verticaux reliés par un passage de 20 mm de diamètre. Deux ouvertures permettent d'introduire et de récupérer $AlCl_3$. Les parties A et C sont chauffées de façon homogène au moyen d'une résistance enroulée directement sur les parois du réacteur, ce qui permet d'éviter toute condensation parasite. A et C ne comportent par ailleurs aucun élément rodé sur le passage $AlCl_3$ ce qui élimine tout risque de contamination.

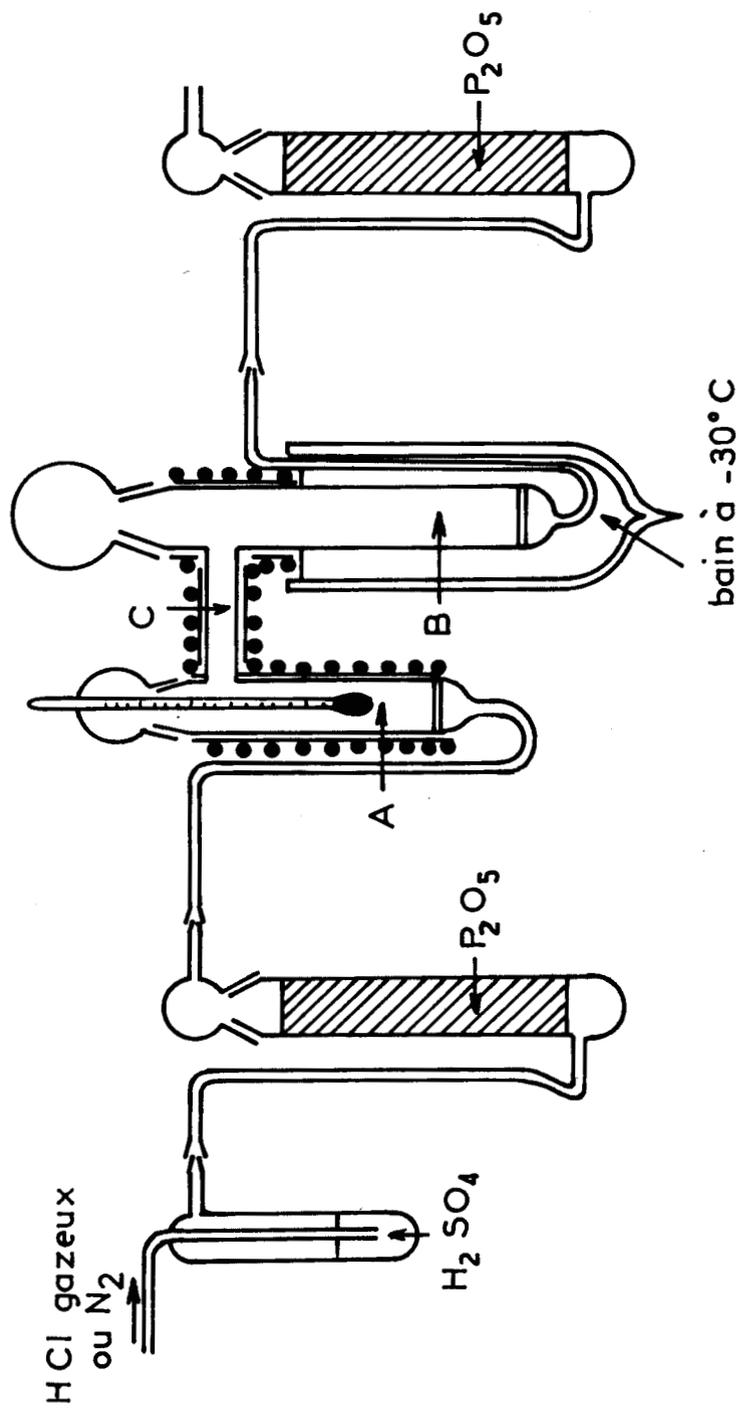


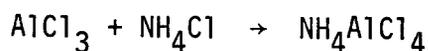
Fig 1 Purification de AlCl₃

Cet appareillage nous donne toute satisfaction et permet de préparer en une seule opération des quantités de l'ordre de 100 g de chlorure d'aluminium pur.

Nous ajoutons au chlorure commercial 1/10 de son poids en poudre d'aluminium à 99,9 %. Nous faisons passer du gaz chlorhydrique sur le mélange homogénéisé et placé en A. L'ensemble A et C est chauffé vers 150°C. Quand le produit est devenu parfaitement blanc, nous arrêtons le courant de HCl ; $AlCl_3$ est alors sublimé sous courant d'azote sec de A en B. Le fait de maintenir B à une température voisine de -30°C permet de recueillir un produit pulvérulent.

II - SYNTHÈSE DU CHLOROALUMINATE D'AMMONIUM

Quel que soit le solvant retenu, la réaction mise en jeu est la suivante :



Les essais de synthèse dans le chlorure de thionyle se sont soldés par un échec. Ceci est vraisemblablement dû à l'insolubilité du tétrachloroaluminate d'ammonium dans ce solvant. Ces observations sont à rapprocher de celles relatives au sel de potassium (4).

Par contre, l'utilisation de l'anhydride sulfureux nous a donné entière satisfaction. La réaction est conduite dans l'appareillage représenté figure 2. Le trichlorure d'aluminium est introduit en boîte sèche dans le ballon (b) ; sa masse est déduite de deux pesées (ensemble vide et ensemble + produit). Nous pesons ensuite la quantité de chlorure d'ammonium correspondante que nous ajoutons toujours à l'abri de l'humidité au trichlorure. Nous relions alors l'ensemble (a) au réfrigérant et nous condensons la quantité de solvant nécessaire. Un agitateur magnétique accélère la dissolution du trichlorure d'aluminium et facilite la réaction chimique.

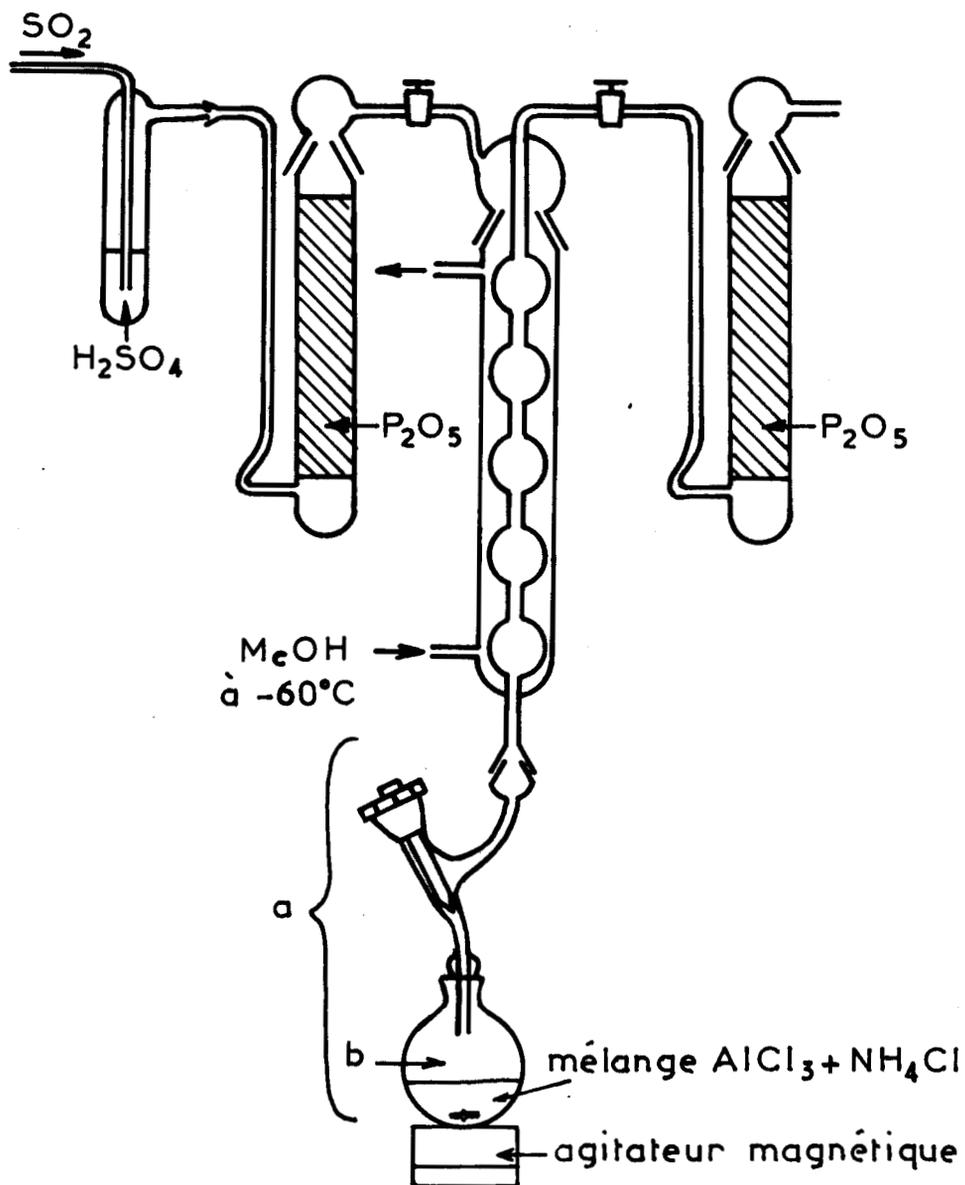


Fig:2 Synthèse de NH₄AlCl₄

Lorsque tout le sel a disparu, nous arrêtons la circulation de méthanol, ce qui permet l'évaporation du solvant. Au cours de la distillation de l'anhydre sulfureux, un solide blanc cristallisé se forme. Celui-ci est broyé en boîte sèche puis soumis à l'analyse.

Les techniques employées pour doser les différents éléments sont les suivantes :

- Aluminium :

L'aluminium est dosé sous forme d'oxinate $Al(C_9H_7NO)_3$ par gravimétrie. La précipitation ayant lieu entre $pH = 4$ et $pH = 10$, nous utilisons un tampon acétique.

- Chlorure :

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

- Ammonium :

L'ammonium est dosé suivant la méthode de KJELDAHL. NH_3 déplacé par de la soude 10 N, est recueilli dans une solution d'acide sulfurique N/10 en excès ; et H_2SO_4 libre est dosé en retour par de la soude titrée.

Les rapports $Cl/Al/NH_4$ obtenus sont très voisins de 4/1/1 et le bilan pondéral est en excellent accord.

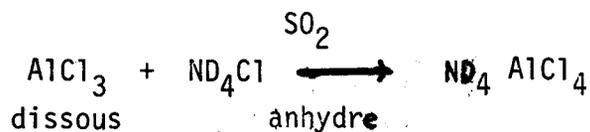
Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Prise initiale en mg	Al x 10 ³		Cl x 10 ³		NH ₄ ⁺ x 10 ³		Cl/Al	Cl/N	Bilan pondéral
	théor.	expér.	théor.	expér.	théor.	expér.			
368,8	4,65	4,69	18,60	18,28	4,65	4,65	3,90	3,93	859,73
670,7	3,59	3,47	14,36	14,21	3,59	3,65	4,09	3,90	663,8

Nous pouvons dire en conclusion que la méthode décrite par BARBIER (4) s'applique également au sel d'ammonium. Le produit obtenu dans tous les cas a une pureté que nous pouvons estimer comprise entre 98 et 99 %. C'est ce solvant que nous avons retenu tout au long de notre étude.

III - EXTENSION A LA SYNTHÈSE DU CHLOROALUMINATE D'AMMONIUM DEUTÉRIÉ

Nous avons préparé de la même façon le chloroaluminate d'ammonium deutérié ND₄ AlCl₄ à partir du chlorure d'aluminium et du chlorure d'ammonium deutérié. Ce dernier étant commercialisé, il n'a donc pas été nécessaire de le préparer. La réaction est la même que précédemment :



IV - PURIFICATION PAR ZONE FONDUE

Les spectres de diffusion Raman du solide à l'état polycristallin présentent fréquemment un léger phénomène de fluorescence dû vraisemblablement à la présence de traces d'impuretés (graisse aux silicones etc...) et, ceci malgré les précautions expérimentales prises.

Nous avons donc pensé purifier les échantillons de chloroaluminate en vue de l'étude spectroscopique et nous avons retenu la technique de fusion de zone.

La méthode de purification par fusion de zone est basée sur la différence de solubilité des impuretés dans les phases solide et liquide du produit à purifier. Le chloroaluminate est introduit dans un tube de verre de diamètre pouvant varier de 24 mm à 3 mm.

L'appareil utilisé est de marque Hermann-Moritz. Il est muni d'un dispositif de descente lente à vitesse réglable (1 à 10 cm/h) le long du tube scellé. C'est au cours de cette opération que se produit la purification. La remontée, couplée à un compteur de passages, est rapide et automatique.

Un ensemble de quatre fours distants de 10 cm chacun peut être utilisé lorsque nous devons purifier des quantités importantes de produit. Dans le cas présent, nous n'avons utilisé qu'un seul four et retenu la vitesse de descente minimale (1 cm/h), la puissance de chauffe est réglée de telle manière que la hauteur de zone fondue soit de 1 cm.

Une quinzaine de passages conduisent à une purification optimale. Les impuretés étant plus solubles dans le liquide, le sel purifié se trouve dans la fraction de tête. Celle-ci est parfaitement translucide, tandis que la partie inférieure l'est beaucoup moins. Seul le tiers supérieur du tube sera utilisé pour les études par diffusion Raman, le chloroaluminate ainsi obtenu se présentant sous forme polycristalline.

Le but de ce travail étant essentiellement l'étude par spectroscopie moléculaire de ce composé, il nous a semblé indispensable de connaître certaines données cristallographiques nécessaires à l'interprétation des spectres. Nous avons donc essayé de préparer des monocristaux.

V - OBTENTION DE MONOCRISTAUX

Les méthodes décrites par BARBIER et MAIRESSE, en ce qui concerne le chloroaluminate de nitrosyle (7) et les sels alcalins (8), ne peuvent s'appliquer au sel d'ammonium. L'utilisation du chlorure de thionyle est rendue impossible en raison de l'insolubilité quasi-totale du sel dans ce solvant comme nous l'avons vu au paragraphe II. D'autre part, des solutions mixtes $\text{SOCl}_2\text{-SO}_2$ présentent des tensions de vapeur beaucoup trop fortes pour pouvoir contrôler l'évaporation à pression atmosphérique en jouant sur la température. Nous avons pensé réaliser cette cristallisation en réacteur scellé ; technique utilisée par Rouxel et ses collaborateurs en ce qui concerne les amido-aluminates (9).

Mode opératoire :

Le chloroaluminate d'ammonium est préparé directement dans l'une des branches du réacteur (Fig. 3). A cet effet, nous condensons sur le mélange stœchiométrique des chlorures la quantité d'anhydride sulfureux nécessaire à la dissolution totale des réactants. Nous arrêtons alors l'arrivée de SO_2 et nous scellons le réacteur en C après avoir plongé dans un bain réfrigérant à -110°C la solution obtenue dans la branche A.

Le réacteur est ensuite ramené à température ambiante et un gradient de température est créé entre A et B de manière à condenser très lentement l'anhydride sulfureux en B (la température de A est égale à $+20^\circ\text{C}$ et celle de B à 0°C) (Fig. 4).

Au fur et à mesure que l'anhydride sulfureux se condense en B, des cristaux translucides se déposent en A. Si la cristallisation n'est pas satisfaisante, nous pouvons par transvasement de SO_2 de B en A redissoudre facilement le sel et recommencer. Les cristaux sont isolés après passage du reste de la solution de A en B qui est alors portée à -30°C pour permettre le scellement en D. Ces précautions sont nécessaires étant donnée l'hygroscopicité du chloroaluminate d'ammonium.

L'ampoule A est ensuite ouverte en boîte sèche et remplie immédiatement de tétrachlorure de carbone deshydraté sur chlorure de cal-

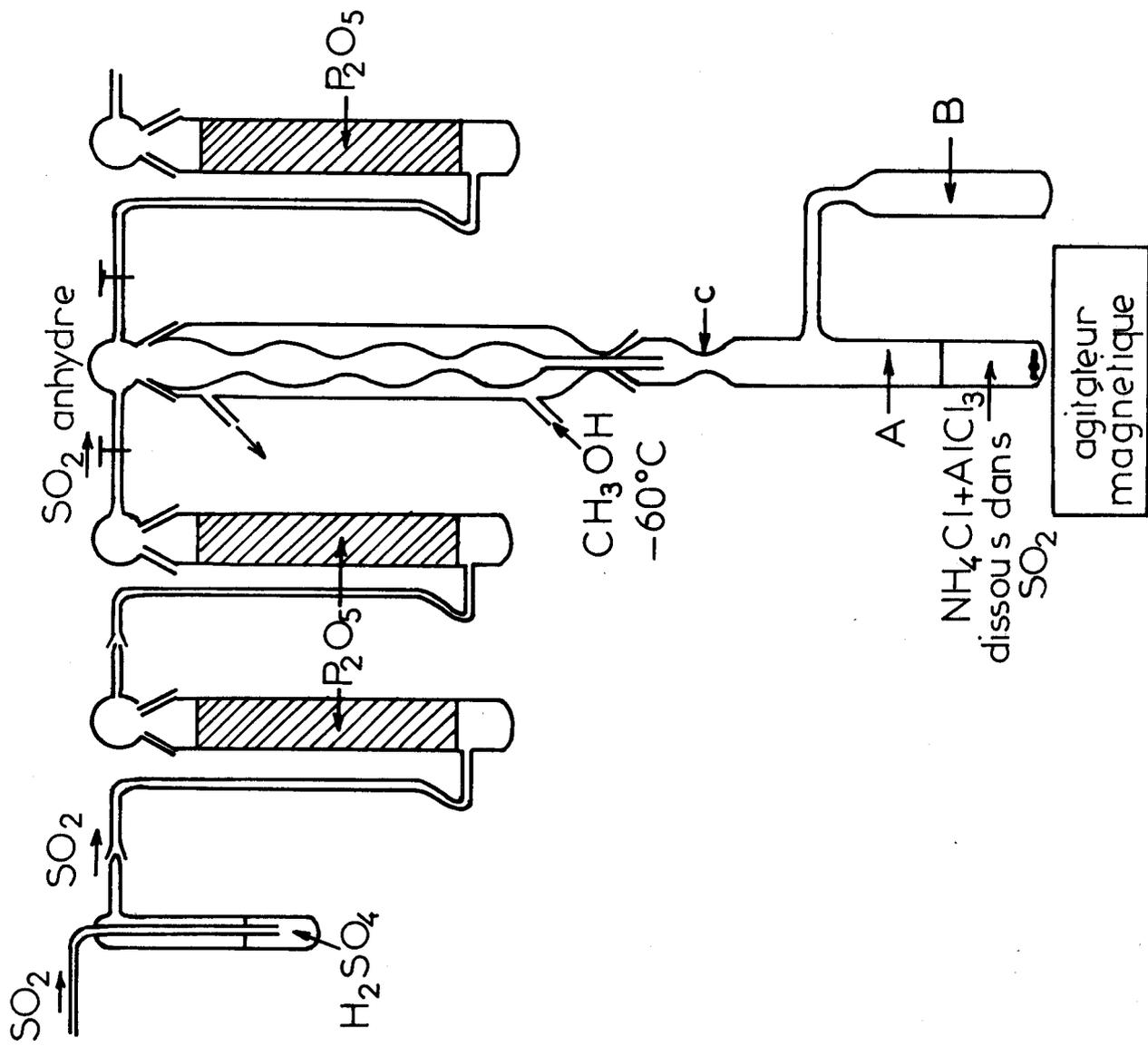


Fig:3 Dispositif expérimental en vue de la synthèse de monocristaux

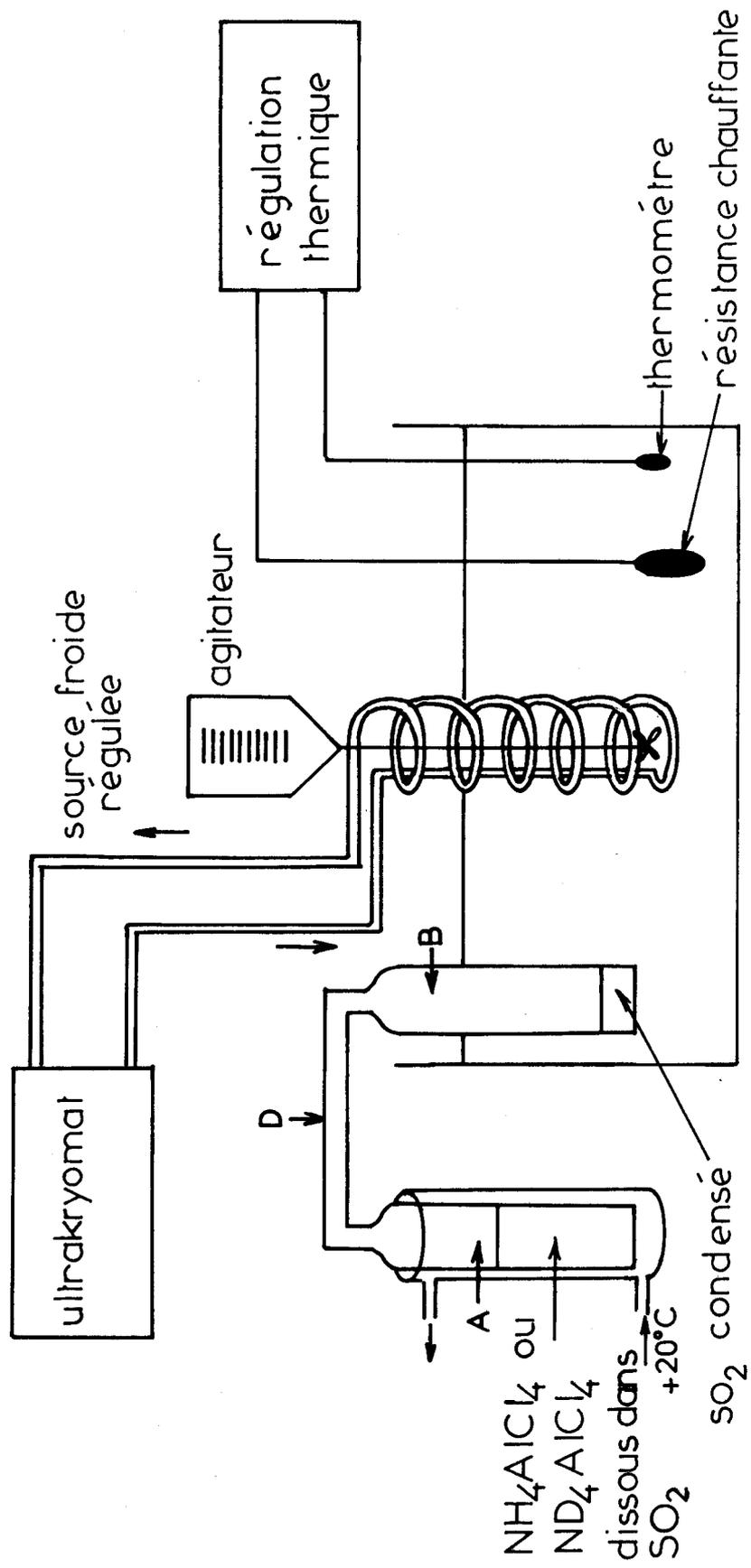


Fig:4 Synthèse de monocristaux



cium afin d'éliminer toute trace de solvant et d'éviter l'opacification des cristaux ; le chloroaluminate d'ammonium étant insoluble dans CCl_4 .

Les cristaux sont ensuite enrobés de nujol desséché sur sodium, puis introduits dans des capillaires de quartz de 0,5 mm de diamètre en vue de l'étude radiocristallographique. Pour l'étude Raman, il suffit de les placer dans des tubes de verre que nous scellons sous atmosphère inerte.

Dans le but de diminuer la solubilité du chloroaluminate dans SO_2 et d'abaisser la tension de vapeur du système, nous avons réalisé un certain nombre d'essais en opérant cette fois en présence d'un mélange $\text{SO}_2\text{-SOCl}_2$. Dans tous les cas nous avons obtenu des cristaux de bonne qualité.

-00000-

- CHAPITRE II -

ETUDE STRUCTURALE DE NH_4AlCl_4

UTILISATION CONJOINTE DES RAYONS X ET DE LA SPECTROMETRIE RAMAN

Une étude radiocristallographique sur diagramme de poudre de ce composé a été réalisée récemment par SEMENENKO, SUROV et KEDROVA (10). Les auteurs montrent que le chloroaluminate d'ammonium cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres obtenus sont $a = 11,0 \text{ \AA}$, $B = 7,06 \text{ \AA}$ et $c = 9,26 \text{ \AA}$. La maille contient quatre motifs et le groupe d'espace est Pnma.

Ce résultat nous paraît assez surprenant, car les conditions sur les indices de MILLER, h.k.l étant les mêmes pour les groupes d'espace Pnma et $\text{Pna}2_1$, nous ne voyons pas comment les auteurs ont pu fixer leur choix.

