

50376
1978
57

N° d'ordre : 426

50376
1978
57

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Gaetan MAIRESSE

ETUDE STRUCTURALE DES TETRACHLOROALUMINATES DES METAUX ALCALINS ET D'AMMONIUM



Soutenue le 8 juillet 1978 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M. HAGENMULLER	Président et Rapporteur
M. HEUBEL	Rapporteur
M. DELHAYE	Rapporteur
M. ROUXEL	Rapporteur
M. FOURET	Examineur
M. NOWOGROCKI	Examineur
M. JENKINS	Examineur

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

--0000000--

DOYENS HONORAIRES DE L'Ancienne Faculté des Sciences

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

PROFESSEURS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

et de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, DION, DOLLE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HOCQUETTE, HEIM DE BALZAC, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PEREZ, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, ROUBINE, 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. M. MIGEON.

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. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
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. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
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
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
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. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{lle} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
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
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
M^{me} ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences et Techniques de Lille que dirige Monsieur le Professeur HEUBEL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Je tiens à le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Monsieur le Professeur HAGENMULLER qui m'a fait l'honneur de juger ce mémoire et de présider le jury.

J'exprime ma gratitude envers Monsieur le Professeur DELHAVE qui a toujours encouragé une fructueuse collaboration ayant permis de réaliser dans son service une partie très importante de ce travail. Je le remercie également d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Monsieur le Professeur ROUXEL m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur FOURET pour l'aide précieuse apportée par son laboratoire à nos études cristallographiques.

Monsieur NOWOGROCKI et le Docteur JENKINS ont accepté aimablement de participer à ce jury. Qu'il me soit permis également de les remercier de leur collaboration pour l'exploitation de certains résultats.

Que mes camarades de laboratoire en particulier P. BARBIER et JP. WIGNACOURT, ainsi que F. BAERT (du laboratoire de M. FOURET) qui m'a initié à la détermination des structures cristallographiques, et Mme A. LORRIAUX-RUBBENS et F. WALLART (du laboratoire de M. DELHAVE) trouvent mention ici du plaisir que j'ai eu à travailler avec eux.

Nous associons à nos remerciements Mlle TALPAERT et Mmes ANDRIES, GORREX et SAINLEGER qui se sont chargées de la réalisation matérielle du présent mémoire.

A mes Parents

Témoignage de reconnaissance.

A ma Femme

A mon Fils

Témoignage d'affection.

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - PREPARATION DES TETRACHLOROALUMINATES ALCALINS ET DE LEURS MONOCRISTAUX.	
A - PREPARATION DES SELS	9
B - PREPARATION DES MONOCRISTAUX	15
CHAPITRE II- DETERMINATION DES STRUCTURES DES TETRA- CHLOROALUMINATES .	
A - GENERALITES SUR L'ETUDE STRUCTURALE	21
A-1 - QUELQUES INDICATIONS SUR LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE PHILIPS P W1100	26
I - GEOMETRIE DU DIFFRACTOMETRE	26
II- DETERMINATION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE	30
III- ENREGISTREMENT DES INTENSITES	31
A-2-- DETERMINATION DES STRUCTURES A L'AIDE DU PROGRAMME MULTAN ..	34
I - QUELQUES PRINCIPES DES METHODES DIRECTES	36
II- DESCRIPTION DU PROGRAMME MULTAN	45
B - ETUDE STRUCTURALE DES TETRACHLOROALUMINATES ALCALINS ET D'AMMONIUM..	50
B-1 - TETRACHLOROALUMINATE D'AMMONIUM	50
I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	50
II- ETUDE SPECTROSCOPIQUE	65
III- CONCLUSION	73
B-2 - TETRACHLOROALUMINATES DE CESIUM ET DE RUBIDIUM	74
I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	74
II- ETUDE SPECTROSCOPIQUE	80
B-3 - TETRACHLOROALUMINATE DE POTASSIUM	86
I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	86
II- ETUDE SPECTROSCOPIQUE	97

B-4 - TETRACHLOROALUMINATE DE SODIUM	108
I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	108
II- ETUDE SPECTROSCOPIQUE	113
B-5 - TETRACHLOROALUMINATES DE LITHIUM	121
I - ETUDE DU SOLVATE $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$	121
II- ETUDE DU SEL NON SOLVATE	123
CHAPITRE III : COMPARAISON DES STRUCTURES DES TETRA- CHLOROALUMINATES.	
A - CORRECTION DES DISTANCES INTERATOMIQUES EN TENANT COMPTE DES EFFETS DUS A L'AGITATION THERMIQUE ET COMPARAISON DES DISTANCES Al-Cl.....	133
A-1 - FONDEMENTS THEORIQUES	133
I - GENERALITES	133
II- MOUVEMENT DE BLOC RIGIDE D'UNE MOLECULE DANS UN CRISTAL ..	135
III-CORRECTIONS DE DISTANCES INTERATOMIQUES SELON BUSING et LEVY	138
A-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	144
I - ANALYSE PAR LES TENSEURS TLS.....	144
II- CORRECTION DES DISTANCES Al-Cl ET DISCUSSION	146
B - COMPARAISON DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN	150
C - FILIATION DES ARRANGEMENTS SPATIAUX DANS LA FAMILLE DES TETRA- CHLOROALUMINATES ALCALINS ET PSEUDOALCALINS	151
I - ARRANGEMENTS SPATIAUX	151
II- ENVIRONNEMENTS ANION-CATION	158
D - CALCUL DES COMPACITES	169
CHAPITRE IV : STRUCTURE DU TETRACHLOROSULFATOBORATE DE POTASSIUM .	
INTRODUCTION	177
A - SYMETRIE DU SYSTEME CRISTALLIN	178
B - DETERMINATION DE LA STRUCTURE	180
C - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION	185
RESUME ET CONCLUSIONS	205

- INTRODUCTION -

Les tétrachloroaluminates alcalins sont des composés dont la découverte remonte à plus d'un siècle (NaCl , AlCl_3 a été signalé par BUNSEN dès 1854¹ et préparé par H. SAINTE CLAIRE-DEVILLE et ROSE en 1855²), mais leur étude chimique et physicochimique s'est toujours heurtée aux difficultés inhérentes aux composés hygroscopiques.

Les méthodes de synthèse de ces sels peuvent être classées en deux catégories : la première concerne celles dites "d'action directe" des composants AlCl_3 et MCl ; la seconde est relative à l'utilisation de solvants de AlCl_3 qui, le plus souvent, sont également solvants des tétrachloroaluminates. Dans le premier groupe nous classerons toutes les études des diagrammes de phases AlCl_3 - MCl , la fusion des mélanges équimoléculaires n'en étant qu'un point particulier. Nous allons citer les principales par ordre chronologique.

Dès 1904, BAUD³ signale l'existence de composés d'addition obtenus par fusion des chlorures en quantités variables et élimination de l'excès de AlCl_3 par sublimation. Par mesure de chaleur de dissolution dans l'eau, il met alors en évidence un certain nombre de ce qu'il appelle des "sels-dou-

bles" : $x \text{AlCl}_3$, $y \text{MCl}$ dont les composés AlCl_3 , MCl . Mais les premiers diagrammes de phases n'ont véritablement été établis qu'en 1923 par KENDALL, CRITTENDEN et MILLER⁴ pour les chlorures de lithium, sodium, potassium et ammonium.

Ces auteurs travaillaient en tubes scellés mais bien sûr la fusion des mélanges de différentes compositions ne pouvait qu'être appréciée visuellement et la température correspondante estimée. Ces travaux néanmoins caractérisaient comme composés définis les seuls composés équimoléculaires dans tout l'intervalle de composition. Par la suite, différents auteurs précisèrent ces diagrammes, ou simplement les caractères physiques des sels MAlCl_4 , au fur et à mesure du développement des méthodes thermiques d'analyse :

- pour le système AlCl_3 -LiCl SEMENENKO, SUROV et KEDROVA⁵ en 1969
MOROZOV, KUZNETSOV et MAKSIMOVA⁶ en 1971
- pour le système AlCl_3 -NaCl CHRETIEN et LOUS⁷ en 1943
FISCHER et SIMON⁸ en 1960
SEMENENKO et coll.⁵ en 1969
MOROZOV, CHATOVA et MOROZOV⁹ en 1971
- pour le système AlCl_3 - KCl SHVARTSMAN¹⁰ en 1940
FISCHER et SIMON⁸ en 1960
SEMENENKO et coll.⁵ en 1969
MOROZOV et coll.⁹ en 1971
- pour le système AlCl_3 - NH_4Cl LI¹¹ en 1960
SEMENENKO et coll.⁵ en 1969
LAUGHLIN¹² en 1974
- pour le système AlCl_3 -RbCl BOEF, SLOT, VAN LEEUWEN, WESSELS et
VAN SPRONSEN¹³ en 1967
VAN DER KAMP et VAN SPRONSEN¹⁴ en 1968
- pour le système AlCl_3 -CsCl MOROZOV et SIMONICH¹⁵ en 1957
BOEF et coll.¹³ en 1967

Parallèlement à ces travaux apparaissent des essais de réaction entre AlCl_3 et MCl en solution, le trichlorure d'aluminium étant soluble dans un

grand nombre de solvants. En 1925 parait déjà le premier travail approfondi sur la question. GERMANN et TIMPANY¹⁶, GERMANN et BIROSEL¹⁷, puis BIROSEL¹⁸ en 1926, utilisent le phosgène COCl_2 comme milieu réactionnel. Ils remarquent que AlCl_3 y est soluble contrairement aux chlorures alcalins. Mais l'addition d'un tel chlorure à une solution de AlCl_3 dans COCl_2 donne naissance, après décantation, séparation du solide restant et évaporation du solvant, à des composés du type $\text{AlCl}_3 \cdot \text{MCl}$ en même temps qu'à plusieurs solvates. Ces composés sont considérés comme résultant de la neutralisation par des chlorures de 2AlCl_3 , COCl_2 formulé comme "acide phosgéoaluminique" : COAl_2Cl_8 . Il faut remarquer que cette méthode de synthèse des tétrachloroaluminates n'est pratiquement jamais signalée dans les références bibliographiques, peut-être à cause de la crainte respectueuse qu'inspire le phosgène de sinistre mémoire !