Disposant de monocristaux, nous avons voulu vérifier ces résultats.

I - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

I.1 - Exploitation du cliché du cristal tournant :

Les cristaux présentant un axe de croissance naturel, il ne nous a pas été nécessaire de les orienter par la méthode de Læue. Cette technique nous a simplement permis de les sélectionner.

Le monocristal est donc placé dans le capillaire suivant cet axe qui est également un axe cristallographique. La rotation s'effectue suivant cette direction privilégiée et la mesure de l'écart entre la strate équatoriale ($n = 0$) et la strate n donne la valeur du paramètre.

Celle-ci nous est fournie par la relation :

$$x = \frac{n \lambda \sqrt{R^2 + y^2}}{y}$$

où : n est le numéro de la strate considérée

λ la longueur d'onde du rayon incident

R le rayon de la chambre cylindrique

y la distance entre la strate équatoriale et la strate n

Nos conditions de travail sont telles que :

$$\lambda = 1,5418 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 2 R = 57,3 \text{ mm}$$

Les résultats sont les suivants :

$n = 1$	$y = 6,35 \text{ mm}$	$x = 7,11 (6) \text{ \AA}$
$n = 2$	$y = 13,75 \text{ mm}$	$x = 7,11 (9) \text{ \AA}$
$n = 3$	$y = 24,4 \text{ mm}$	$x = 7,12 (5) \text{ \AA}$

$$\langle x \rangle = 7,12 \text{ \AA}$$

Ce résultat est peu différent de la valeur obtenue par SEMENENKO, SUROV et KEDROVA : à savoir 7,06 Å.

La connaissance de ce paramètre est nécessaire pour la réalisation des clichés de WEISSENBERG en équi-inclinaison. Elle permet en effet de déterminer les valeurs des angles d'équi-inclinaison ainsi que le positionnement des caches pour chaque strate d'ordre $n > 0$.

1.2 - Exploitation des clichés de Weissenberg :

L'angle d'équi-inclinaison μ_n est donné par la relation :

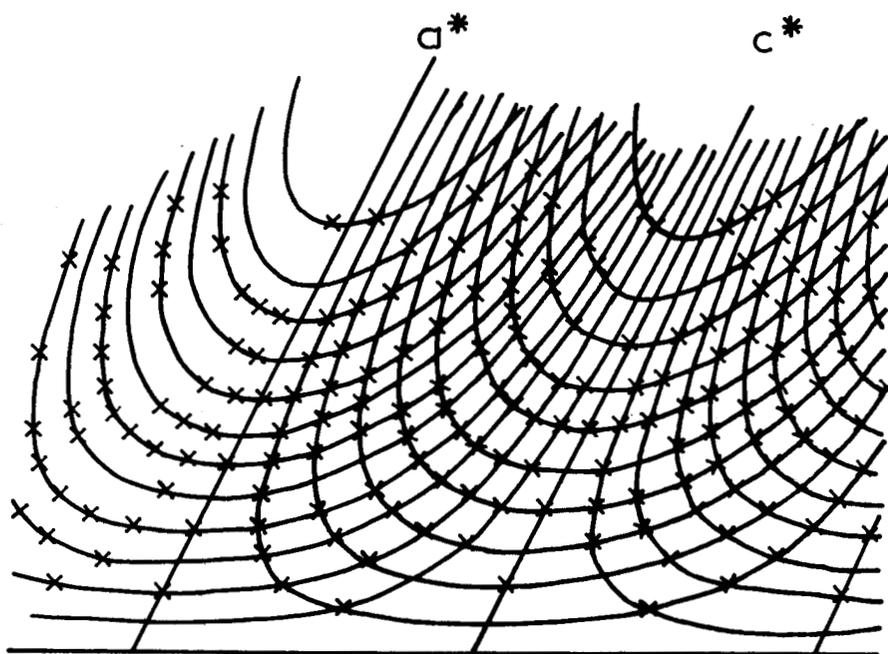
$$\sin \mu_n = \frac{n \lambda}{2 x} \text{ et la hauteur du caches par } s = R \operatorname{tg} \mu_n$$

(où x = paramètre déduit du diagramme du cristal tournant).

Pour reconstruire graphiquement le réseau réciproque, nous nous aidons d'un abaque. Les taches se trouvant sur des directions principales, sont également sur des droites dans le réseau réciproque, les autres se répartissent sur des courbes en U (Fig. 5). Cette reconstitution indique le mode du réseau, et en ce qui concerne le cristal de chloroaluminate d'ammonium, nous avons vérifié qu'il cristallisait bien dans une maille orthorhombique. Les conditions observées sur les indices de MILLER sont les suivantes :

- h, k, l quelconques
- 0, k, l tels que $k + l = 2n$ (n entier positif)
- h, 0, l de tous ordres
- h, k, 0 avec $h = 2n$ (n entier positif)

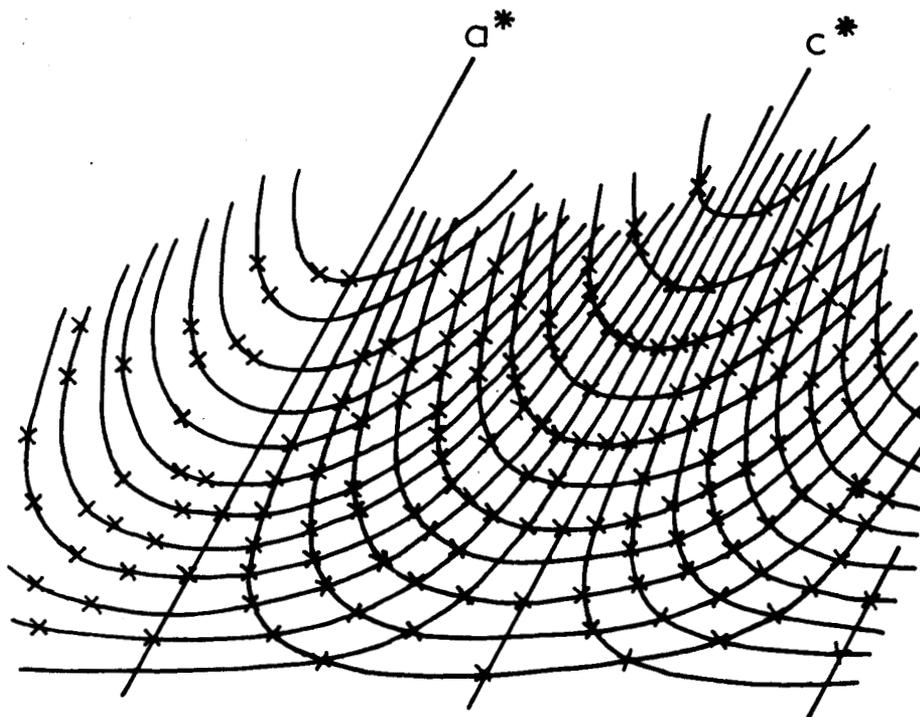
La première condition indique que le réseau est primitif, la seconde qu'il existe un plan de symétrie avec glissement diagonal et la quatrième, la présence d'un autre plan de symétrie avec glissement axial. La troisième de ces conditions n'introduit aucun élément de symétrie nouveau.



Strate equatoriale

Fig:5 a Cliché de Weissenberg
de NH_4AlCl_4

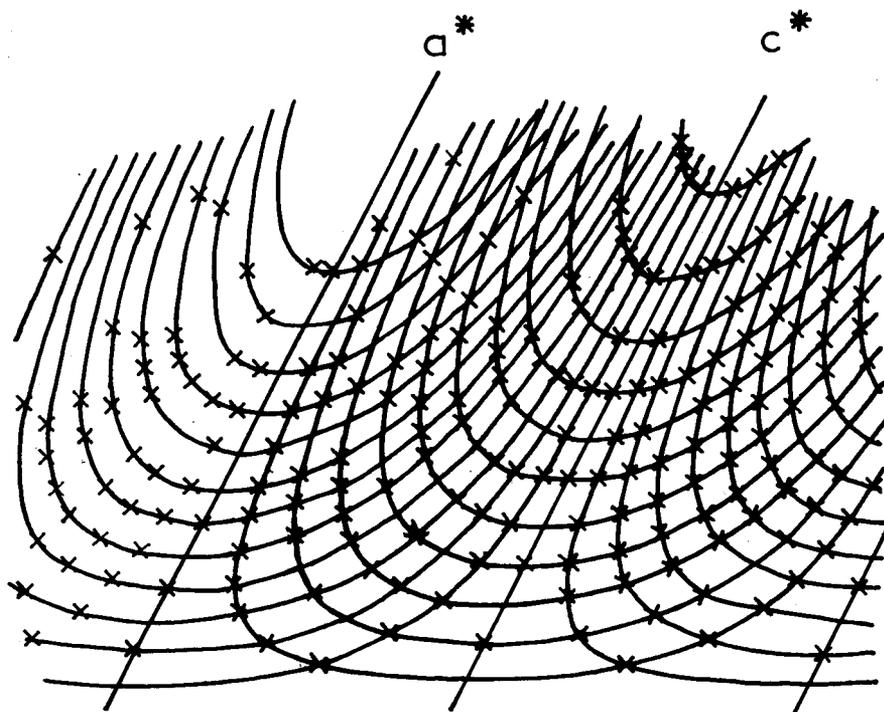




Strate n° 1

Fig: 5b Cliché de Weissenberg
de NH_4AlCl_4





Strate n° 2

Fig:5c Cliché de Weissenberg
de NH_4AlCl_4



Cette même dissymétrie est déjà visible à température ambiante sur le spectre du cristal orienté (Fig.11) pour la combinaison X (Z Y) Z, suivant la notation préconisée par PORTO (20).

Dans la combinaison X (Z X) Z, l'intensité de cette bande augmente sensiblement en raison de la présence de la composante d'espèce B_{2g} non affectée dans ce cas.

Il en est de même pour le spectre de diffusion du cristal orienté du composé deutérié (Fig.12). Par mesure du taux de dépolarisation, nous mettons en évidence, dans la combinaison X (Y Y) Z, la composante d'espèce B_{2g} .

Dans les combinaisons X (X Y) Z, X (Z Y) Z, les espèces A_g et B_{2g} sont partiellement polarisées. Pour X (Y Y) Z, la composante A_g est dépolarisée et très intense.

En ce qui concerne la vibration ν_2 d'espèce E, quatre composantes, dont un épaulement, apparaissent pour des températures inférieures à 30 K (Fig.13). Elles se situent aux valeurs suivantes : 120, 125, 128 et 133 cm^{-1} .

En conclusion, comme le mode ν_1^- (A_1) est constitué de deux composantes et non de quatre et le mode ν_2^- (E) de quatre et non de huit, il nous paraît très probable que le groupe d'espace du chloroaluminate d'ammonium est $Pnma$ (D_{2h}^{16}).

II.2.d - Proposition d'une structure

Au vu de ces résultats spectroscopiques (diffraction X et diffusion Raman) et par analogie avec le chloroaluminate de nitrosyle, il nous paraît possible de proposer un modèle de maille. Nous avons vu que les atomes d'aluminium et d'azote se placent dans des sites c de symétrie Cs. Afin de conserver la symétrie presque tétraédrique de l'ion $AlCl_4^-$, nous plaçons huit chlores dans les plans $y = 1/4$ et $y = 3/4$; c'est à dire dans des sites c (Cs), les huit atomes de chlore restant sont dans des sites d (C_1) de positions générales. Les atomes d'azote doivent se trouver également dans des sites C (Cs) ; seule possibilité pour une multiplicité de quatre. La maille proposée est schématisée figure 14.

II.2.e - Conclusion

La spectrométrie Raman nous permet dans le cas du chloroaluminate d'ammonium, de lever l'ambiguïté portant sur le groupe d'espace et de préciser les sites cristallographiques de certains atomes. La connaissance du groupe d'espace est une donnée indispensable pour le cristallographe lors de la détermination de la structure complète.

Fig:11 Spectres de diffusion Raman
du cristal orienté de NH_4AlCl_4

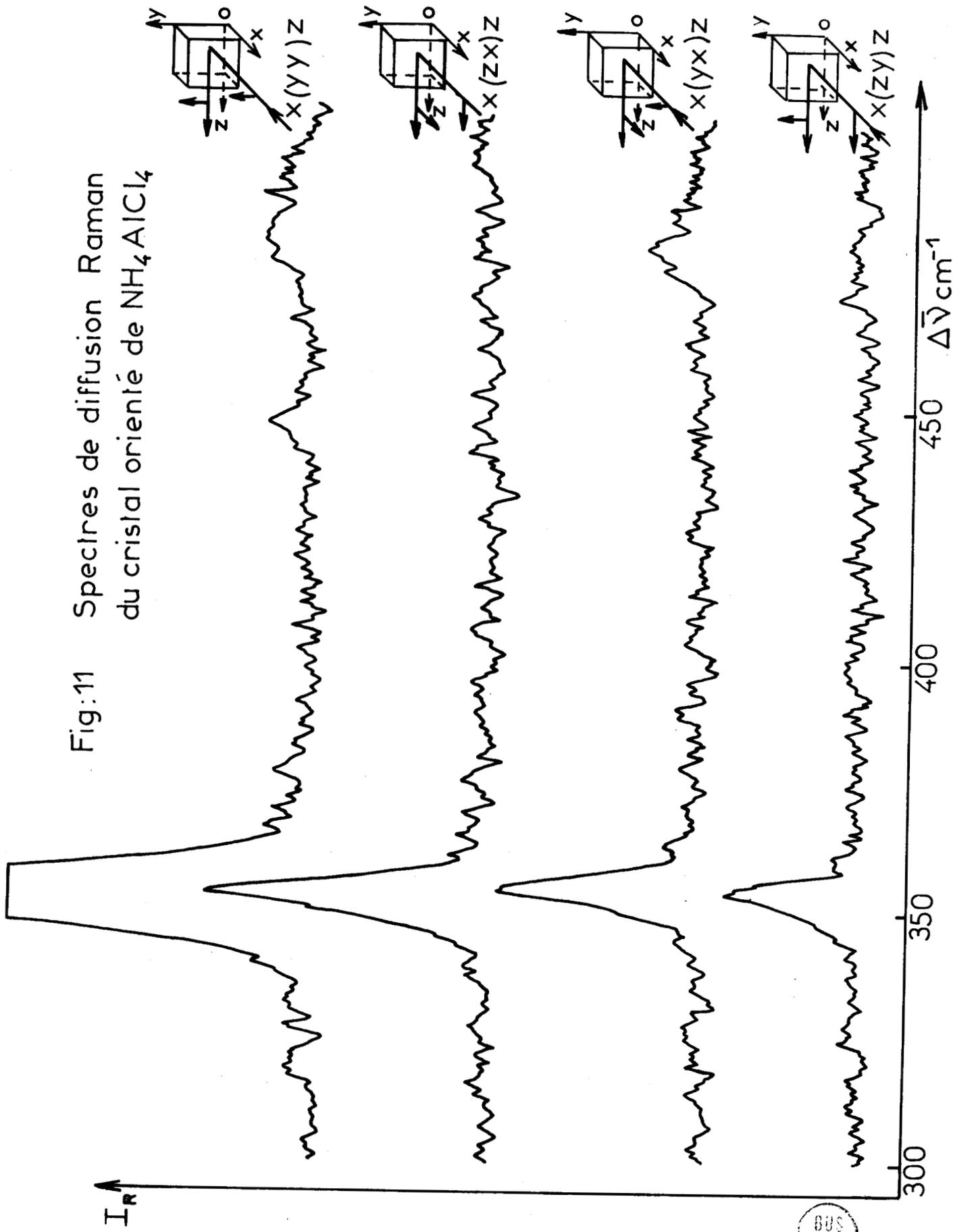
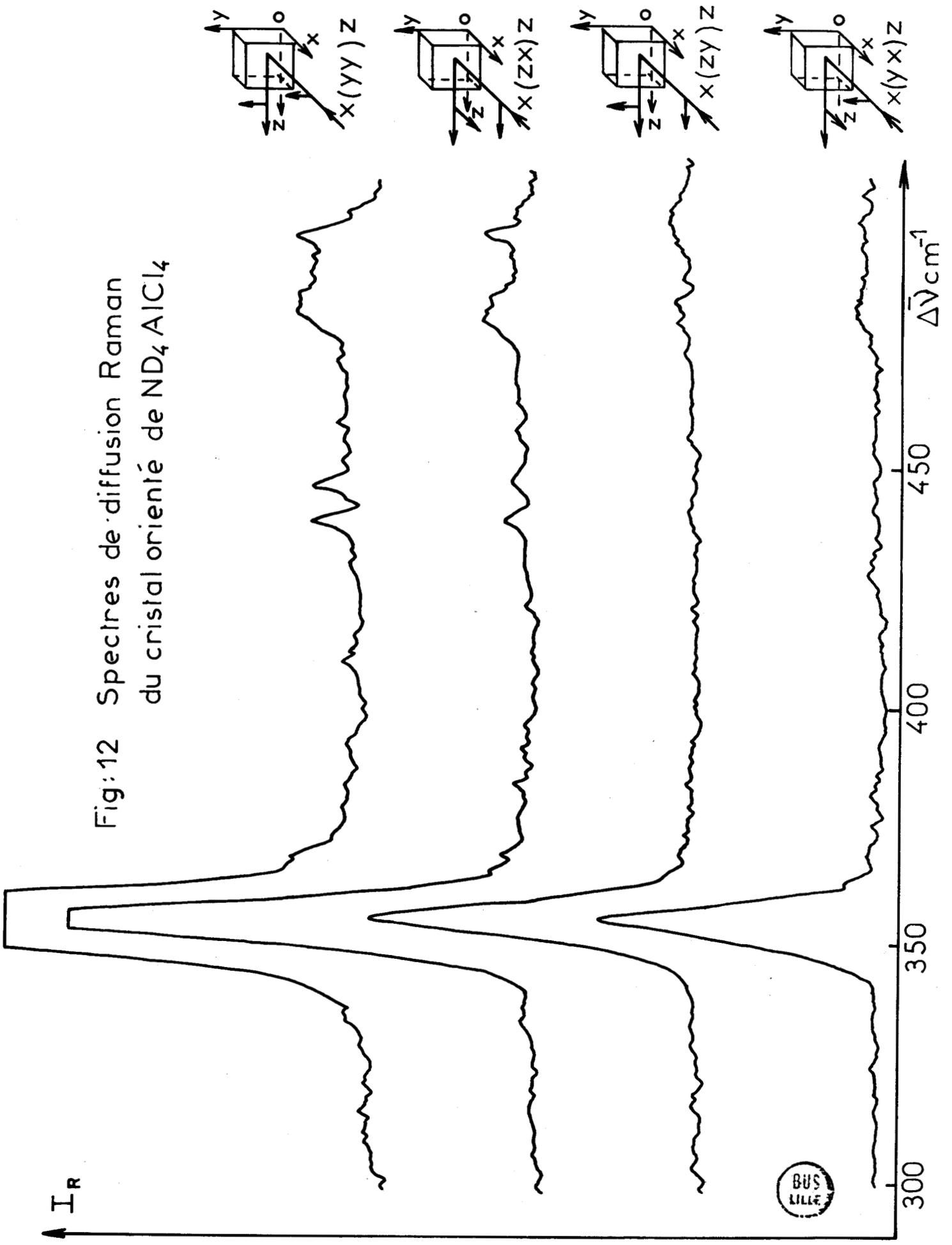


Fig:12 Spectres de diffusion Raman
du cristal orienté de ND_4AlCl_4



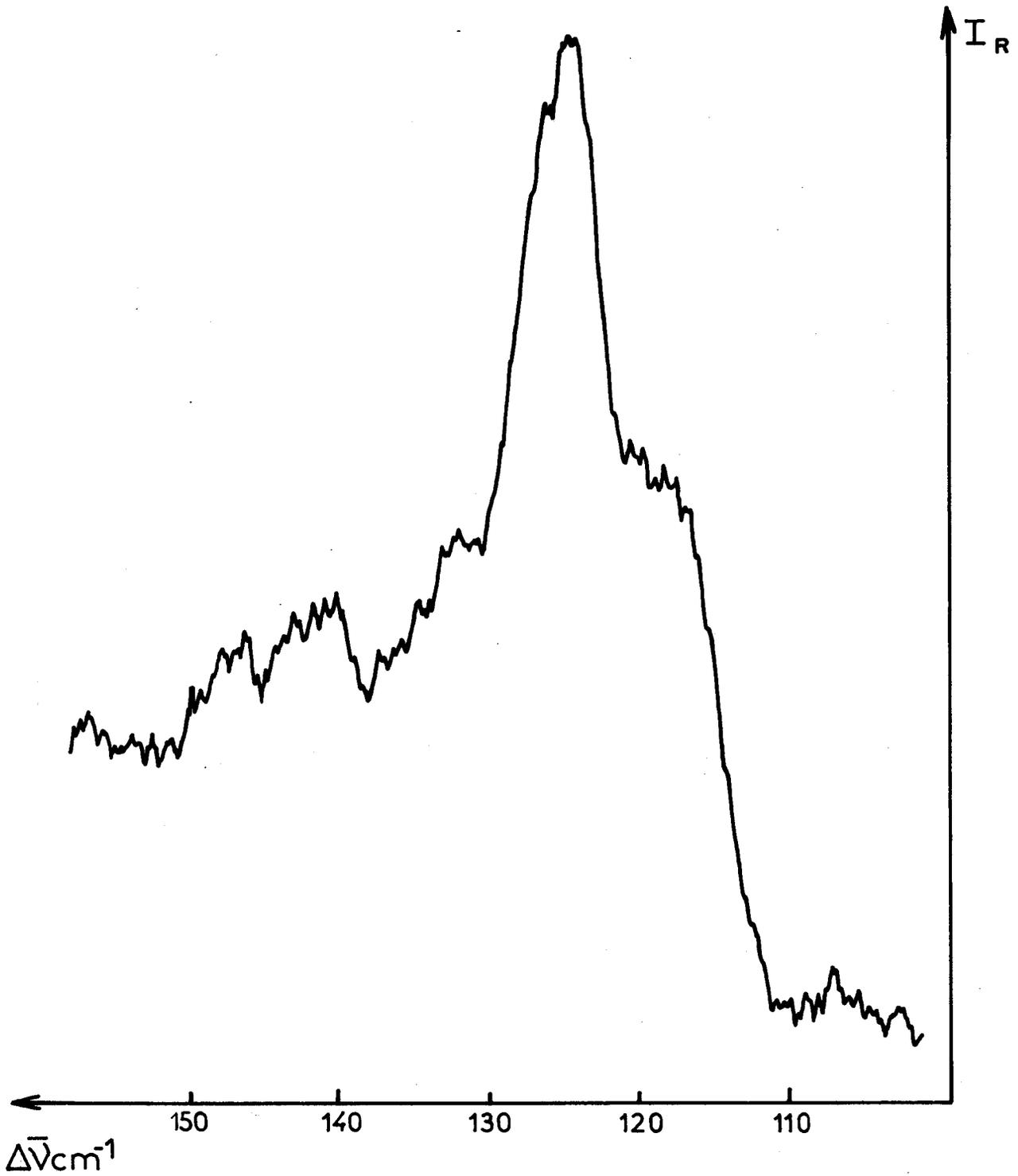


Fig: 13 Spectre de diffusion Raman
de NH_4AlCl_4
température 30K



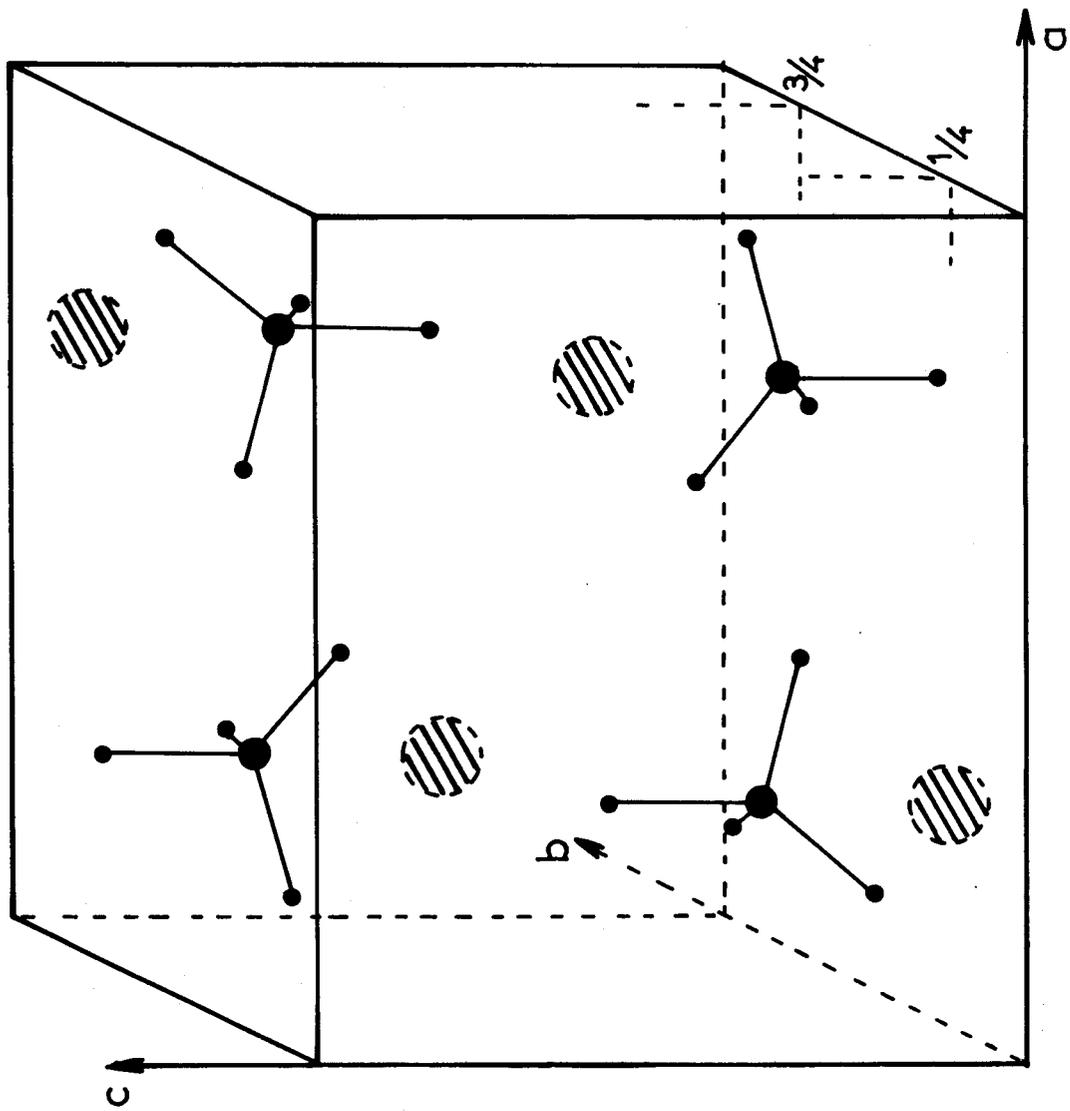


Fig:14 Maille de NH_4AlCl_4

- CHAPITRE III -

ETUDE DE L'ION AMMONIUM DANS LE CRISTAL

Comme nous venons de le signaler, les spectres de diffusion Raman (Fig. 9) ne présentent pas l'affinement habituel des bandes de vibration lorsque l'échantillon passe de la température ambiante à celle de l'azote liquide. Nous pensons que ce phénomène provient de la présence de l'ion ammonium dans le cristal puisque des spectres de diffusion de haute résolution sont obtenus pour d'autres chloro-aluminates (16).

Deux interprétations sont alors possibles :

- Le cristal subit un changement de phase au cours de son refroidissement.

- Il existe dans la maille une agitation de l'ion ammonium. Cette interprétation est proposée par certains auteurs dans le cas du perchlorate d'ammonium (11-12-21-22-23) par exemple.

La première de ces hypothèses nous paraît peu probable ; l'examen des spectres de diffusion Raman (Fig. 9) à différentes températures ne montre aucune évolution et de plus le cristal ne subit

aucun clivage lors de son refroidissement. Aucun changement de phase n'est prévisible.

La seconde hypothèse peut se vérifier par une étude en diffraction de neutrons ou en résonance magnétique nucléaire du proton.

L'ion ammonium dans le perchlorate d'ammonium a fait l'objet d'une série d'études mettant en jeu différentes méthodes spectroscopiques. Comme notre composé est isostructural de ce dernier, nous avons essayé de nous appuyer sur les résultats relatifs à ce composé pour interpréter les notres.

I - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

En 1958, WADDINGTON (22) étudie le comportement de l'ion ammonium dans divers sels par spectroscopie infrarouge. La présence dans le spectre d'une bande d'absorption dans la région $1600-2000 \text{ cm}^{-1}$ traduit la formation de liaisons hydrogène avec l'ion NH_4^+ alors que dans le cas contraire, cet ion est en rotation. L'auteur attribue cette bande à la combinaison $\nu_4^+ + \nu_6^+$ où ν_6^+ est une fréquence de libration de l'ion NH_4^+ inactive.

Les conclusions sont basées sur les résultats de l'étude du fluoroborate d'ammonium réalisée par R.M.N. (23) et spectroscopie Infrarouge. WADDINGTON n'observe pas la présence de la raie de combinaison $\nu_4^+ + \nu_6^+$ dans le domaine de fréquences attendu tandis que RICHARDS montre par R.M.N. que l'ion ammonium est en libre rotation. Il semble donc que l'absence de raie vers $1600-2000 \text{ cm}^{-1}$ soit une preuve de l'agitation de l'ion ammonium dans le cristal. Ce serait le cas du perchlorate d'ammonium.

Nous avons donc étudié le domaine de fréquences relatif à l'ion NH_4^+ par spectrométrie Infrarouge et Raman de manière à essayer de mettre en évidence l'existence de cette raie caractéristique.

I.1 - Spectres de diffusion Raman de l'ion NH_4^+

Tout comme pour l'anion AlCl_4^- , il nous faut connaître la position des fréquences de vibration du cation NH_4^+ à l'état libre pour mieux localiser les modes internes.

I.1.a - A l'état isolé :

L'ion NH_4^+ possède également à l'état isolé une symétrie tétraédrique. Le dénombrement des modes normaux de vibration est donc le même que celui de l'ion AlCl_4^- soit : $A_1 + E + 2 F_2$.

Les valeurs des fréquences sont connues depuis longtemps : celles admises sont données par G. HERZBERG (24) :

$$\nu_1^+ (A_1) = 3033 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2^+ (E) = 1685 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3^+ (F_2) = 3134 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4^+ (F_2) = 1397 \text{ cm}^{-1}$$

I.1.b - Dans le chloroaluminate fondu :

Le rapport signal sur bruit étant déjà très faible sur le cristal, nous ne nous attendions pas à observer les bandes de vibration de cet ion sur le sel fondu. En effet, nous constatons un bruit de fond intense masquant ces raies.

I.1.c - Dans le chloroaluminate à l'état cristallin :

Nous avons vu, au cours du chapitre II, que seuls les sites c de symétrie C_s sont possibles. Par conséquent, nous plaçons également les atomes d'azote dans cette position. Le tableau de corrélation est aussi le même que celui de l'ion $AlCl_4^-$ (Fig. 8).

Théoriquement, nous devons observer 18 modes internes de vibration en diffusion Raman répartis de la même façon que pour l'ion $AlCl_4^-$ soit : 2 composantes pour le mode A_1 , 4 pour le mode E et 6 pour chacun des deux modes F_2 .

A température ambiante, le spectre ne présente qu'une seule bande large et dissymétrique à 3176 cm^{-1} (Fig. 15). Au cours du refroidissement jusqu'à la température de l'azote liquide, nous observons un affinement de cette bande qui reste cependant assez large et dissymétrique. A 77 K, nous notons son sommet à 3161 cm^{-1} ce qui prouve son extrême sensibilité à l'environnement. A cette même température, un massif large et de faible intensité est visible après vingt accumulations de spectres (Fig. 16). Les bandes ν_2^+ (E) et ν_4^+ (F_2) par contre sont toujours absentes.

A une température de l'ordre de 30 K, des bandes mal résolues apparaissent à 3250 , 3161 et 1411 cm^{-1} , domaine dans lequel les fréquences de l'ion ammonium sont attendues.

Nous proposons donc l'attribution suivante :

$$\nu_1^+ (A_1) = 3161\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3^+ (F_2) = 3250\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4^+ (F_2) = 1411\text{ cm}^{-1}$$

Fig: 15 a Etude du profil de la bande de vibration $\nu_1^+(A_1)$ en fonction de la température

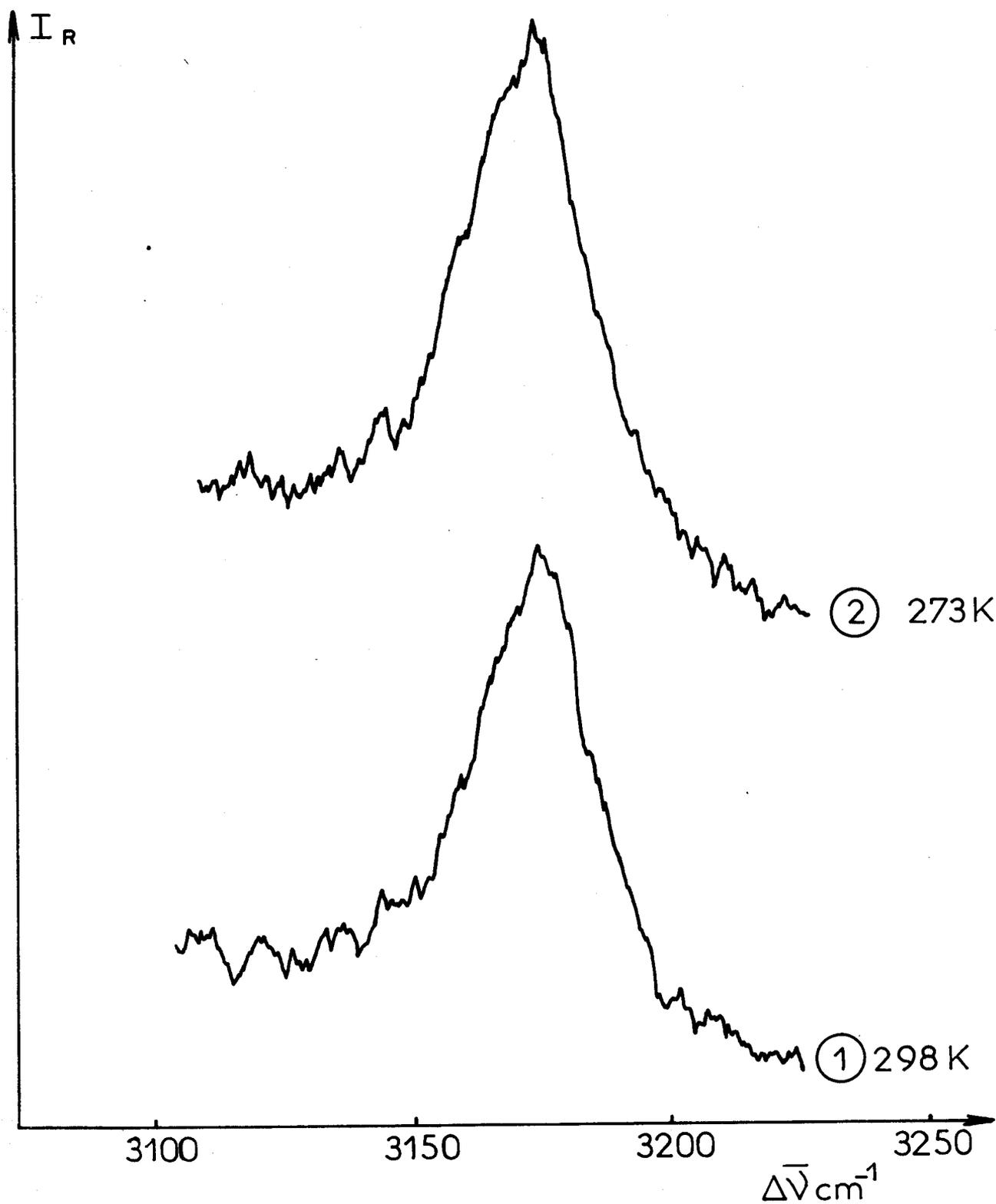
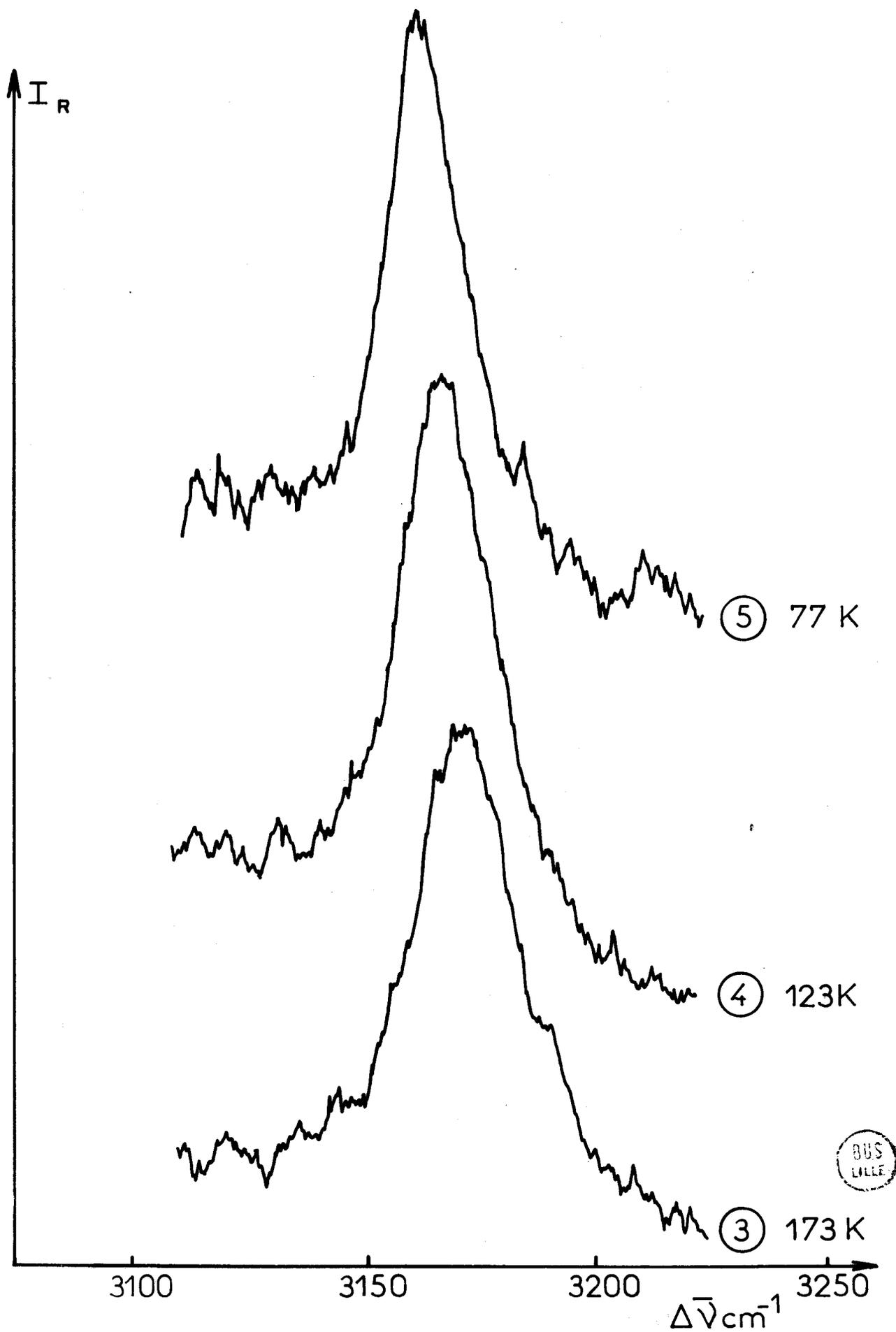


Fig: 15b Etude du profil de la bande de vibration $\nu_1^+(A_1)$ en fonction de la température.



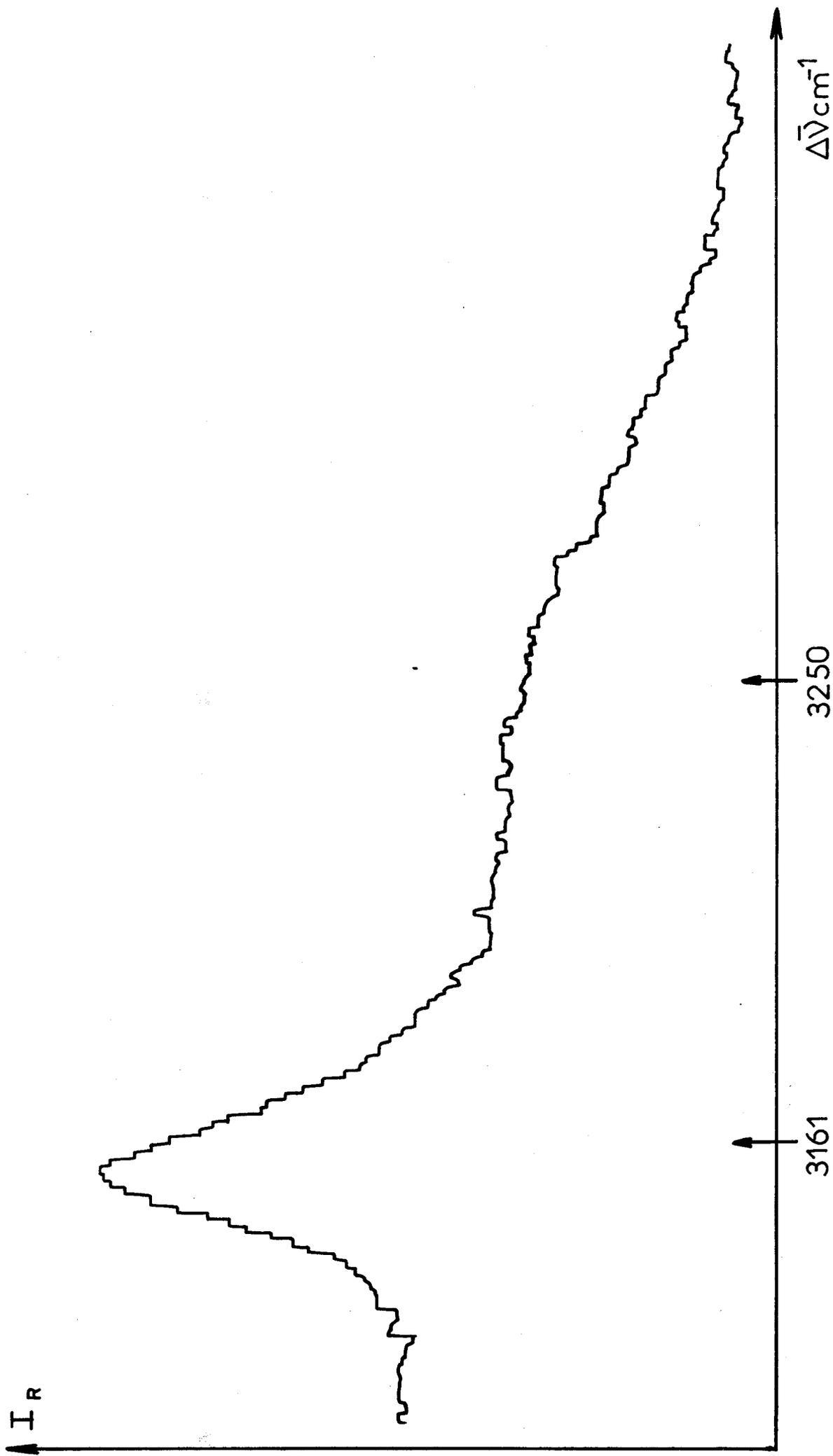


Fig:16 Accumulation de spectres Raman de NH_4AlCl_4
Température azote liquide



Dans la région attendue pour le mode ν_2^+ (E), nous observons une large bande à 1660 cm^{-1} ($T = 30 \text{ K}$) de très faible intensité qui peut être due à la fois à des traces d'eau et au mode recherché.

Les bandes de diffusion Raman de l'ion NH_4^+ sont de très faible intensité lorsque nous opérons dans des conditions habituelles. Ceci nous oblige à utiliser des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre relativement larges ce qui limite la résolution. Nous avons donc pensé à faire appel à la spectrométrie Infrarouge afin d'obtenir des renseignements supplémentaires, les bandes d'absorption étant généralement plus intenses.

1.2 - Spectres d'absorption Infrarouge

A température ambiante, nous observons une large bande centrée sur 3240 cm^{-1} , un épaulement à 3160 cm^{-1} et une autre bande à 1414 cm^{-1} . A -180°C , les valeurs correspondantes sont respectivement 3250 , 3158 et 1414 cm^{-1} .

Selon WADDINGTON, l'absence d'une bande dans le domaine $1600\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ indique une libre rotation de l'ion ammonium dans la maille. La suspension dans le nujol présente sur le spectre une faible bande à 1630 cm^{-1} à température ambiante et à 1650 cm^{-1} à -180°C . Elle n'apparaît pas pour la suspension dans le fluorolube. Nous l'attribuons à des traces d'eau d'autant plus que le glissement en fréquences caractérise le passage de l'état liquide à la glace.

Dans leurs travaux, MATHIEU et POULET (25) remarquent au cours de l'étude de l'ion ammonium que les fréquences ν_1^+ et ν_3^+ sont sensibles à l'environnement tandis que les variations sont moins importantes pour les fréquences de déformation angulaire ν_2^+ et ν_4^+ .

En comparant les valeurs des fréquences ν_1^+ (A_1), ν_3^+ (F_2), ν_4^+ (F_2) de l'ion NH_4^+ dans NH_4AlCl_4 à celle de l'ion isolé, nous notons des écarts de 127 et 106 cm^{-1} respectivement tandis qu'une variation de 17 cm^{-1} est

calculée pour le mode ν_4^+ . Les propositions précédentes semblent donc être confirmées.

En admettant une variation identique pour le mode ν_2^+ , nous aurions dû observer la bande correspondante dans le domaine $1668-1702 \text{ cm}^{-1}$. Ceci ne fait que confirmer une bande de l'eau à 1630 cm^{-1} à température ambiante.

Il est aussi à noter que des travaux (30) plus récents par spectro-métrie Raman et Infrarouge sur le perchlorate d'ammonium à basse température ne mettent pas en évidence la bande relative au mode de fréquence ν_2^+ (E).

Les conclusions de WADDINGTON peuvent être retenues. Pour confirmer l'hypothèse de l'agitation de l'ion ammonium dans la maille, nous avons entrepris une étude du proton par résonance magnétique nucléaire.

II - ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Notre étude peut être facilitée par la connaissance des résultats relatifs au perchlorate d'ammonium qui, comme nous l'avons vu, est isotype de NH_4AlCl_4 . Ce travail a été réalisé en 1959 par IBERS à peu près dans les mêmes conditions opératoires que les nôtres.

II.1 - Du perchlorate d'ammonium

James A. IBERS (26) étudie par résonance magnétique nucléaire le perchlorate d'ammonium à l'état polycristallin à température ambiante et à 70 K. Il trouve un second moment magnétique aux valeurs suivantes : $1,18 \pm 0,01 \text{ gauss}^2$ à 298 K et $1,27 \pm 0,02 \text{ gauss}^2$ à 70 K. Ces dernières sont très faibles par rapport à celle de 40 gauss^2 d'un modèle tétraédrique rigide.

L'auteur interprète ces résultats comme une réorientation au hasard de l'ion ammonium.

Plus récemment, J.W. HENNEL et Z.T. LALOWIEZ (27) ont réalisé cette étude à des températures inférieures. S'ils vérifient bien l'existence d'une seule bande à 77 K, dont la valeur du second moment est de $1,20 \pm 0,05 \text{ gauss}^2$, ce qui est en assez bon accord avec les résultats de IBERS, ils observent par ailleurs deux composantes à une température de 4,2 K. Il apparaît en effet en plus de la bande étroite déjà présente à température ambiante, une autre bande plus large ; cette dernière s'affirmant nettement à 1,2 K. Leurs résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Température (K)	Second moment de la composante étroite (gauss ²)	Second moment de la composante large (gauss ²)
4,2	1,30	13,7
1,9	1,31	13,1
1,4	1,33	15,8
1,3	1,50	15,9
1,2	1,67	16,9

Les calculs de la valeur totale du second moment à l'aide de la relation : $M_2^{\text{total}} = pM_2^b + (1-p) M_2^s$

dans laquelle M_2^b est le second moment de la composante large

M_2^s est le second moment de la composante étroite

p un facteur de proportionnalité en rapport avec les aires sous pic et le nombre de protons, conduisent aux résultats suivants :

Température (K)	M_2^{total} (gauss ²)	P
4,2	8,9	0,6
1,9	9,3	0,7
1,4	12,3	0,75
1,3	12,6	0,77
1,2	13,5	0,79

Ils interprètent ces résultats de la façon suivante :

- la composante étroite correspond à des actions intermoléculaires
- la composante large est attribuable à une réorientation de l'ion ammonium autour d'un axe privilégié correspondant à une faible barrière de potentiel.

II.2 - Du chloroaluminate d'ammonium

La méthode d'étude que nous nous sommes proposée est celle exposée par R. TOUILLAUX (voir annexe). Elle nous permet dans les cas les plus favorables d'obtenir les distances proton-proton ainsi que l'orientation des groupes par étude de la structure fine des spectres de résonance.

Nous avons enregistré les spectres de résonance du proton à température ambiante sur des échantillons polycristallins puis sur cristal (Fig. 17). Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Louvain la Neuve par R. TOUILLAUX. Expérimentalement, la valeur du second moment dipolaire magnétique représente la largeur quadratique moyenne de la raie de résonance.

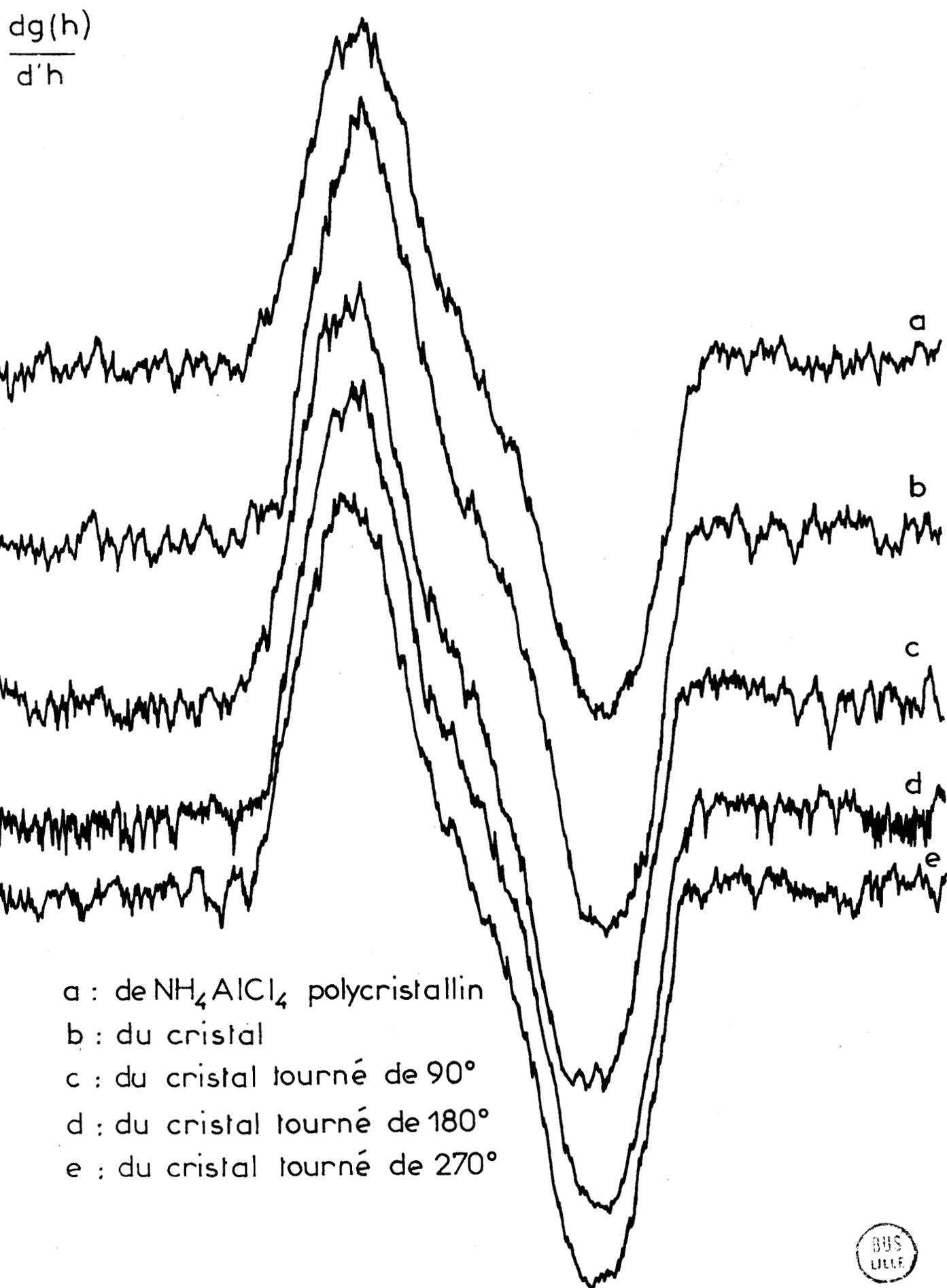


Fig:17a Spectres de résonance magnétique nucléaire du proton

h

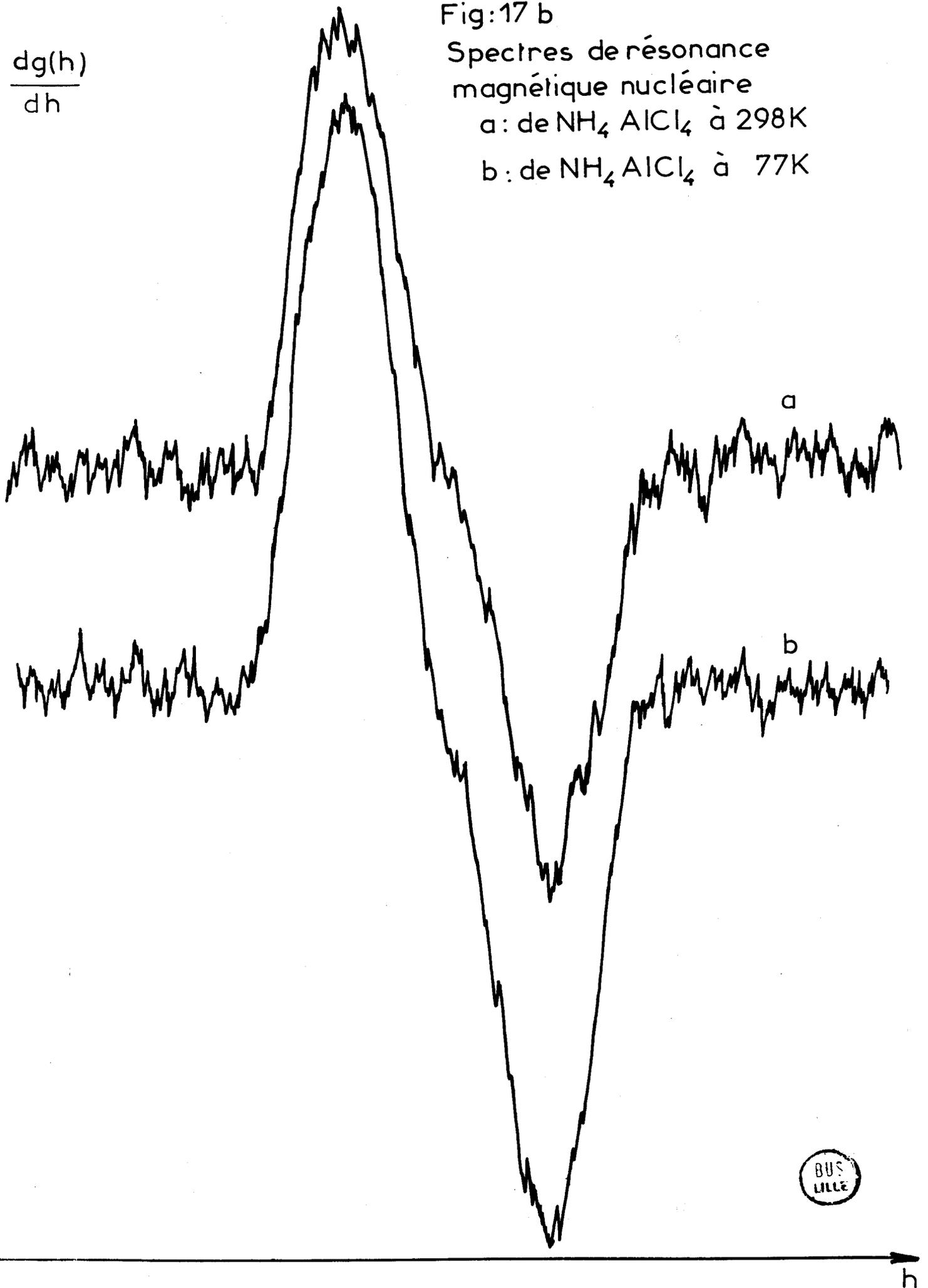
$$\frac{dg(h)}{dh}$$

Fig:17 b

Spectres de résonance
magnétique nucléaire

a: de NH_4AlCl_4 à 298K

b: de NH_4AlCl_4 à 77K



$$S = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h^2 g(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(h) dh}$$

Où $g(h)$ est l'intensité du signal d'absorption à la valeur du champ $H = H_0 + h$.

Nous avons fait subir au cristal des rotations de $\pi/2$ radians sur lui-même dans le champ magnétique. Aucune évolution du spectre n'est constatée. La valeur du second moment est de l'ordre de 4 gauss².

Une étude des spectres de résonance en fonction de la température a été entreprise, de la température ambiante à celle de l'azote liquide. Là encore, aucune variation n'est enregistrée. Quelle que soit l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique ou la température à laquelle il est porté, le second moment garde la même valeur.

L'absence d'évolution sur les spectres de résonance et la faible valeur du second moment magnétique soutiennent l'hypothèse de l'agitation de l'ion ammonium dans la maille.

La différence des seconds moments entre le chloroaluminate d'ammonium et le perchlorate d'ammonium peut être attribuée à une plus forte action intermoléculaire.

Il ne nous a guère été possible de poursuivre notre étude à des températures plus basses car le dispositif expérimental ne nous le permettait pas. Néanmoins, aucune modification n'étant enregistrée lors de la rotation du cristal dans le champ magnétique, nous pouvons penser que les atomes d'hydrogène de l'ion ammonium sont tous équivalents. Cela s'interprète par l'hypothèse d'un ion NH_4^+ en libre rotation.

Les résultats de la spectroscopie de vibration aussi bien que ceux de la R.M.N. du proton tendent donc à prouver que l'ion NH_4^+ n'est jamais

en position fixe dans le cristal, que ce soit dans NH_4AlCl_4 ou NH_4ClO_4 . Il est difficile de décrire le mouvement ou les mouvements de cet ion sous l'effet de l'agitation thermique. La complexité de ce problème est mise en évidence par les travaux relatifs à NH_4ClO_4 portant sur l'étude par diffraction X et diffraction de neutrons.

III - ETUDE PAR DIFFRACTION X

La dernière étude est celle de G. PEYRONEL et A. PIGNEDOLI (12). A l'aide de 800 réflexions indépendantes mesurées sur diffractomètre automatique, ces auteurs décrivent la structure dans le système non centrosymétrique $\text{Pna } 2_1$ alors que tous les précédents - le dernier en date étant VENKATESAN (29) - proposaient le système centrosymétrique Pnma . Cette divergence est difficilement explicable étant données que les coordonnées atomiques des deux structures proposées ne diffèrent que de 0,003 Å. En ce qui concerne l'ion NH_4^+ , les résultats de l'affinement indiquent que l'ion n'est pas en "libre rotation complète".

IV - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Etant donné le faible pouvoir diffusant des atomes d'hydrogène aux Rayons X, l'étude par diffraction neutronique réalisée par C.S. CHOI, H.J. PRASK et E. PRINCE (11) est certainement plus fiable. Elle a été réalisée aux températures de 298, 78 et 10 K. Les conclusions peuvent être résumées de la manière suivante :

- A température ambiante, les quatre hydrogènes sont déjà localisés autour de l'azote contrairement à ce qui résulterait d'une distribution sphérique due à la libre rotation des atomes d'hydrogène autour de l'atome d'azote. Néanmoins l'importance de l'agitation thermique est telle ($B \approx 34 \text{ \AA}^2$!) qu'il n'est pas possible d'affiner les paramètres de position. Ceci n'est possible qu'à l'aide des données obtenues à 10 K et en utilisant la technique de l'affinement par bloc rigide pour l'ion ammonium.

- L'importance de l'agitation thermique à température ambiante est

telle que les mouvements de l'ion ne peuvent être décrits correctement.

- A basse température (78 et 10 K), le mouvement de l'ion NH_4^+ est caractérisé par une oscillation privilégiée de l'ion autour d'un de ses axes C_3 . Les amplitudes des mouvements de libration autour de cet axe sont des 30° à 78 K et 21° à 10 K.

- Chaque ion NH_4^+ est entouré par dix oxygènes avec des distances N-O comprises entre 2,9 et 3,25 Å. Deux des quatre hydrogènes sont liés à des oxygènes par liaison hydrogène de manière identique - 1 H est lié plus fortement et le quatrième plus faiblement - Ceci suggère que les mouvements de rotation des ions ammonium sont encore complexes même à 10 K.

Les techniques d'études les plus récentes telles que la résonance magnétique nucléaire à 1,2 K, diffraction neutronique à 10 K, appliquées au composé NH_4ClO_4 ne permettent donc pas de décrire simplement les mouvements de l'ion NH_4^+ dans le cristal.

Les résultats fragmentaires que nous avons obtenus jusqu'à présent sur NH_4AlCl_4 indiquent que les mouvements de l'ion ammonium dans ce cristal sont vraisemblablement aussi complexes.

- CHAPITRE IV -

ATTRIBUTION DES RAIES DE VIBRATION DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN ET D'ABSORPTION INFRAROUGE DE $\text{NH}_4 \text{AlCl}_4$ ET $\text{ND}_4 \text{AlCl}_4$

Au chapitre II, nous avons montré que l'analyse de certaines bandes de diffusion Raman permet de fixer le choix du groupe d'espace. Seul le groupe Pnma (D_{2h}^{16}) convient. Cette étude nous a conduits par la même occasion à préciser certains sites cristallographiques ; les plus intéressants étant ceux des atomes d'aluminium et d'azote. Ces résultats sont nécessaires pour l'attribution des raies de vibration que nous observons.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Comme nous le signalons au chapitre I, à cause de l'hygroscopicité des composés, nous les analysons par spectrométrie Raman dans des tubes de verre pyrex scellés sous atmosphère inerte. Pour les poudres polycristallines ou les cristaux maclés, des tubes de 6 mm de diamètre sont utilisés. Dans le cas des monocristaux, nous utilisons des tubes adaptés à leurs dimensions. Pour nos études en diffusion Raman, la taille optimale doit être de l'ordre de quelques mm^3 . Dans le cas présent les échantillons présentent des faces naturelles bien nettes, il n'a pas été nécessaire de les tailler.

Pour les études à température de l'hélium, nous avons utilisé un cristal enrobé de nujol, séché sur sodium, afin de le protéger contre les risques d'hydratation lors de sa mise dans le cryostat. Cette façon de procéder a pour but de mieux refroidir le cristal. Des échantillons pulvérulents, placés dans des tubes de 2 mm de diamètre, ne nous donnent pas les résultats attendus à cause d'un gradient élevé de température. Comme le cristal ne se clive pas aux basses températures, cette méthode semble la mieux adaptée dans ce cas.

Pour les études par spectroscopie infrarouge, nous réalisons des suspensions dans un liquide dispersif. Lorsque nous opérons en présence de nujol, nous remarquons que le chloroaluminate se mélange mal et qu'il est très difficile d'homogénéiser la suspension sur les faces à cause de la formation de plaques. De plus, les spectres présentent très vite des bandes saturées ; nous avons donc été obligés d'opérer en présence d'une quantité très faible de produit dans le nujol. Les faces employées sont dans ce cas en iodure de césium.

Les suspensions dans le fluorolube par contre sont plus faciles à réaliser et sont homogènes ; nous utilisons dans ces conditions des faces en fluorure de calcium.

II - ETUDE DES MODES DE VIBRATION PAR DIFFUSION RAMAN DU CHLOROALUMINATE D'AMMONIUM

II.1 - Modes internes de vibration

Précédemment, nous avons montré que les atomes d'aluminium et d'azote sont dans des sites c de symétrie C_s et effectué le dénombrement des modes normaux de vibration dans le cristal à l'aide du tableau de corrélation (Fig. 8).

II.1.a - Anion $AlCl_4^-$:

Les modes internes de l'ion $AlCl_4^-$ se situent dans le domaine des basses fréquences et nous les observons sur les spectres à température ambiante (Fig. 12 et 18) aux valeurs suivantes :

$$\nu_1^- (A_1) = 356 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2^- (E) = 126 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3^- (F_2) = 485-503 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4^- (F_2) = 184 \text{ cm}^{-1}$$

La comparaison du spectre à température de l'hélium et celui du cristal orienté à température ambiante nous permet de proposer une attribution des raies.

Le monocristal utilisé pour cette étude est orienté par mesure du taux de dépolarisation d'une raie totalement symétrique.

La convention utilisée est celle préconisée par PORTO (20). Pour réaliser les conditions expérimentales désirées, nous plaçons sur le faisceau incident polarisé rectilignement une lame $\lambda/2$ faisant varier le plan de polarisation et sur le faisceau diffusé un analyseur qui permet de sélectionner les vecteurs champ électrique dans la direction des axes cristallographiques.

Dans le groupe facteur D_{2h} , quatre espèces sont actives en diffusion Raman ; ce sont les A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} . Elles se répartissent de la façon suivante :

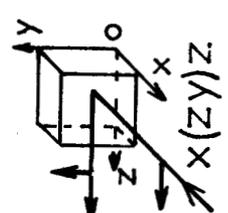
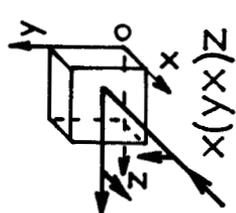
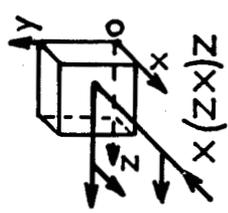
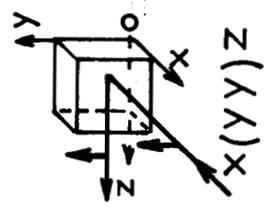
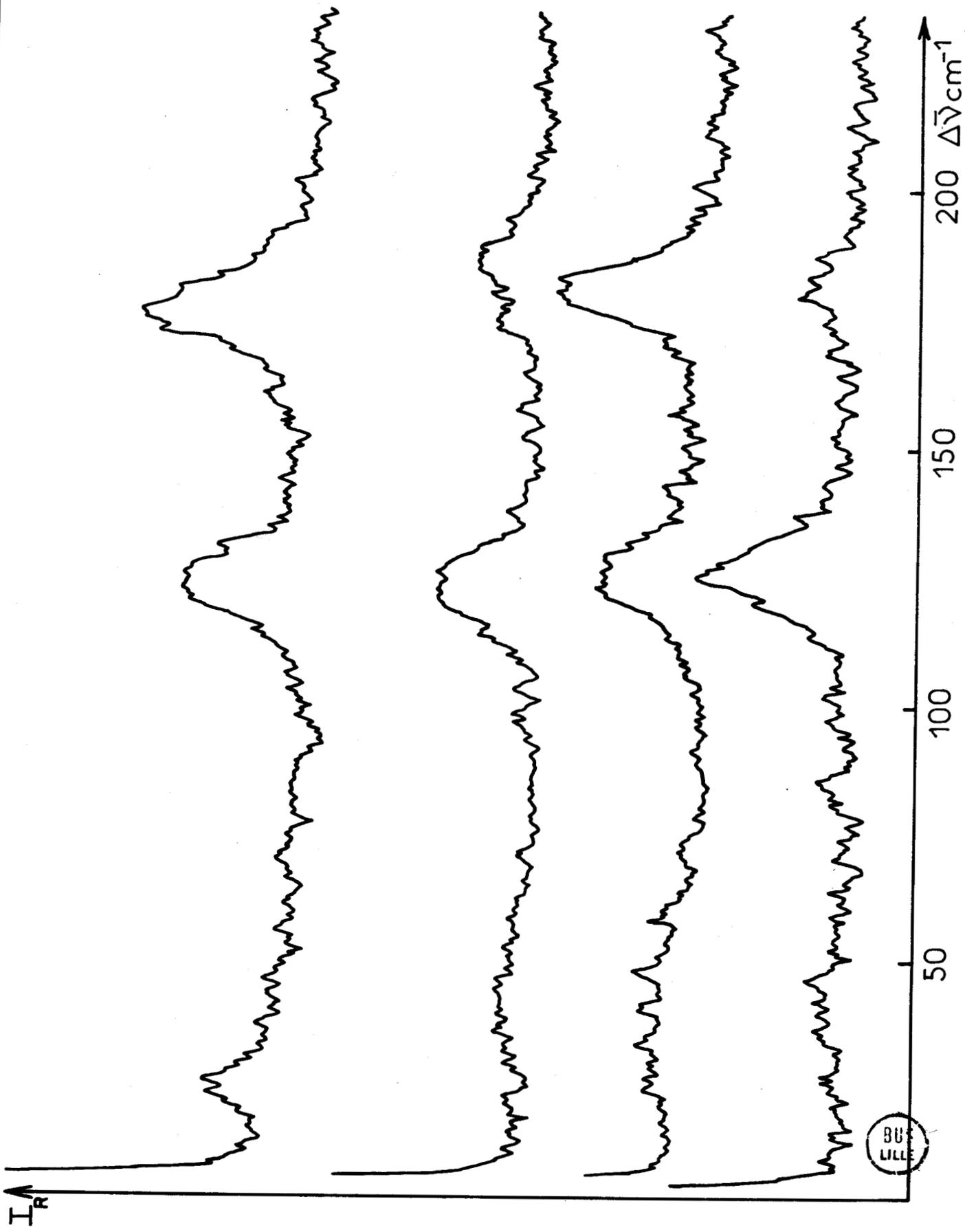


Fig:18 Spectres de diffusion Raman du cristal orienté de NH_4AlCl_4

Espèces	X(YY)Z	X(YX)Z	X(ZX)Z	X(ZY)Z
A _g	X	-	-	-
B _{1g}	-	X	-	-
B _{2g}	-	-	X	-
B _{3g}	-	-	-	X

X : l'espèce est non polarisée pour cette combinaison

- : espèce partiellement polarisée

La fréquence $\nu_1^-(A_1)$ se compose de deux raies de type A_g et B_{2g}.
 L'attribution se fait sans ambiguïté : La valeur 351 cm⁻¹ correspond à
 la fréquence de type B_{2g} et la 356 cm⁻¹ à celle de type A_g.

La fréquence $\nu_2^-(E)$ doit éclater en quatre composantes : A_g + B_{1g}
 + B_{2g} + B_{3g}.

A température de l'hélium liquide, nous mettons en évidence trois
 raies et un épaulement aux valeurs 120, 125, 128 et 133 cm⁻¹ qui corres-
 pondent aux modes suivants :

120 cm ⁻¹	B _{2g}
125 cm ⁻¹	A _g
128 cm ⁻¹	B _{1g}
133 cm ⁻¹	B _{3g}

Les fréquences ν_3^- (F_2) et ν_4^- (F_2) donnent par effet de site puis par couplage intermoléculaire six raies chacune : $2 A_g + B_{1g} + 2 B_{2g} + B_{3g}$.

Pour la ν_4^- , cinq composantes sont discernables à température de l'hélium liquide. Nous les notons aux valeurs suivantes : 174, 178, 181, 185 et 193 cm^{-1} . L'attribution est la suivante :

Les modes A_g se situent à 178 et 181 cm^{-1}

Les modes B_{2g} à 174 et 185 cm^{-1}

puis les modes B_{1g} et B_{3g} au massif à 193 cm^{-1}

Par contre, la ν_3^- est d'intensité beaucoup trop faible pour distinguer ses composantes. Sur le spectre de diffusion à température de l'azote (Fig. 9), trois massifs sont observés et nous proposons l'attribution suivante :

le massif à 488 cm^{-1} pour les espèces A_g et B_{2g}

celui à 499 cm^{-1} également pour les espèces A_g et B_{2g}

et enfin le massif à 506 cm^{-1} pour les modes B_{1g} et B_{3g} .

L'attribution des modes internes de vibration est résumée dans le tableau suivant :

Fréquences	356 - 351	120-125-128-133	174-178-181 185-193	488-499-506
Attribution	ν_1^-	ν_2^-	ν_4^-	ν_3^-
Molécule isolée	A_1	E	F_2	F_2
Effet de site	A'	A' A''	A' A' A''	A' A' A''
Couplage intermoléculaire	A_g B_{2g}	B_{2g} A_g B_{1g} B_{3g}	B_{2g} A_g A_g B_{2g} B_{1g} B_{3g}	A_g B_{2g} A_g B_{2g} B_{1g} B_{3g}

II.1.b - de l'ion NH_4^+ :

L'ion ammonium étant très peu diffusant, l'observation de structure fine est peu probable étant données les conditions d'enregistrement. Nous nous sommes donc limités à une détermination de la position de ces bandes. A température ambiante, une seule bande large est visible à la valeur 3176 cm^{-1} . Au cours du refroidissement, elle glisse et s'affine (Fig. 15). A -180°C , nous la notons à 3161 cm^{-1} .

Par accumulation (voir appareillage) de spectres à cette température, un massif de faible intensité est alors visible vers 3250 cm^{-1} (Fig. 16).

A 298 K, la bande à 3176 cm^{-1} présente une dissymétrie :

- une épaule bien visible du côté des basses fréquences
- et une autre beaucoup moins franche vers les hautes fréquences.

Cette dernière apparaît très distinctement au cours du refroidissement, probablement en raison du glissement en fréquence du maximum. La composante située du côté des basses fréquences disparaît alors progressivement. L'étude du profil de la bande laisse donc supposer l'existence de deux raies. L'interprétation que nous proposons est la suivante :

- la raie provoquant la dissymétrie du côté des basses fréquences serait la seconde composante du mode d'espèce A_1 de l'ion NH_4^+

- l'autre bande proviendrait d'un effet de site de la fréquence ν_3^+ (F_2). Etant données la faible intensité et la largeur du massif repéré vers 3250 cm^{-1} , nous pouvons supposer l'existence d'une autre bande due elle aussi à l'effet de site. Cette hypothèse est tout à fait plausible ; les effets de site pouvant atteindre plusieurs dizaines de cm^{-1} .

Aucune autre bande de diffusion n'est observable par contre dans le domaine $1300-1750 \text{ cm}^{-1}$ où se trouvent généralement les modes ν_2^+ (E) et ν_4^- (F_2) de l'ion ammonium. Le spectre de diffusion à la température de 30 K montre l'existence d'une raie dans ce domaine 1411 cm^{-1} . Dans ces mêmes conditions de température, nous observons la fréquence ν_3^+ également. Au cours d'une étude du cation NH_4^+ , MATHIEU et POULET (25) remarquent que la valeur des fréquences ν_1^+ et ν_3^+ dépend de la nature du sel tandis que les déformations angulaires ν_2^+ et ν_4^+ n'y sont que peu sensibles.

En consultant les résultats des travaux de divers auteurs (22-25-30), il est possible de localiser les domaines de fréquence de cet ion dans différents sels :

Pour la ν_1^+ (A_1)	$3000-3200 \text{ cm}^{-1}$
Pour la ν_2^+ (E)	$1650-1700 \text{ cm}^{-1}$
Pour la ν_3^+ (F_2)	$3100-3340 \text{ cm}^{-1}$
Pour la ν_4^+ (F_2)	$1390-1450 \text{ cm}^{-1}$

Il paraît donc logique, en ce qui concerne NH_4AlCl_4 , d'attribuer par analogie les bandes de diffusion de la façon suivante :

$$\nu_1^+ (A_1) = 3161 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3^+ (F_2) = 3250 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4^+ (F_2) = 1411 \text{ cm}^{-1}$$

toutes ces valeurs étant relevées à une température de 30 K.

II.2 - Modes externes de vibration

Ce sont des modes de basses fréquences se situant généralement en-dessous de 500 cm^{-1} . A température ambiante, nous repérons deux

massifs de très faible intensité ; l'un à 25 cm^{-1} et l'autre plus large centré sur 45 cm^{-1} . A température de l'hélium liquide, nous notons des bandes à $94, 101 \text{ cm}^{-1}, 142 \text{ et } 148 \text{ cm}^{-1}$. D'après le tableau de corrélation, nous devons avoir en modes de libration : $1 A_g + B_{2g} + 2 B_{1g} + 2 B_{3g}$ et en translation : $2 A_g + 2 B_{2g} + 1 B_{1g} + 1 B_{3g}$.

Comme l'ion NH_4^+ n'est pas fixe dans la maille, les modes de libration correspondants ne peuvent être observés et par conséquent il ne reste que les modes de translation. Théoriquement, nous devons trouver 9 bandes ayant chacune deux composantes actives en diffusion Raman. Pratiquement nous n'atteignons pas ce résultat et ceci peut s'expliquer par la présence des deux bandes correspondant aux fréquences ν_2^- (E) et ν_4^- (F_2) situées vers $125 \text{ et } 185 \text{ cm}^{-1}$ qui doivent masquer les modes externes attendus dans ce domaine.

Etant donnée la faible diffusion de l'ion ammonium, nous avons pensé obtenir des résultats complémentaires par spectroscopie d'absorption infrarouge.

III - ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE

Dans l'hypothèse du groupe facteur D_{2h} , les modes actifs en infrarouge sont B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} ; l'espèce A_u étant inactive.

Nous avons réalisé des suspensions dans le nujol et dans le fluorolube à cause de la présence des bandes d'absorption des groupements méthyl du nujol dans la région de celles de l'ion ammonium.

III.1 - Etude de la suspension dans le nujol

A température ambiante (Fig. 20), nous observons une bande dont le sommet se situe vers 3242 cm^{-1} , qui présente deux épaulements à $3325 \text{ et } 3160 \text{ cm}^{-1}$, une autre à 1414 cm^{-1} . Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux obtenus par diffusion Raman étant donné que les activités sont différentes.

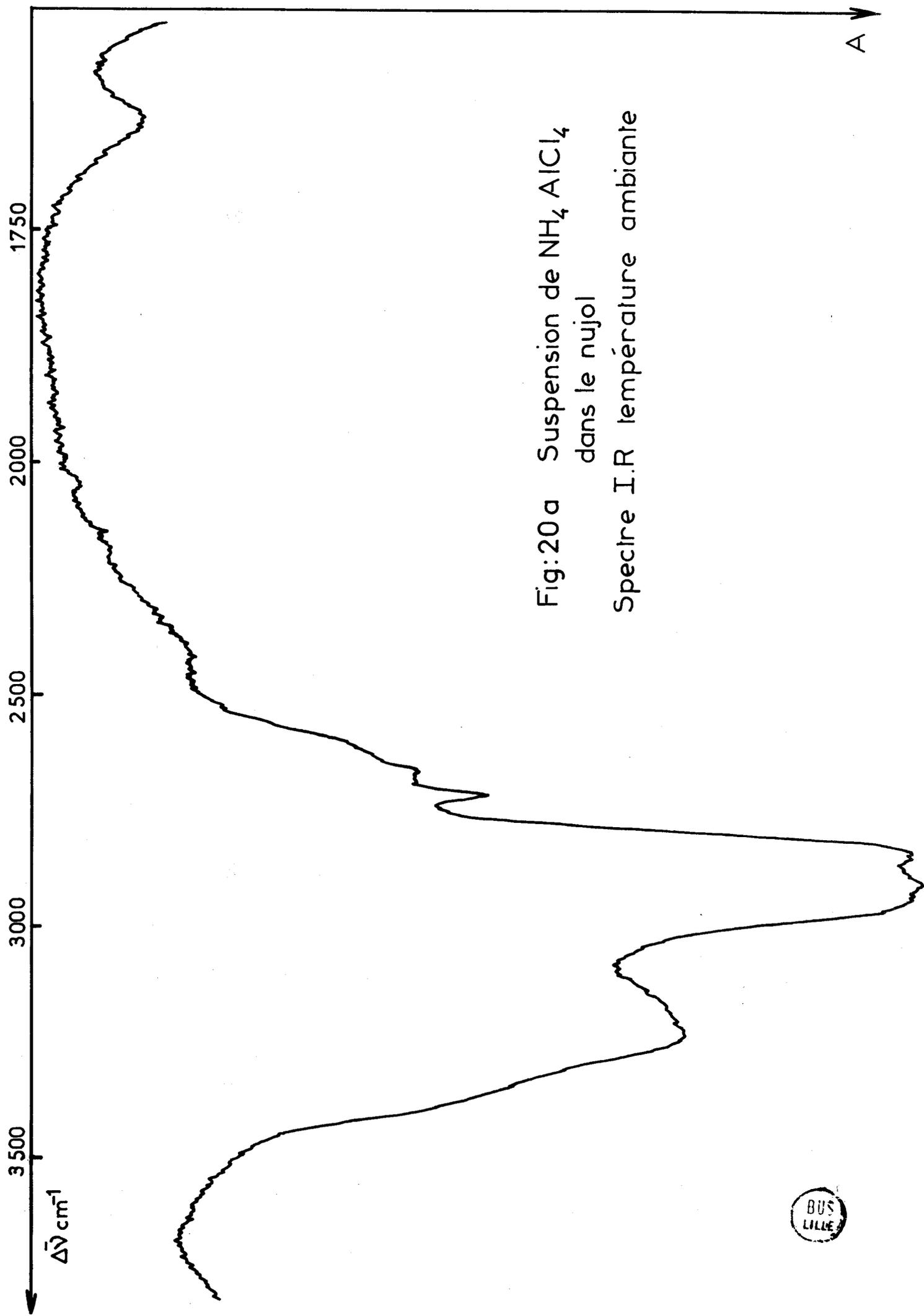


Fig:20 a Suspension de NH_4AlCl_4
dans le nujol
Spectre I.R température ambiante

BUS
LILLE

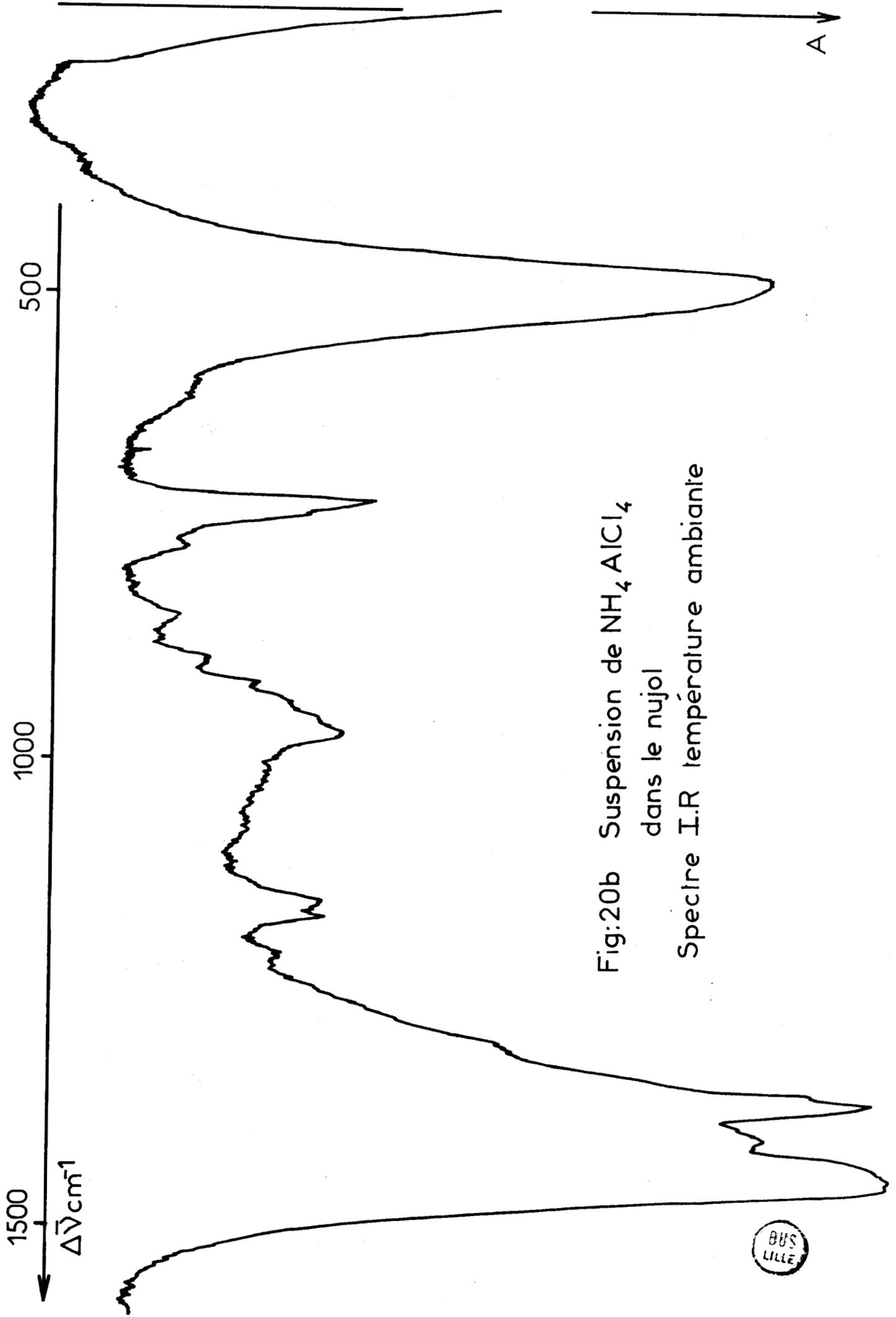


Fig:20b Suspension de NH_4AlCl_4
dans le nujol
Spectre I.R température ambiante

BUS
LILLE

Tout comme le spectre de diffusion Raman à température de l'azote, celui d'absorption infrarouge reste mal résolu (Fig. 21).

Dans le tableau suivant, nous résumons les valeurs des fréquences observées et leur attribution :

Valeurs des fréquences à température ambiante cm ⁻¹	Valeurs des fréquences observées à -180°C cm ⁻¹	Attribution
3325 ep	3320 ep	v ₃ ⁺
3242 lb	3250 lb	v ₃ ⁺
3160 ep	3160 tf	v ₁ ⁺
	3058 f	v ₄ ⁺ + v ₂ ⁺
	2816 ep	2 v ₄ ⁺
1414 F	1414 F	v ₄ ⁺
	514 ep	v ₃ ⁻
	501 F	v ₃ ⁻
485 F, 1	486 F	v ₃ ⁻

- lb : large bande
- ep : épaulement
- F : forte
- f : faible
- tf : très faible



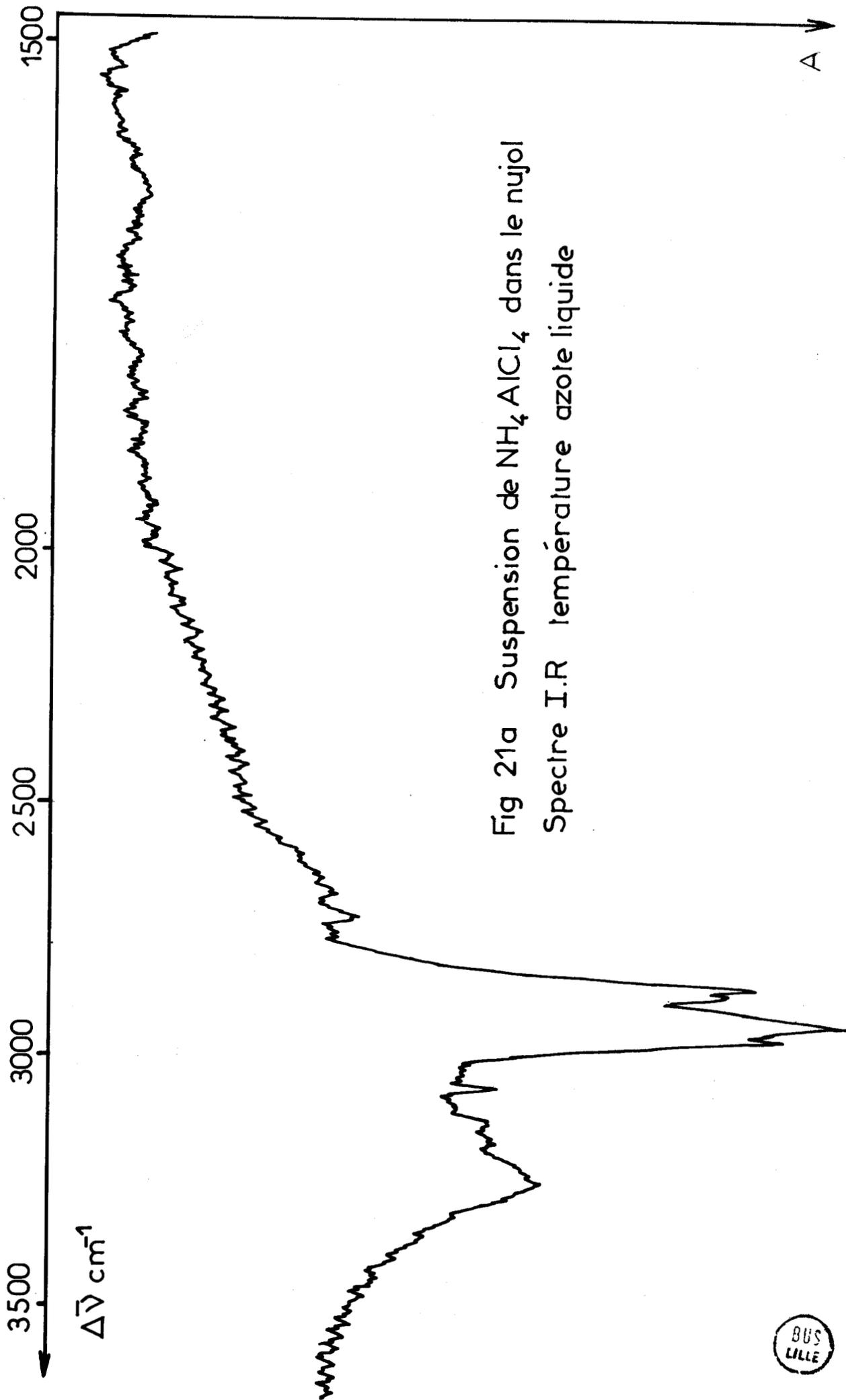


Fig 21a Suspension de NH_4AlCl_4 dans le nujol
Spectre I.R. température azote liquide

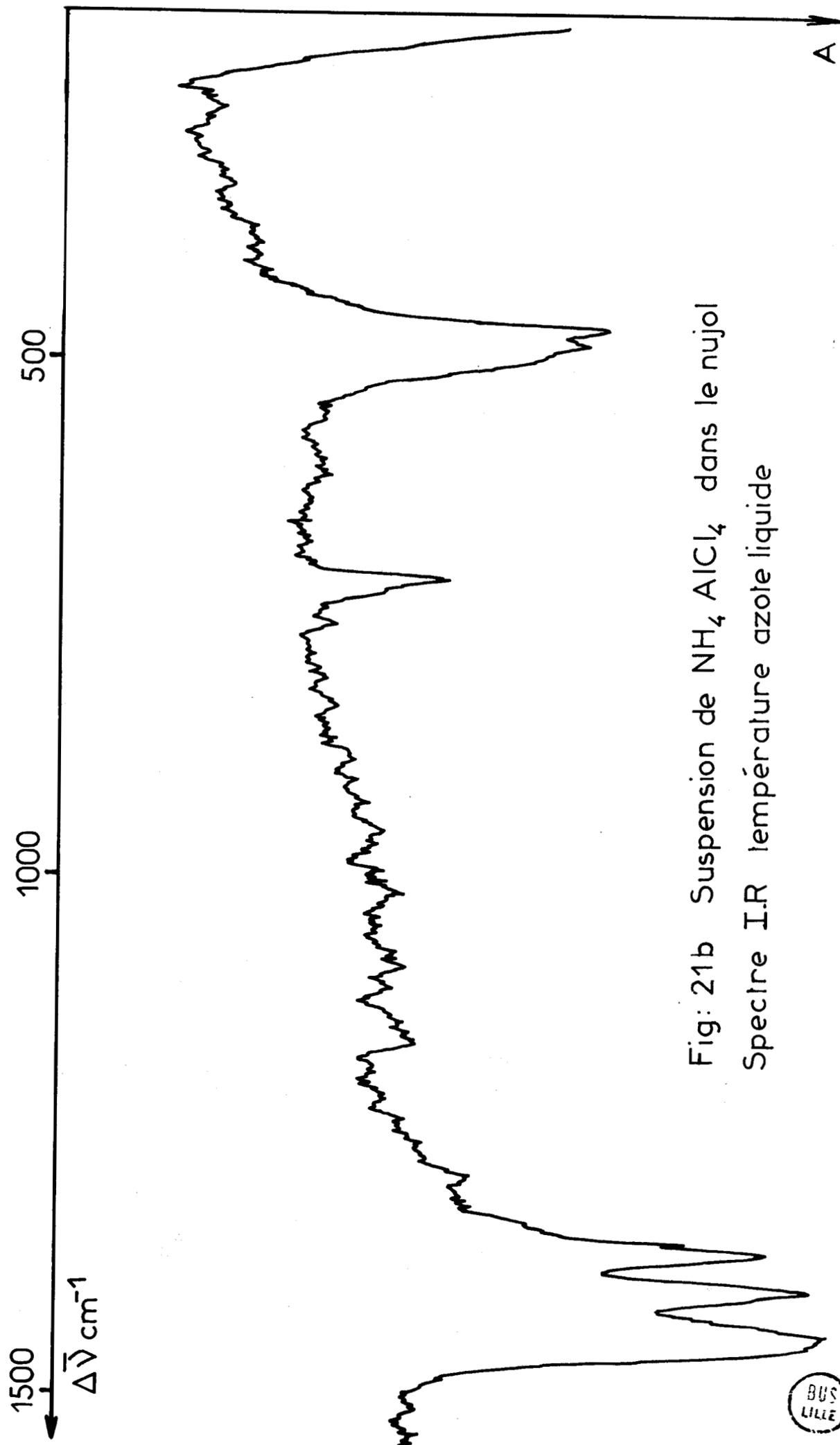


Fig: 21b Suspension de NH_4AlCl_4 dans le nujol
Spectre I.R. température azote liquide

Nous observons également d'autres épaulements à 536, 1155 et 1346 cm^{-1} que nous attribuons aux traces d'anhydride sulfureux adsorbées sur la poudre. L'harmonique de la 1346 cm^{-1} est même visible sur le spectre à température de l'azote. Etant donnée la largeur de certaines bandes de l'ion NH_4^+ et la présence assez proche de celle du nujol, nous avons enregistré les spectres d'absorption d'une suspension dans le fluorolube. L'utilisation des faces en chlorure de calcium ne permet pas d'examiner la région 1200-170 cm^{-1} , ce qui nous limite au domaine de l'ion NH_4^+ uniquement.

III.2 - Spectre d'absorption dans le fluorolube

Le spectre (Fig. 23-24) de l'ion ammonium présente l'avantage de ne pas être perturbé par les bandes d'absorption du nujol.

Nous avons résumé les résultats dans le tableau suivant :

Valeur des fréquences d'absorption à tempé- rature ambiante cm^{-1}	Valeur des fréquences d'absorption à -180°C cm^{-1}	Attribution
3327 ep	3320 ep	ν_3^+
3242 lb	3250	ν_3^+
	3230	ν_3^+
3160 ep	3158 tf	ν_3^+
3060 ep	3060 f	$\nu_2^+ + \nu_4^+$
	2818 tf	$2 \nu_4^+$
1412 F	1414 F	ν_4^+

lb : large bande

F : forte

f : faible

tf : très faible

ep : épaulement

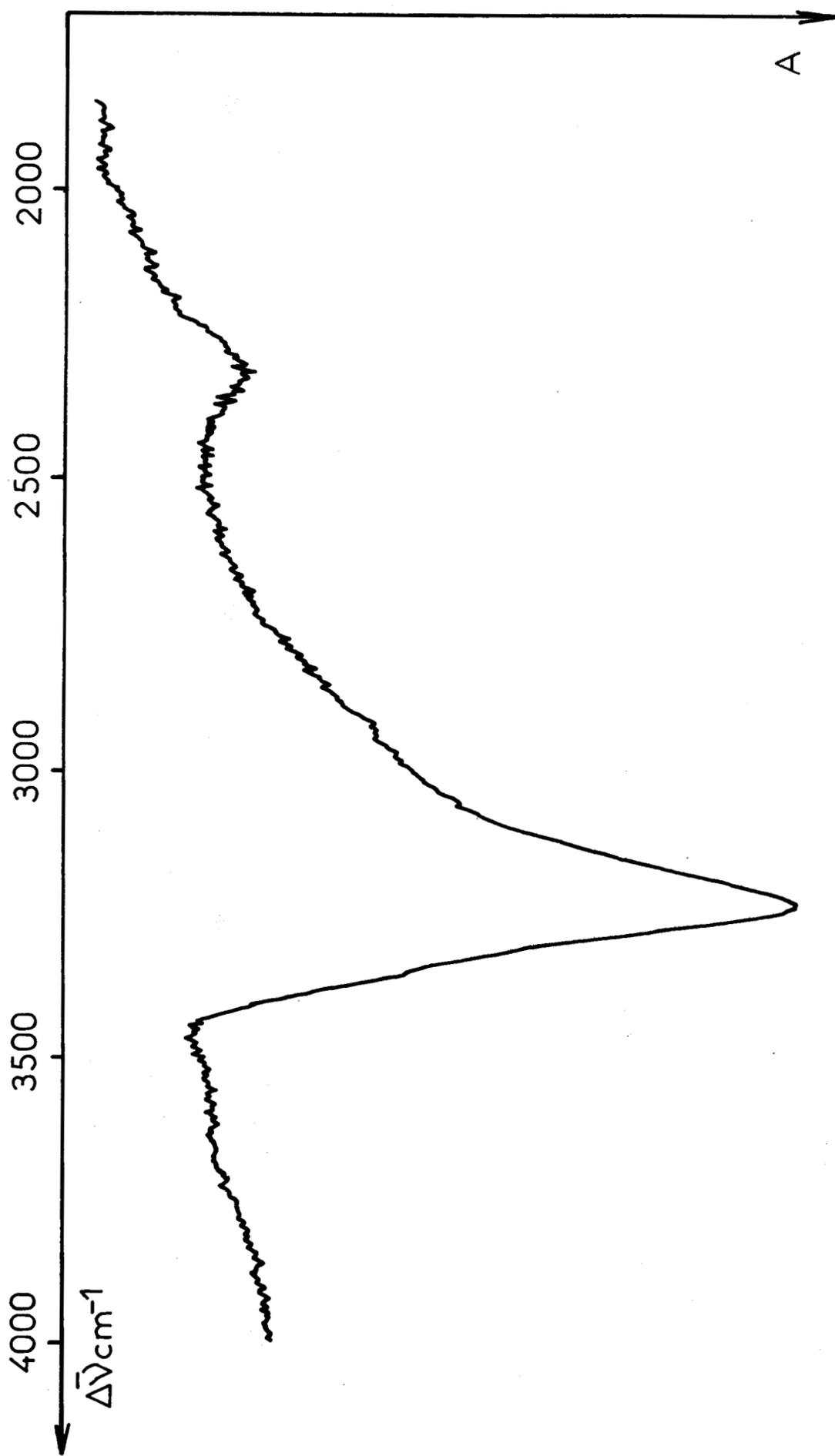


Fig: 23a Suspension de NH_4AlCl_4 dans le fluorolube
Spectre I.R température ambiante

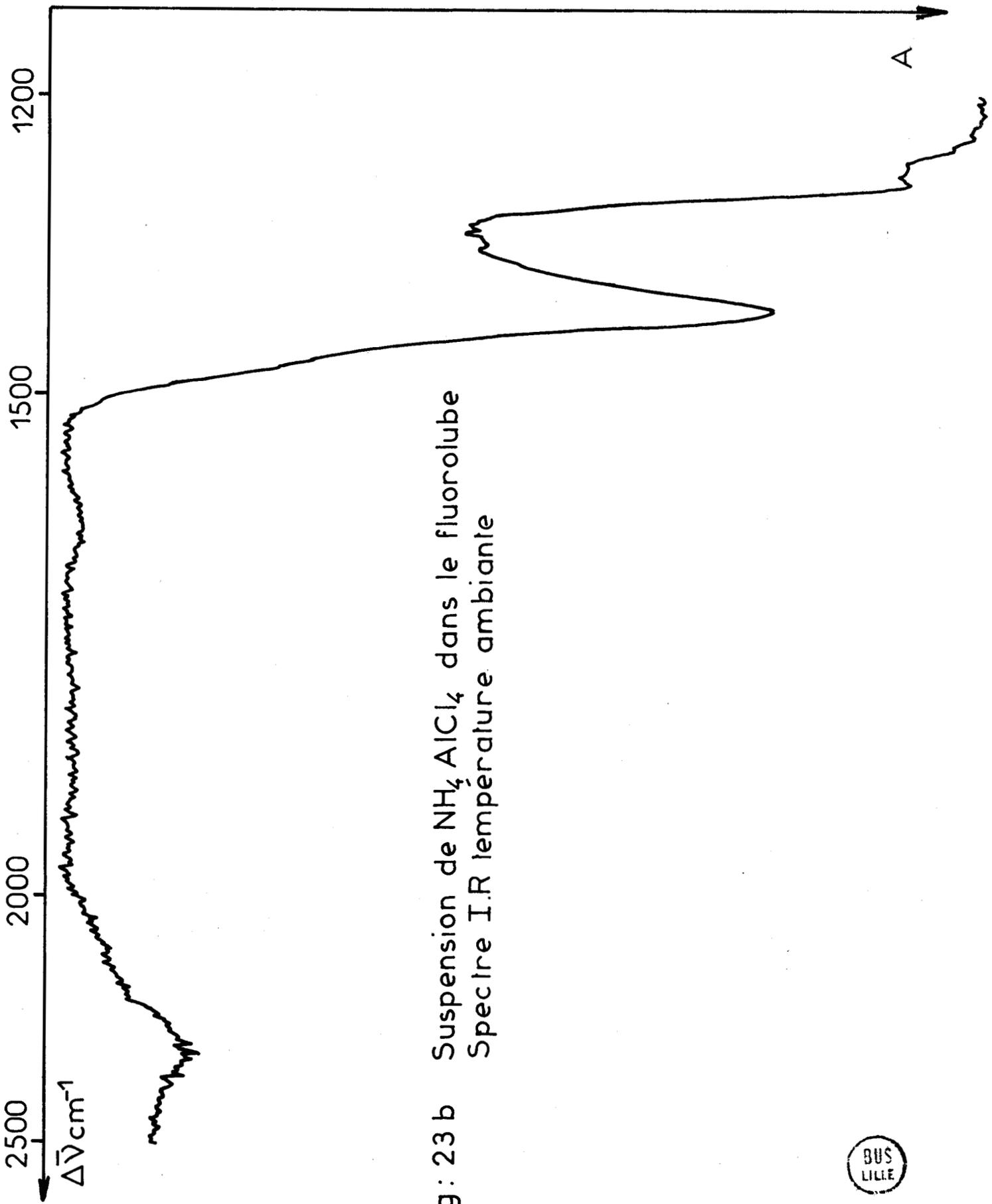


Fig: 23 b Suspension de NH_4AlCl_4 dans le fluorolube
Spectre I.R temperature ambiante

BUS
LILLE

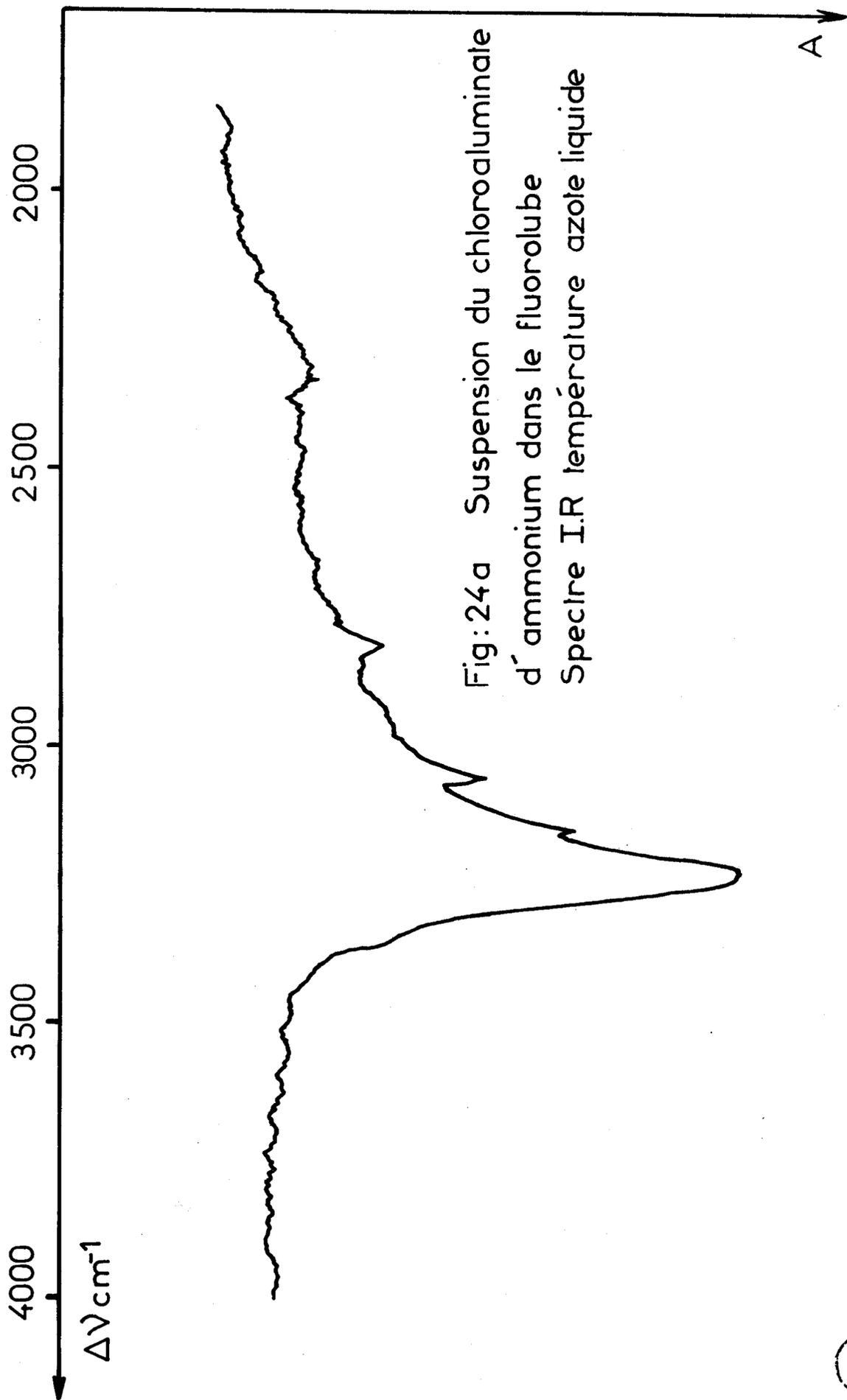


Fig: 24a Suspension du chloroaluminate
d'ammonium dans le fluorolube
Spectre I.R température azote liquide

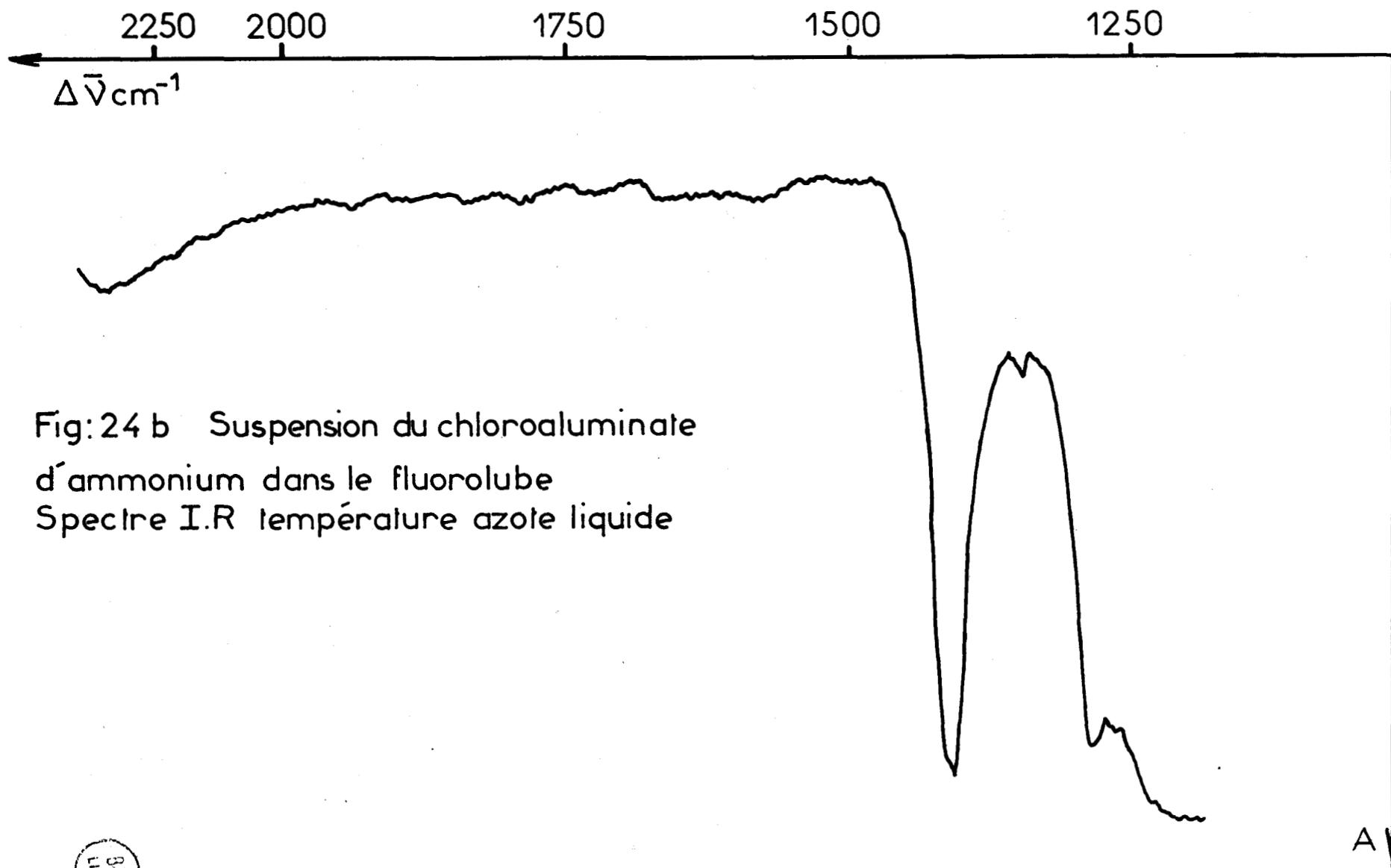


Fig: 24 b Suspension du chloroaluminate
d'ammonium dans le fluorolube
Spectre I.R. température azote liquide



III.3 - Discussion

Les résultats obtenus à partir de ces deux types de suspension sont en très bon accord. La fréquence ν_1^+ a pu être attribuée avec la valeur obtenue par diffusion Raman. Les autres valeurs ont été attribuées par comparaison avec celles obtenues par VAN RENSBURG et SCHUTTE (30) sur le perchlorate d'ammonium. Les résultats de leur analyse par spectroscopie infrarouge sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Fréquence (cm ⁻¹)		Attribution
300 K	17 K	
	3304	ν_3^+
3265	3285	ν_3^+
	3252	ν_3^+
	3198	ν_1^+
	3060	$\nu_2^+ + \nu_4^+$
	2826	2 ν_4^+
1415	1417	ν_4^+
1064	1409	ν_4^+
	1068	ν_3^-
935	935	ν_1^-
634	636	ν_4^-
625	621	ν_4^-

Nous constatons que les valeurs des fréquences relatives au perchlorate d'ammonium et au chloroaluminate d'ammonium sont assez proches. Seule la bande correspondant au mode E n'est pas observée, que ce soit en absorption infrarouge ou en diffusion Raman (30).

IV - ETUDE DES SPECTRES DE VIBRATION DU CHLOROALUMINATE D'AMMONIUM DEUTERIE

IV.1 - Spectre de diffusion Raman

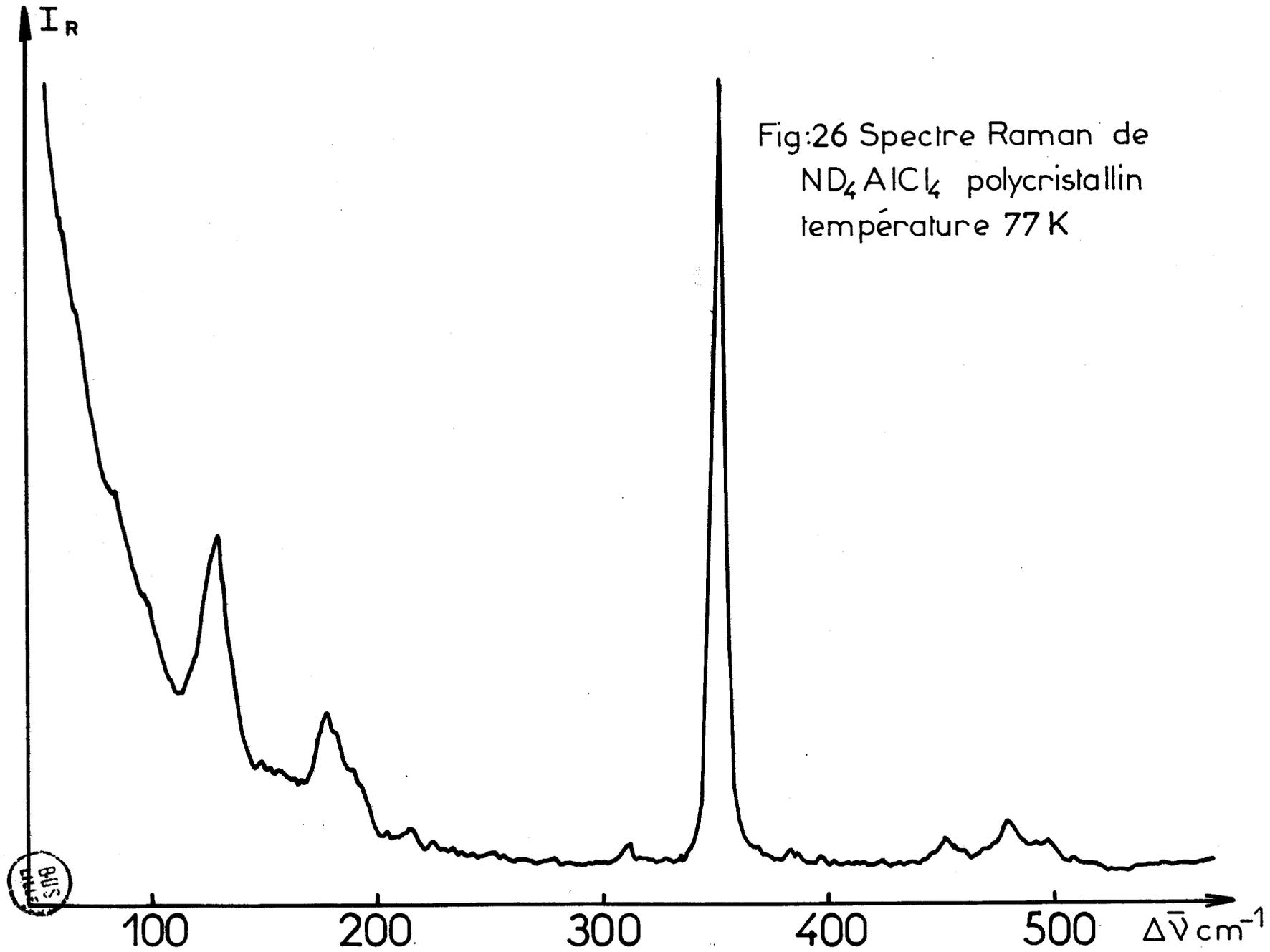
Le spectre de basses fréquences est comparable à celui de NH_4AlCl_4 : 4 bandes sont nettement visibles dont une intense à 355 cm^{-1} et deux autres plus faibles et plus larges à 126 et 177 cm^{-1} ainsi qu'un massif de faible intensité entre 480 et 500 cm^{-1} . Toutes ces bandes sont attribuables à l'ion AlCl_4^- ($\nu_1^- (A_1) = 355 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2^- (E) = 126 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3^- (F_2) = 480-500 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4^- (F_2) = 177 \text{ cm}^{-1}$)

Les valeurs des fréquences de cet ion dans NH_4AlCl_4 et ND_4AlCl_4 sont pratiquement inchangées, ce qui montre que l'interaction des cations NH_4^+ et ND_4^+ sur l'anion AlCl_4^- est identique. Aucune variation nette n'est observable lors d'une étude en fonction de la température (Fig. 25-26-27) de 298°K à 77°K , ce qui laisse penser que l'ion ammonium deutérié se comporte de la même façon que l'ion NH_4^+ .

Sur le spectre du cristal orienté (Fig. 13 et 28), nous déterminons les mêmes taux de dépolarisation pour chaque bande. Le mode $\nu_1^- (A_1)$ montre l'existence de deux composantes A_g et B_{2g} . En effet, pour les combinaisons $X (ZY) Z$ et $X (YX) Z$, les espèces A_g et B_{2g} sont partiellement polarisées tandis que pour $X (YY) Z$, l'espèce A_g est inchangée de même que pour la B_{2g} dans la combinaison $X (ZX) Z$.

Des extinctions très nettes sont notées sur la bande $\nu_4^- (F_2)$. Son analyse donne les fréquences suivantes : 172 , 176 , 184 , et 190 cm^{-1} . Ces maxima peuvent correspondre aux enveloppes de plusieurs raies puisque les composantes ne sont pas résolues. De plus comme nous l'avons déjà signalé à propos de NH_4AlCl_4 des modes externes de vibration peuvent être masqués par ces bandes.

Fig:26 Spectre Raman de
 ND_4AlCl_4 polycristallin
température 77 K



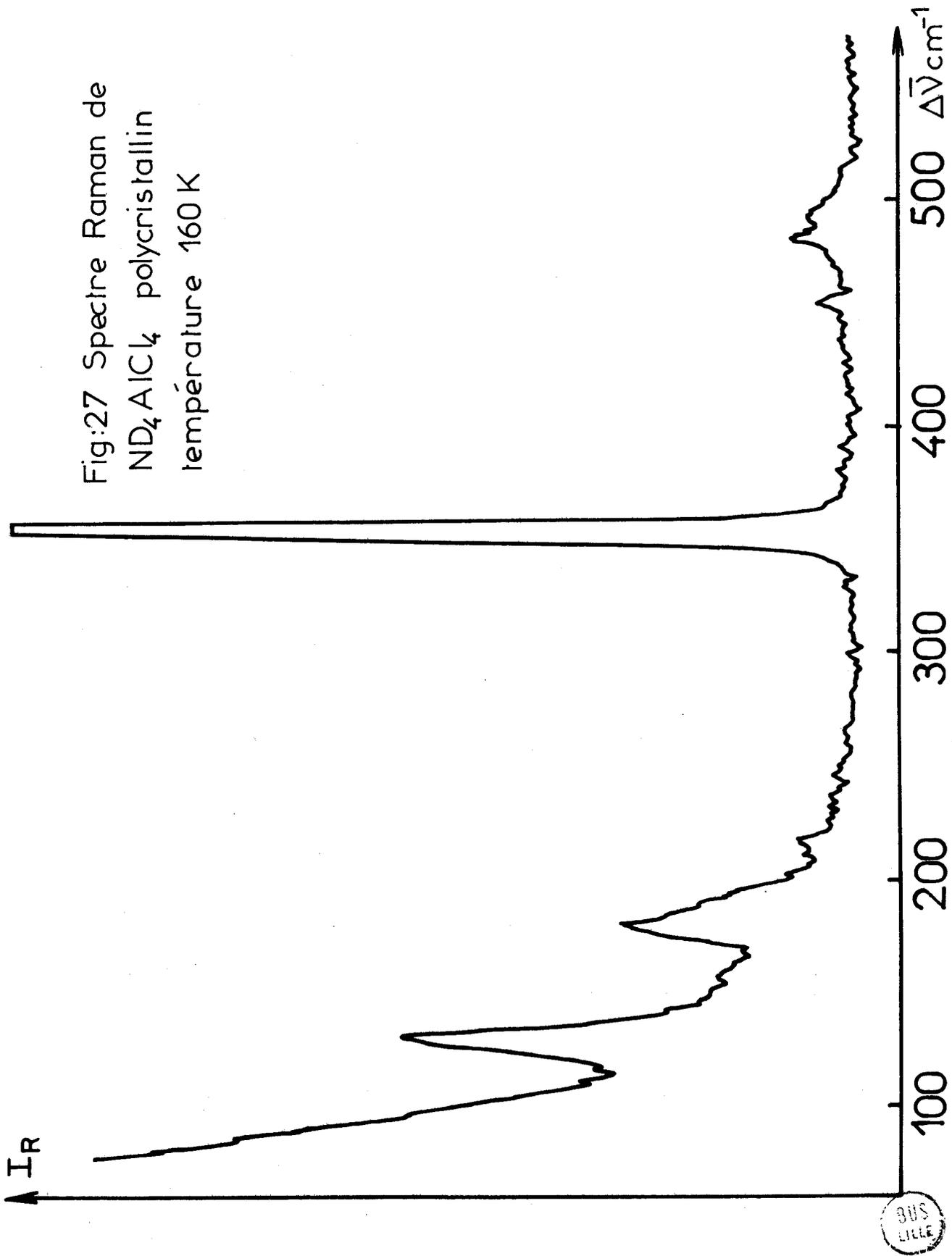
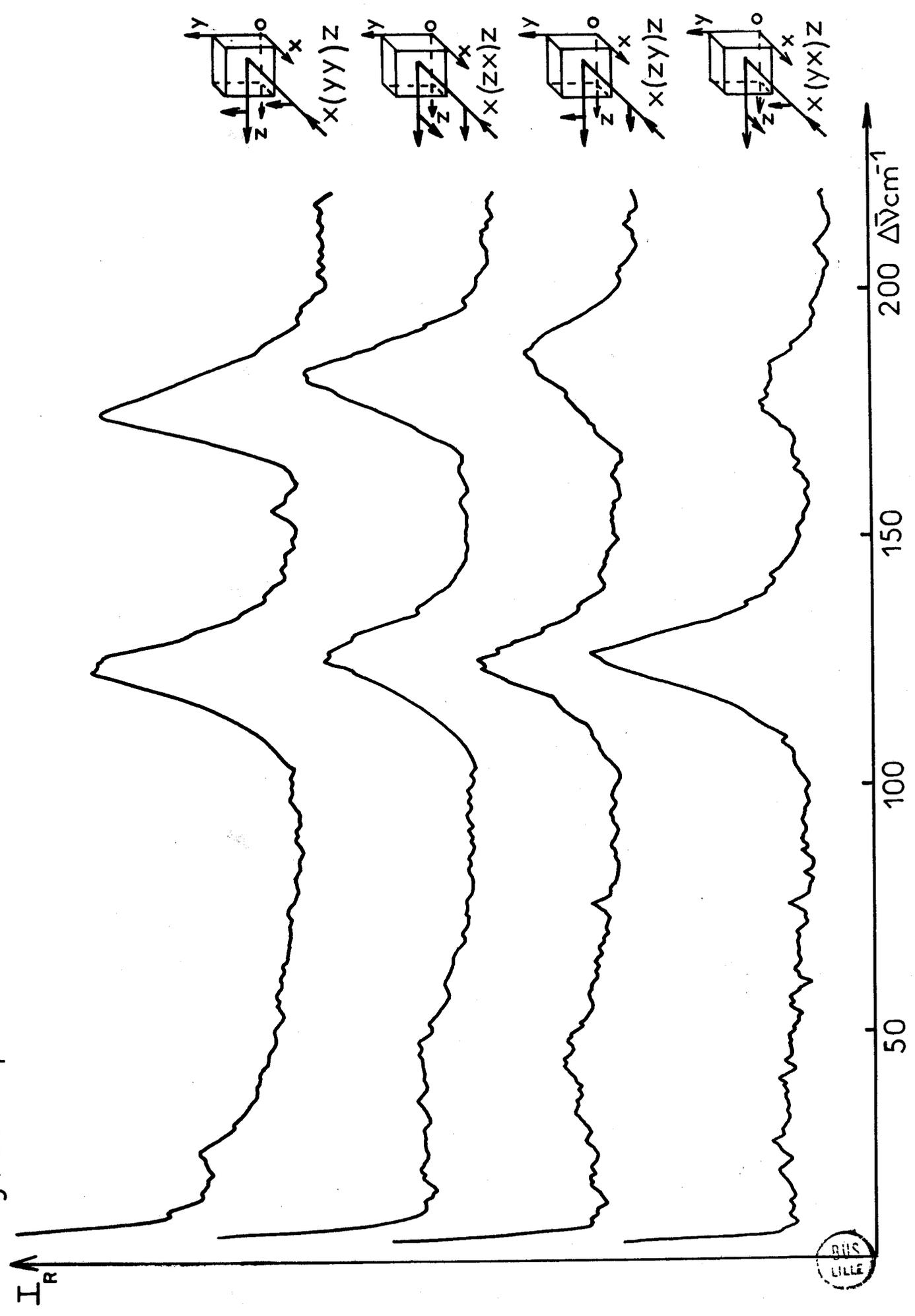


Fig : 28 Spectres de diffusion Raman du cristal orienté de ND_2AlCl_4



Pour la bande ν_2^- (E), il est très difficile de distinguer les différentes composantes par mesure du taux de dépolarisation. Quant à l'ion ND_4^+ , il est lui aussi très peu diffusant et nous avons noté à température ambiante deux de ses fréquences à 2282 et 2414 cm^{-1} . La plus intense (Fig. 29), est attribuée à la fréquence ν_1^+ (A_1). La seconde d'espèce F_2 très faible, n'est observée que dans la combinaison qui polarise fortement la composante A_1 , nous l'attribuons au mode ν_3^+ (Fig. 30).

Les valeurs des fréquences des modes internes et leur attribution sont récapitulées dans le tableau suivant :

Valeur des fréquences en cm^{-1}	Attribution
126	ν_2^-
172	ν_4^-
176	ν_4^-
184	ν_4^-
190	ν_4^-
355	ν_1^-
483	ν_3^-
499	ν_3^-
2282	ν_1^+
2414	ν_3^+

Pour les modes externes nous pouvons observer deux bandes peu intenses à 27 et 157 cm^{-1} et un massif très large et également de faible intensité centré sur 45 cm^{-1} . Le chevauchement des modes externes et internes de l'ion AlCl_4^- et l'absence de l'évolution du spectre au cours du refroidissement rendent l'interprétation difficile.

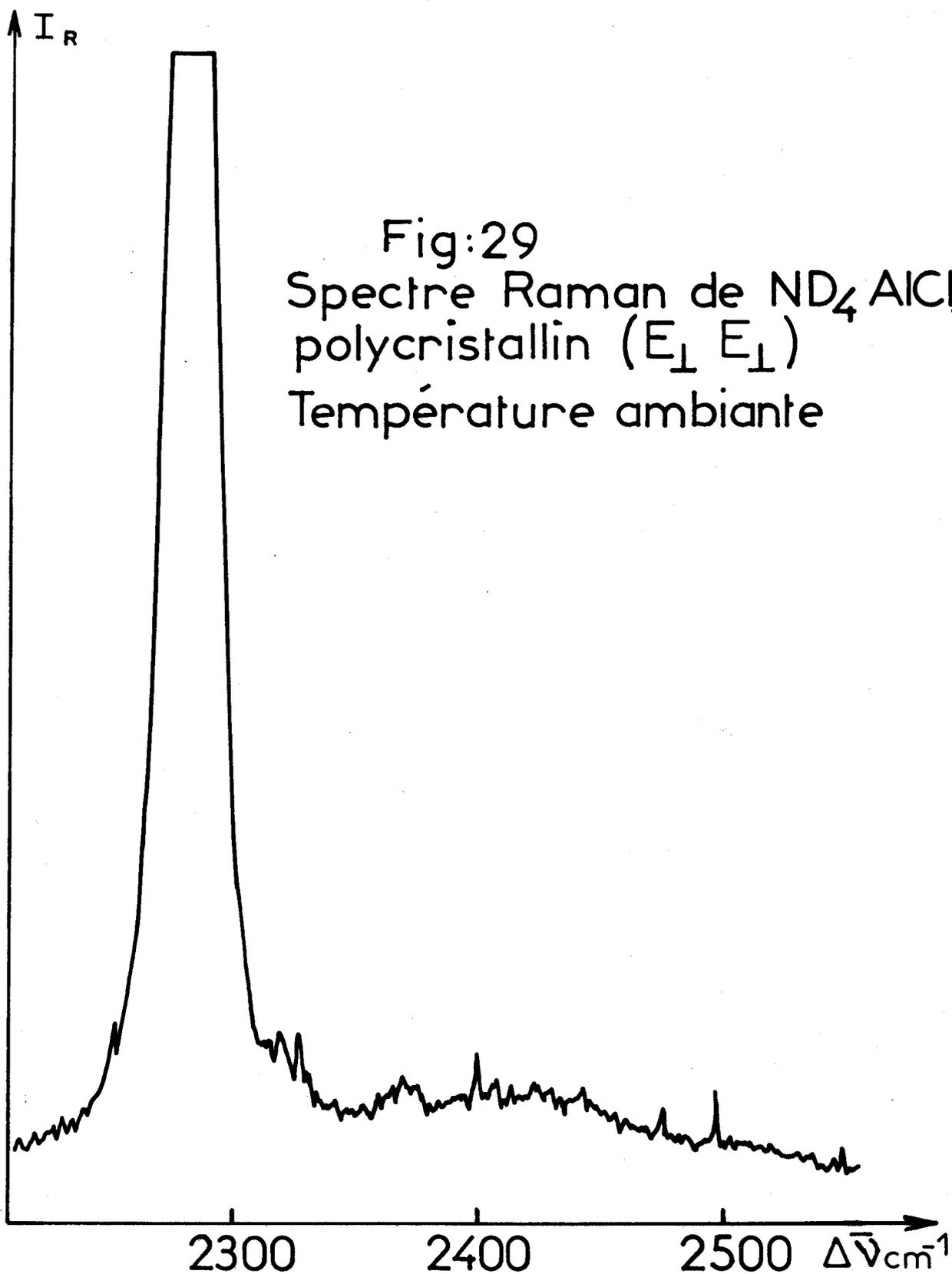
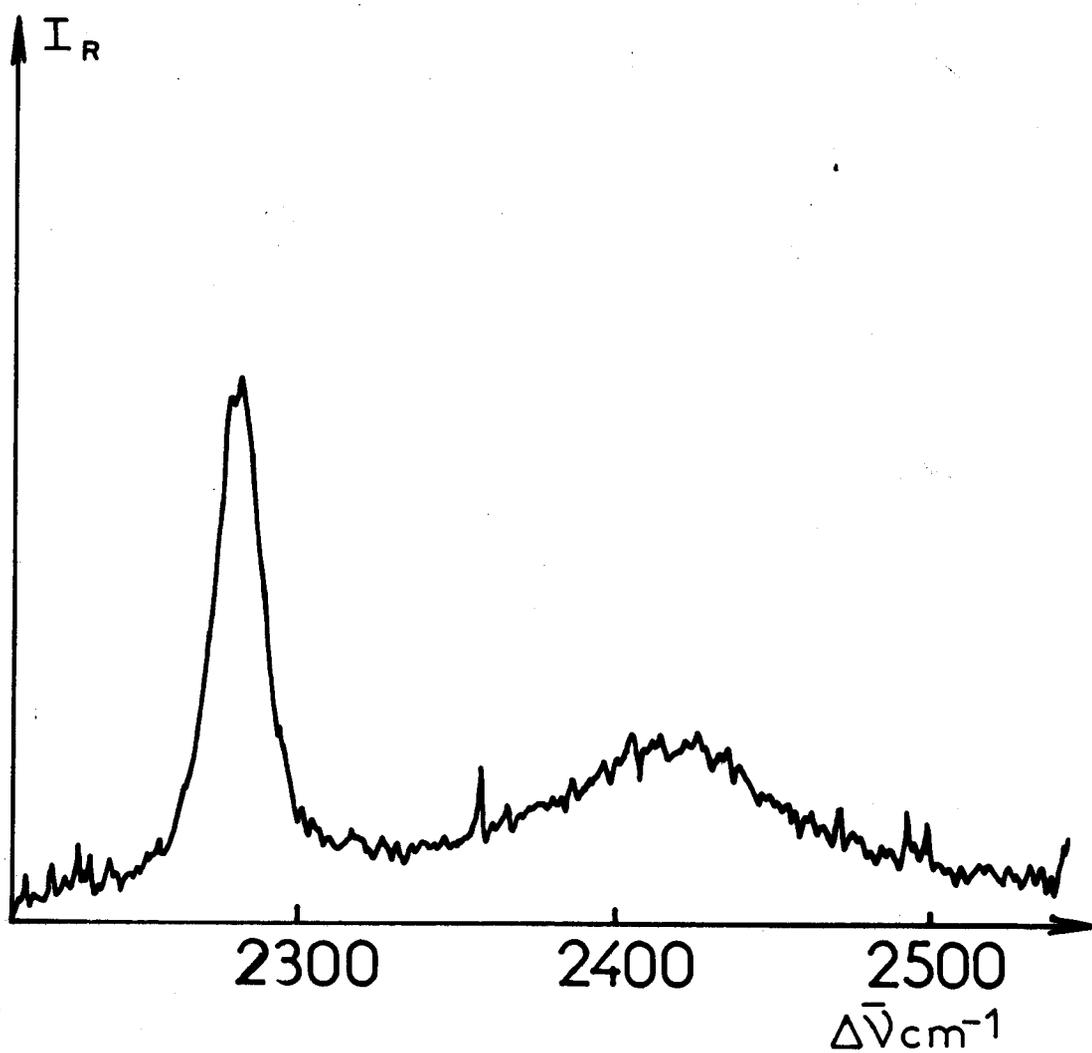


Fig:29
Spectre Raman de ND_4AlCl_4
polycristallin ($E_{\perp} E_{\perp}$)
Température ambiante

Fig:30
Spectre Raman de ND_4AlCl_4
polycristallin ($E_{||}$, E_{\perp})
Température ambiante



Nous avons également enregistré les spectres d'absorption infrarouge de ce composé.

IV.2 - Spectres d'absorption infrarouge

Les suspensions ont été réalisées dans le nujol.

Tout comme pour le chloroaluminate d'ammonium, les bandes ν_3^+ et ν_4^+ sont mieux observées en absorption infrarouge qu'en diffusion Raman (Fig. 31 et 32).

Deux bandes d'intensité égale sont notées vers 2430 et 1070 cm^{-1} . Les attributions ainsi que les valeurs des fréquences à température ambiante et à -180°C sont exposées dans le tableau suivant :

Température ambiante	-180°C	Attribution
3150 bf	3212 bf	$(\text{NH}_x\text{D}_y^+)$
2504 ep	2530 ep	$2\nu(\text{NH}_3\text{D}^+)$
	2452 ep	ν_3^+
2432 1b		ν_3^+
	2426 1b	ν_3^+
2330 ep	2356 ep	$\nu(\text{NH}_3\text{D}^+)$
	2280 f	ν_1^+
	2250 tf	$\nu_4^+ + \nu_2^+$
2140 ep	2140 f	$2\nu_4^+$
1262 tf	1260 f	$\nu\text{NH}_3\text{D}^+$
1120 ep	1118 ep	$\nu(\text{NH}_3\text{D}^+)$
1072 1b	1073 1b	ν_4^+
1020 ep	1028 ep	ν_4^+

2600 2500 2400 2300 2200 2100

$\Delta\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$

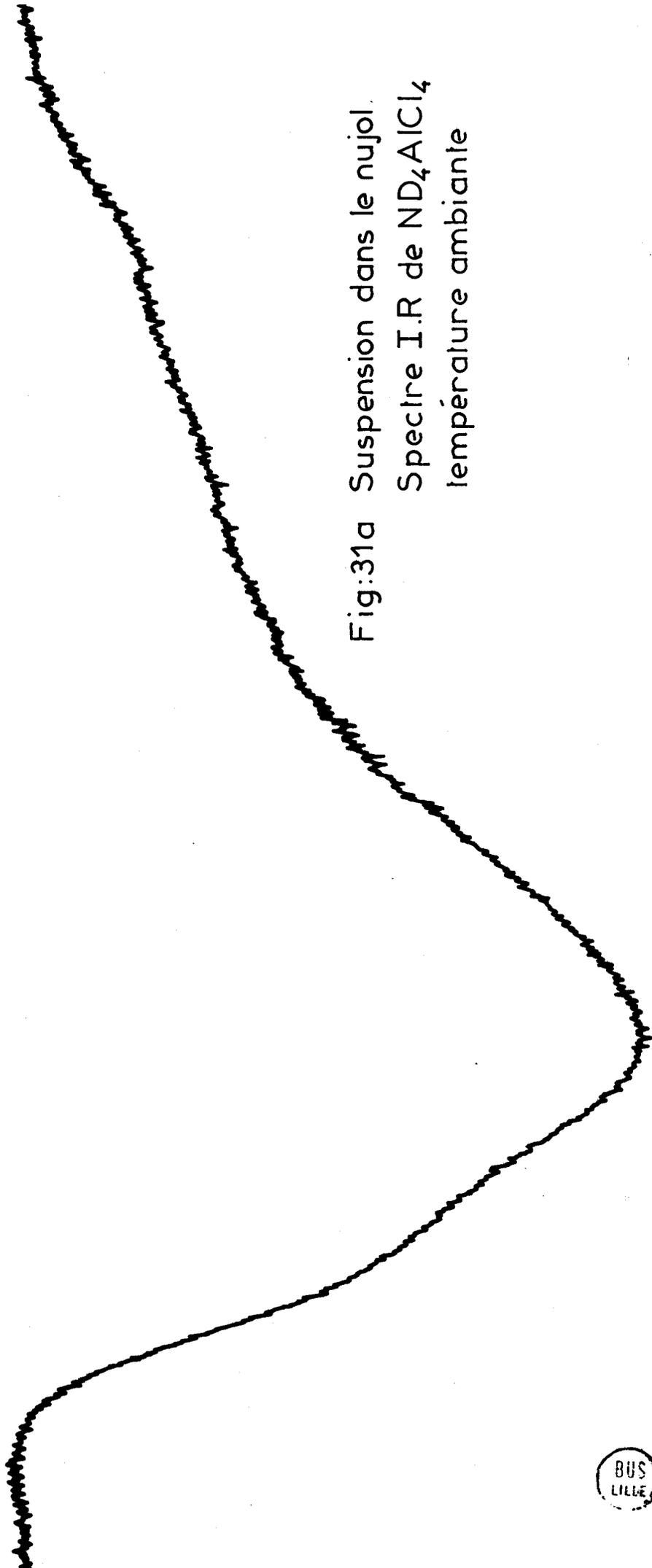


Fig:31a Suspension dans le nujol.
Spectre I.R de ND_4AlCl_4
température ambiante

Fig:31 b Suspension dans le nujol. Spectre I.R de ND_4AlCl_4
température ambiante.

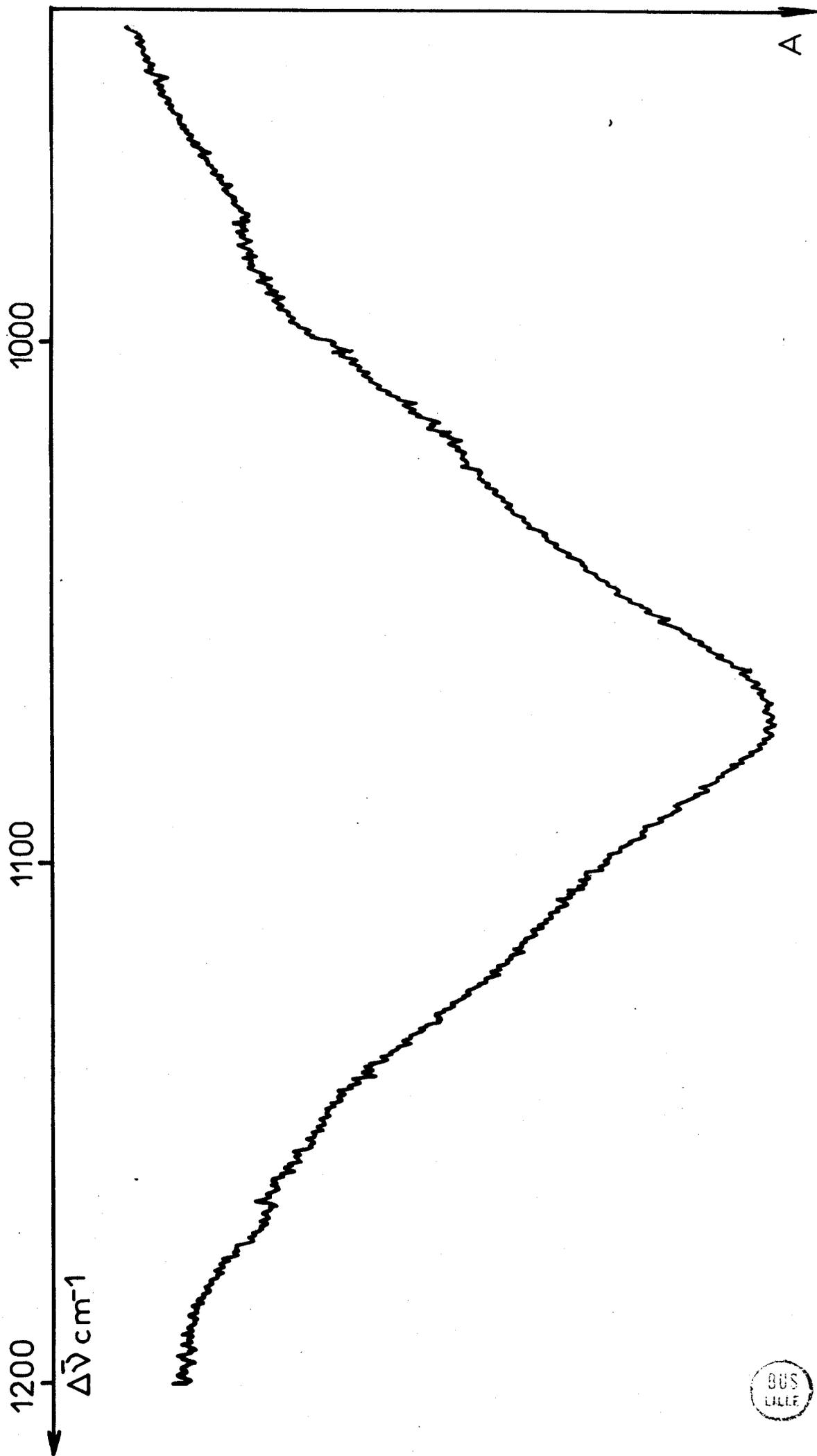


Fig 32 a Suspension dans le nujol. Spectre I.R de ND_4AlCl_4
température azote liquide

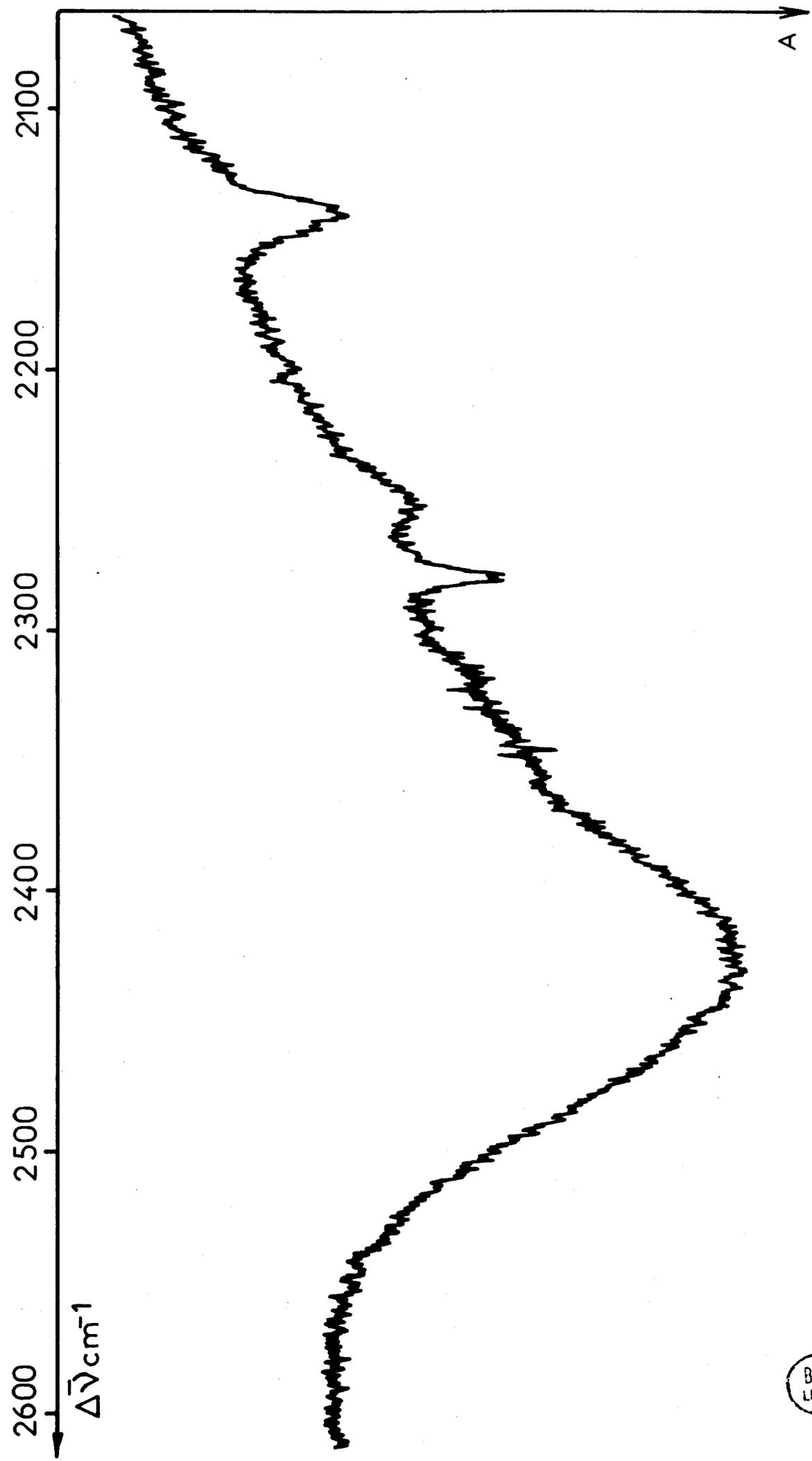
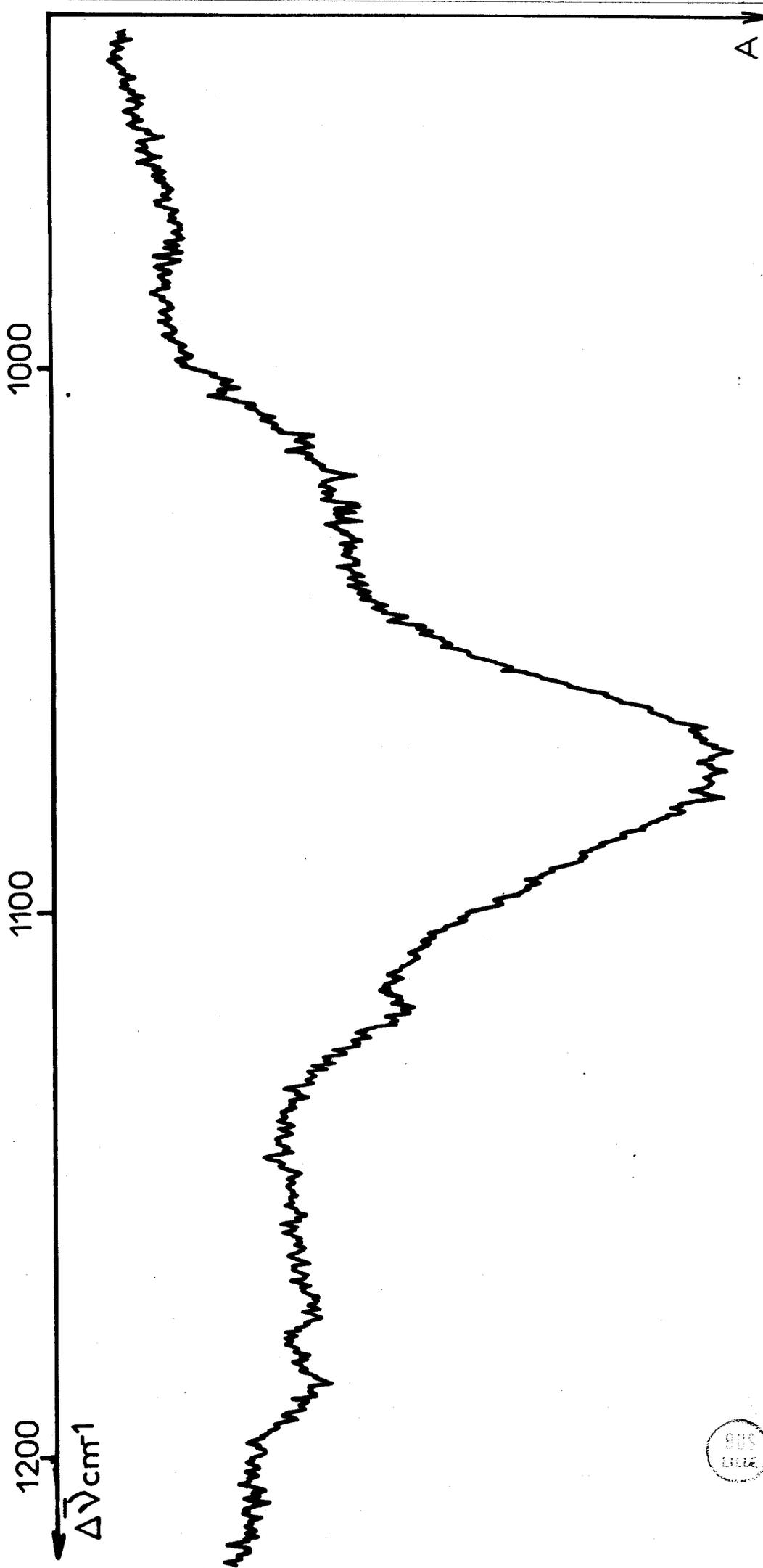


Fig:32 b Suspension dans le nujol
Spectre IR de ND_4AlCl_4
température azote liquide



bf : bande faible
 lb : large bande
 f : faible
 tf : très faible
 ep : épaulement

VAN RENSBURG et SCHUTTE ont également enregistré le spectre d'absorption infrarouge de ND_4ClO_4 à 300 et 17 K. Les résultats sont les suivants :

Fréquences (cm^{-1})		Attribution
300 K	17 K	
2459	2469	ν_3^+
	2445	ν_3^+
	2300	ν_1^+
	2090	$\nu_2^+ + \nu_4^+$
	1085	ν_4^+ ?
	1055	ν_4^+
1058	1060	ν_3^-
935	935	ν_1^-
623	618	ν_4^-



L'interprétation de ce spectre dans la région $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ est rendue plus difficile à cause de la présence des bandes des ions ND_4^+ et ClO_4^- .

IV.3 - Conclusion

Il est intéressant de remarquer que les ions ammonium et ammonium deutérié se comportent de la même façon vis à vis de l'anion AlCl_4^- . En effet, le spectre de diffusion Raman en basses fréquences est identique pour les deux composés NH_4AlCl_4 et ND_4AlCl_4 .

La comparaison des valeurs des fréquences de NH_4^+ et ND_4^+ dans NH_4AlCl_4 , ND_4AlCl_4 et NH_4ClO_4 et ND_4ClO_4 facilite l'attribution.

-oo0oo-

- CONCLUSION -

Nous avons montré que la méthode générale de préparation des chloroaluminates alcalins et alcalinoterreux en solution, est également applicable au sel d'ammonium et à son homologue deutérié.

La purification préalable du chlorure d'aluminium conduit à un produit de qualité satisfaisante. Ce dernier peut encore - en raison de sa stabilité thermique à l'état fondu - subir une purification optimale par zone fondue.

Les techniques classiques de cristallisation s'avérant inadaptées, nous avons eu recours à l'utilisation d'un réacteur scellé. Les cristaux ainsi obtenus sont d'excellente qualité.

L'utilisation conjointe des Rayons X et de la Spectrométrie Raman nous a permis de fixer le groupe d'espace et de préciser les sites occupés par les atomes dans la maille (à l'exclusion des hydrogènes).

L'absence d'effets de sites et de couplages intermoléculaires, même à très basse température, nous a conduits à entreprendre l'étude de l'ion ammonium plus en détail. Nous montrons par des analyses spectrales (Infrarouge et Résonance Magnétique Nucléaire du proton) que l'ion NH_4^+ est en agitation dans le cristal quelque soit la température.

Nous proposons, dans le dernier chapitre, une attribution des modes normaux de vibration à partir des résultats obtenus par diffusion Raman sur monocristal.

Nous espérons étendre ce travail aux chlorogallate et chloroindate d'ammonium dans le but de mettre en évidence l'effet de l'atome central sur la symétrie de l'ion $MC1_4^-$. Nous envisageons également une étude par spectrométrie Raman du chloroaluminate d'ammonium à l'état fondu en tant que solvant.

-00000-

- ANNEXE I -

APPAREILLAGE UTILISE POUR LA SPECTROMETRIE RAMAN
~~~~~

La chaîne conventionnelle de mesure se compose d'une source lumineuse excitatrice monochromatique, d'une platine porte-échantillon et d'un spectromètre.

I - SOURCES EXCITATRICES

Ce sont des sources Lasers. Le choix de la longueur d'onde est fixé en fonction de l'absorption de l'échantillon et de la puissance excitatrice disponible. Nous avons utilisé deux types de lasers, l'un à Argon ionisé, de marque SPECTRA PHYSICS, dont les deux principales raies 5145 Å et 4880 Å sont émises avec une puissance réglable jusqu'à une valeur de 1,4 W, l'autre à krypton ionisé, également de marque SPECTRA PHYSICS, dont les raies d'émission sont 5309 Å, 5682 Å et 6471 Å, la puissance disponible étant de 400 mW pour les deux premières et 800 mW pour la dernière.

Nous avons principalement utilisé la 5145 Å et 5309 Å.

## II - PLATINE PORTE-ECHANTILLON

Pour des études à température ambiante, nous avons employé des tubes de pyrex de 6 mm de diamètre.

A température plus basse, jusque  $-180^{\circ}\text{C}$ , nous utilisons un cryostat à circulation d'azote. Une régulation permet de programmer le refroidissement.

Pour des températures très basses, un cryostat à hélium liquide est employé. La coupe schématique de ce cryostat est représentée par la figure 33. L'échantillon est refroidi par contact direct avec l'hélium.

Cet appareil, commercialisé par MERIC, a été mis au point par J. LEROY.

## III - LE SPECTROMETRE

Les appareils dispersifs utilisés pour nos manipulations sont des spectromètres à double et triple monochromateurs.

- Le triple monochromateur possède des réseaux plans de 1800 traits/mm selon le montage SERGEANT-ROZEY et une focale de 800 mm. Les fentes sont réglables de façon continue (Réf. 31).

Cet appareil présente un avantage important qui est son faible taux de lumière parasite en basses fréquences. Cette qualité est très appréciée lors des études des cristaux dont les modes externes de vibration se situent en basses fréquences.

- Le double monochromateur a lui aussi des réseaux plans de 1800 traits/mm selon le montage EBERT-FASTIE et une focale de 600 mm, les fentes sont commutables. Il peut être utilisé soit en balayage lent

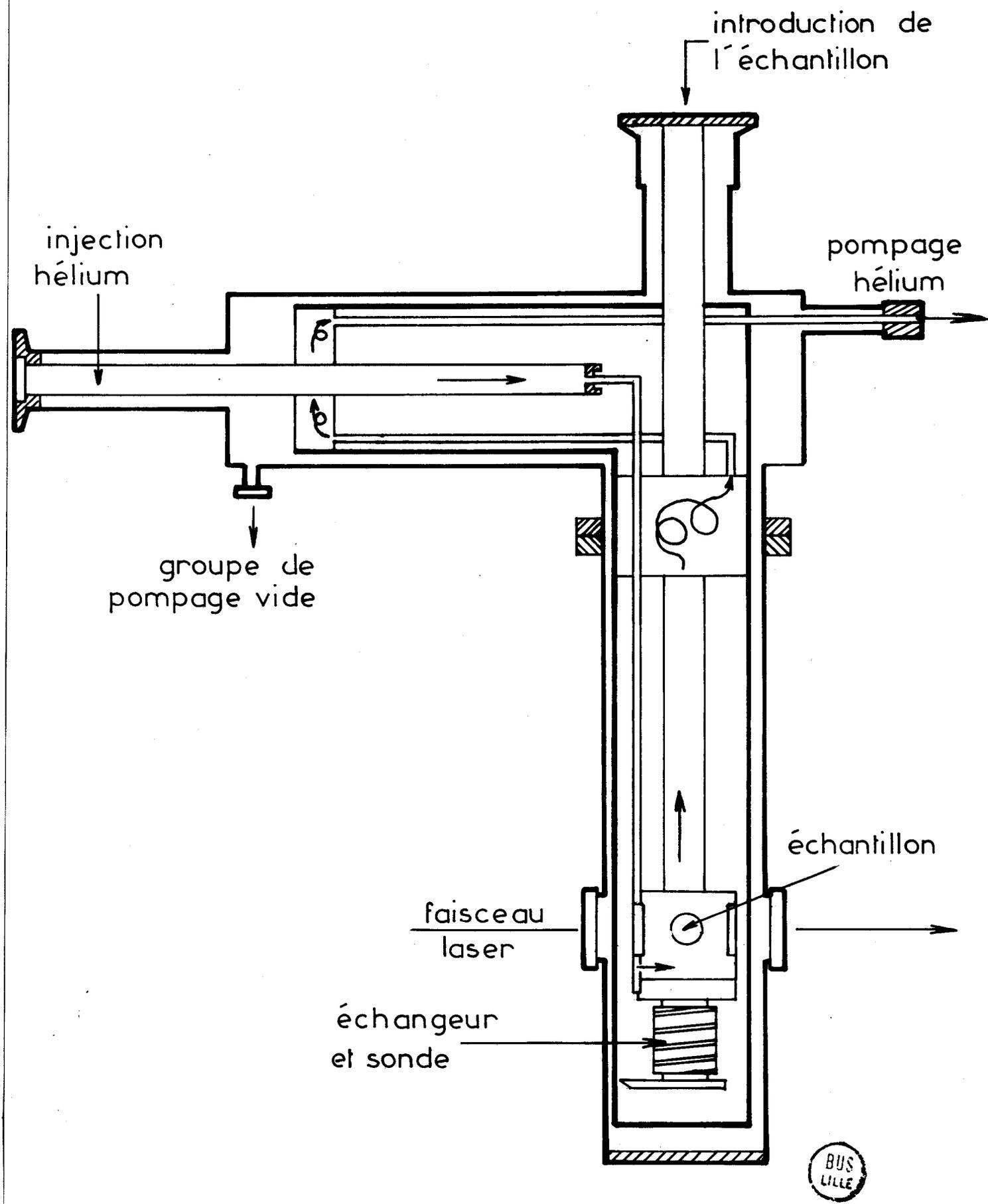


Fig:33 Cryostat à circulation d'hélium

soit en balayage rapide (32). Le dispositif permettant ce double emploi est constitué par un chariot mobile, une came hélicoïdale, un levier à rapport variable, et un mécanisme de translation.

Le système de balayage rapide, couplé à un accumulateur de données, fournit des spectres dont le rapport Signal/Bruit est amélioré de  $\sqrt{N}$  lors d'un enregistrement de N spectres. Il permet ainsi la détection de faibles raies noyées dans le bruit.

-00000-

- ANNEXE II -

APPAREILLAGE UTILISE POUR L'ETUDE PAR SPECTROMETRIE  
INFRAROUGE



Nos enregistrements ont été réalisés sur un spectromètre infrarouge de marque PERKIN ELMER, modèle 180.

C'est un appareil à enregistrement proportionnel couvrant la gamme des valeurs de fréquences  $4200-180 \text{ cm}^{-1}$ . Ce domaine est exploré par un dispositif de cinq réseaux. Une qualité primordiale de ce spectrophotomètre est l'automatisation dans beaucoup de ses fonctions.

-00000-

- ANNEXE III -

Actuellement, les études par résonance magnétique nucléaire portent principalement sur des échantillons liquides ou en solution. En ce qui concerne les composés solides, les analyses sont plus rares et par conséquent les spectromètres sont peu répandus. La résonance magnétique nucléaire dans les cristaux permet de trouver les distances proton-proton ainsi que l'orientation des groupes par étude de la structure fine du spectre de résonance.

Comme la théorie est très différente de celle se rapportant aux échantillons liquides, il nous paraît utile de la rappeler. Nous adoptons celle exposée par R. TOUILLAUX (28).

I - ETUDE THEORIQUE D'UN CRISTAL PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Le moment angulaire de tout élément dont le noyau a un spin différent de zéro est donné par l'expression :

$$M_0 = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad \text{où } I \text{ est le nombre quantique de spin}$$

et  $h$  la constante de Planck

Sa projection sur une direction est quantifiée :

$$M = m \frac{h}{2\pi} \quad \text{où } m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$$

soit au total  $2I + 1$  orientations possibles.

Le moment magnétique associé au moment angulaire est donné par la relation  $\mu_0 = \gamma M_0$  ; et  $\mu = \gamma M$  où  $\gamma$  représente le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque espèce nucléaire.

Dans un champ magnétique d'intensité  $H$ , les  $2I + 1$  orientations de spin correspondent aux niveaux d'énergie  $\epsilon_m = -\mu H = -m\gamma \frac{h}{2\pi} H$

La règle de sélection autorise des transitions telles que  $\Delta m = \pm 1$ , donc absorption d'énergie pour une fréquence unique  $h\nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} H$ .

Les interactions subies par les protons dans un champ magnétique  $H$  sont de types magnétiques dipolaires.

#### 1.a - Interactions magnétiques dipolaires :

Les noyaux d'une même espèce, pour une structure figée, subissent l'action de champs  $H$  différents et par conséquent la résonance se fait sur toute une gamme de fréquence : le spectre obtenu est large. La forme et la largeur de la raie permettent dans certains cas d'analyser les perturbations causées par l'entourage d'un noyau et d'obtenir des informations sur la structure de cet environnement.

Lorsque des noyaux sont plongés dans un champ magnétique  $H_0$ , le noyau  $j$  de moment magnétique  $\mu_j$  crée à l'endroit du noyau  $i$  un champ magnétique dont la composante suivant  $H_0$  vaut :

$$h_i = k_{ij} \mu_j r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)$$

où  $k_{ij} = 3/2$  pour des noyaux identiques

$k_{ij} = 1$  pour des noyaux différents

$r_{ij}$  = distance du proton  $i$  au proton  $j$

$\psi_{ij}$  = angle entre  $\vec{r}_{ij}$  et  $\vec{H}_0$

La perturbation totale sur le noyau  $i$  s'exprime par :

$$h_i = \sum_j k_{ij} \mu_j r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)$$

Il connaît donc un champ  $H_i$  tel que  $H_i = H_0 + h_i$ .

Dans un cristal, la perturbation moyenne  $\langle h_i \rangle$  est nulle à cause de la configuration équiprobable des spins symétriques et anti-symétriques.

Comme  $\langle H_i \rangle = H_0 + \langle h_i \rangle$ ,  $H_i = H_0$ , le spectre est symétrique par rapport à  $H_0$ .

Comme les perturbations sont fonctions des angles  $\psi_{ij}$  (relation 1), le spectre doit se modifier suivant l'orientation du cristal dans le champ.

Pour des protons en interaction, une méthode est préconisée par PAKE.

#### I.b - Méthode de PAKE :

Le modèle le plus simple est celui de deux protons en interaction, c'est le cas des hydrates où les molécules d'eau sont suffisamment éloignées les unes des autres. La seule perturbation provient donc de l'autre proton de la molécule d'eau d'où :

$$h_i = h_j = \pm 3/2 \bar{\mu} r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)$$

Sur le spectre, il doit y avoir autant de paires de raies que de couples de protons d'orientations différentes dans la maille. Mais à cause des orientations beaucoup plus lointaines entre les molécules d'eau, nous observons non pas un spectre de raies discrètes mais une bande continue. L'étude du profil de la bande permet d'en retrouver les composantes. L'écart entre ces deux raies est donné par l'expression suivante :

$$\Delta H_i = 3 \mu r_i^{-3} (3 \cos^2 \psi_i - 1)$$

En faisant tourner le cristal autour d'un axe perpendiculaire à  $H_0$ , l'écart  $H_i$  suit la loi :

$$\Delta H_i = 3 \mu r_i^{-3} 3 \cos^2 \delta_i \cos^2 (\phi - \phi_{i0})$$

Avec  $\delta_i$  : angle de  $r_i$  et l'axe de rotation

$\phi$  : angle de rotation

$\psi_{i0}$  : angle entre la projection de  $r_i$  sur le plan perpendiculaire à l'axe de rotation et  $H_0$  lorsque  $\phi = 0$ .

$\Delta H_i$  varie donc avec  $\phi$  comme une sinusoïde appelée courbe de Pake. L'analyse de paramètres de cette courbe permet d'accéder aux valeurs de  $r_i$ ,  $\delta_i$  et  $\phi_{i0}$  soit la longueur et l'orientation du vecteur proton-proton.

Cette méthode devient difficilement applicable lorsqu'il y a un grand nombre de doublets. L'interprétation du spectre de résonance est rendue plus facile par le calcul du second moment.

#### I.c - Second moment du spectre de résonance :

Le second moment de la distribution des champs de perturbation s'exprime par :

$$S = \langle h_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle h_i^2 \rangle \text{ où } N \text{ est le nombre de noyaux en résonance dans la maille du cristal.}$$

La perturbation  $h_i$  devient :

$$h_i = \sum_j \pm k_{ij} \bar{\mu}_j r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)$$

$\bar{\mu}_j$  est la valeur absolue de la projection du moment magnétique sur le champ d'où  $\langle h_i^2 \rangle = \sum_j k_{ij}^2 \mu_j^2 r_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)^2$

$$S = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j k_{ij}^2 \mu_j^2 r_{ij}^{-6} (3 \cos^2 \psi_{ij} - 1)^2$$

$j$  et  $j'$  sont deux noyaux de même espèce et d'espèce différente de  $i$ . Expérimentalement, le second moment représente la largeur quadratique moyenne de la raie de résonance.

$$S_0 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h^2 g(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(h) dh}$$

où  $g(h)$  est l'intensité du signal d'absorption à la valeur du champ  $H = H_0 + h$ .

Sur des échantillons pulvérisés, la mesure du second moment fournit un seul paramètre, tandis que dans le cas d'un monocristal de paramètres maximum que l'on peut définir est de quinze.

1.d - Second moment en fonction de son orientation dans le champ magnétique - Sommes réticulaires.

$\phi$  et  $\theta$  étant deux des coordonnées polaires du champ  $H$  par rapport à des axes orthogonaux liés au cristal, l'expression de  $S$  devient :

$$S(\theta, \phi) = K \sum_{K=1}^{K=22} R_K \cdot F_K(\theta, \phi)$$

$$\text{avec } K = \frac{3}{4} \mu \frac{2}{0} \frac{1}{N}$$

$$R_K = a \sum_i \sum_j x_{ij}^b y_{ij}^c z_{ij}^d r_{ij} - (6 + b + c + d)$$

$$F_K(\theta, \phi) = \sin^\alpha \theta \cdot \cos^\beta \theta \cdot \sin^\gamma \phi \cdot \cos^\delta \phi$$

$a, b, c, d, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ , sont des constantes ;  $x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}$  les coordonnées cartésiennes du vecteur  $r_{ij}$ .

Les 22 coefficients  $R_K$  sont appelés "sommes réticulaires" dont quinze d'entre eux sont indépendants.

Le second moment est ensuite développé en série de Fourier bidimensionnel en fonction de  $\phi$  et  $\theta$  d'où les sommes réticulaires en fonction des coefficients de la série de Fourier.

La détermination de la structure protonique se fait donc de la façon suivante :

1) Mesure pour toutes les orientations  $\theta$  et  $\phi$  du cristal dans le champ magnétique, du second moment afin de dresser la carte de la fonction  $S(\theta, \phi)$

2) Calcul des coefficients du développement de  $S$  en série de Fourier par inversion de Fourier d'où les 15 sommes réticulaires observées.

3) Calcul des sommes réticulaires à partir de position approchées fournies par d'autres analyses.

4) Affinement des résultats observés et calculés par la méthode des moindres carrés.

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - N.C. BAENZIGER

*Acta Cryst.* 4, 1951, 216

2 - J.A. IBERS

*Acta Cryst.* 15, 1962, 967

3 - J. KENDALL, E.D. CRITTENDEN, H.K. MILLER

*J. Am. Chem. Soc.* 43, 1923, 963

4 - P. BARBIER, G. MAIRESSE

*C.R.Acad.Sc.*, t.272, Série C, 1971, p.66

5 - J.M. LE CARPENTIER, R. WEISS

*Acta Cryst.* 1972, 1328-1421

6 - BRAUER

*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*

7 - P. BARBIER

*Thèse Lille (à paraître)*

8 - P. BARBIER, G. MAIRESSE

*Communication personnelle*

9 - ROUXEL

Laboratoire de Chimie Minérale A - Faculté des Sciences  
de Nantes - Boulevard Michelet - Nantes

- 10 - K. SEMENENKO, V. SUROV, et N. KEDROVA  
*Zh. Neorg. Khim*, 14 (4) 1969, p.923-927
- 11 - C.S. CHOI, H.J. PRASK, E. PRINCE  
*J. Chem. Phys.* 61 (9) 1974 p.3523
- 12 - G. PEYRONEL et A. PIGNEDOLI  
*Acta Cryst. B.31*, 1975, p.2052
- 13 - P. BARBIER, G. MAIRESSE, J.P. WIGNACOURT  
*C.R. Acad.Sc. Série C*, 1972, p.403-405
- 14 - R.C. GEARHART  
*PH.D. University of Delaware* 1972
- 15 - D.E.H. JONES et J.L. WOOD  
*Spectrochimica Acta* 23 A, 1967, p.2695
- 16 - P. BARBIER, G. MAIRESSE, F. WALLART, et J.P. WIGNACOURT  
*C.R. Acad.Sc. Série C*, 1973
- 17 - R.S. HALFORD  
*J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p.8
- 18 - S. BHAGAVANTHAM et T. VENKATARAYUDU  
*Prod. Ind. Acad. Sc.*, A.9, 1939, p.224
- 19 - INTERNATIONAL TABLES FOR X RAY CRYSTALLOGRAPHY
- 20 - S.P. PORTO, P.A. FLEURY et T.C. DAMEN  
*Phys. Rev.* 154, 1967, p.522
- 21 - H.G. SMITH et H.A. LEVY  
*Acta Cryst.* 15, 1962, p.1201

- 22 - T.C. WADDINGTON  
*J. Chem. Soc.*, 1958, p.4340
- 23 - RICHARDS  
*Trans Faraday Soc.*, 51, 1955, p.468
- 24 - G. HERZBERG  
*Infrared and Raman Spectra Van Nostrand - New York 1945*
- 25 - J.P. MATHIEU et H. POULET  
*Spectrochimica Acta*, 16 (6) 1960, p.696
- 26 - J.A. IBERS  
*J. Chem. Phys.* 32 (3) 1960, p.1448
- 27 - J.W. HENNEL et Z.T. LALOWIEZ  
*Acta Physica Polonica* 38 (A), 1970, p.675
- 28 - R. TOUILLAUX  
*Thèse 1964 - Université Catholique de Louvain - Belgique*
- 29 - K. VENKATESAN  
*Proc. Indian Acad. Sc.* 46 (A), 1957, p.134
- 30 - D.J.J. VAN RENSBURG and C.J.H. SCHUTTE  
*J. Mol. Structure*, 11, 1972, p.229
- 31 - R. DEMOL  
*D. E. S. Lille 1974*
- 32 - F. WALLART  
*Thèse Lille 1970*