Quelques trente ans plus tard, en 1955, VLADIMIROVA et FOTIEV¹⁹ constatent, par mesure de conductivité, que LiCl se solubilise dans PhNO_2 uniquement en présence de AlCl_3 , et supposent que cela est dû à la formation "d'ions complexes". MONNIER²⁰ en 1957, observe le même phénomène dans Et_2O , et CHINI, GATTO, BARADEL et VACCA²¹ en 1965 préparent KAlCl_4 par action de KCl sur une solution de AlCl_3 dans Et_2O , après filtration et évaporation sous vide du solvant. Ces dernières études ont été reprises de façon systématique par SEMENENKO et GAVRILOVA²² en 1970 ; PRUNTSEV, ARKHIPOV et MIKHEEVA²³ en 1972; et MIKHEEVA, ARKHIPOV et PRUNTSEV²⁴ en 1973. Ces auteurs ont étudié les diagrammes ternaires de solubilité de quelques systèmes $\text{AlCl}_3 - \text{MCl} - \text{Et}_2\text{O}$ et $\text{AlCl}_3 - \text{MCl} - \text{MePh}$ à 20°C et 25°C et mis en évidence les domaines de cristallisation de MAlCl_4 (quand ils existent).

Il faut aussi signaler les travaux de REEDIJK et GROENEVELD²⁵ en 1968 qui rendent compte de la formation de tétrachlorométallates III dans lesquels certains cations sont solvatés par CH_3CN ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4$, AlCl_4 par exemple) et d'autres non (K , Rb , CsAlCl_4).

L'existence d'une telle variété de méthodes de préparation (et nous nous sommes limités aux seuls sels alcalins !) s'explique par leur très grande importance pratique aussi bien en chimie fondamentale qu'en chimie industrielle. Les tétrachloroaluminates alcalins présentent en effet une grande diversité de propriétés très intéressantes. Il est impossible de les citer toutes ainsi

que leurs applications et nous nous contenterons de signaler les plus caractéristiques. Plusieurs d'entre elles sont relatives à l'état fondu et en 1971 BOSTON²⁶ a publié un article de mise au point (284 références) dont nous extrayons ce qui suit.

Ce sont des solvants à bas points de fusion, à large domaine d'acidité exprimée en terme de pCl^- (travaux de TREMILLON et coll.) dissolvant certains éléments et en particulier stabilisant les degrés d'oxydation les plus bas : Cd_2^{2+} , Bi_5^{3+} , Bi_8^{2+} , Te_4^{2+} , Se_4^{2+} , Se_8^{2+} etc... par exemple. Ils sont de plus transparents dans les domaines du proche infra rouge, du visible et de l'ultra violet, ce qui permet de les utiliser pour l'étude spectroscopique d'espèces dissoutes. Ce sont aussi des solvants pour les études électrochimiques de nombreux solutés, en particulier les ions métalliques. Leurs diagrammes de phase présentant fréquemment des phénomènes de démixion, ce caractère a été mis à profit pour réaliser des séparations d'actinides, de chlorures d'actinides et de produits de fission. Ainsi, les systèmes $LiCl - KAlCl_4$ ou $KCl - KAlCl_4$ présentent des facteurs de séparation très élevés : 800 pour Th et Pa par exemple.

Les tétrachloroaluminates fondus sont également très étudiés pour eux-mêmes, surtout par les techniques électrochimiques (conductivité, potentiels de décomposition, électrolyse), vraisemblablement afin d'essayer d'exploiter leurs bas points de fusion (les plus bas des halogénoaluminates) en vue de promouvoir une méthode industrielle de production d'aluminium à basse température.

Mais ces études électrochimiques ont également été largement développées à propos des solutions de tétrachloroaluminates. Ces sels sont en effet de très intéressants électrolytes et sont utilisés couramment pour réaliser des piles. De très nombreux brevets ont été et sont toujours déposés par des compagnies telles que Varta Batterie G.T.E Laboratories Inc., Société des Accumulateurs Fixes et de Traction (piles Leclanché), Japan Storage Battery Co. Ltd., Mallory P.R. and Co. Inc.

Il semble que le premier date de 1966²⁷, et pour la seule année 1976 par exemple (année de parution dans Chemical Abstracts), 7 brevets ont encore été déposés. Ils sont relatifs à des piles utilisant des tétrachloroaluminates alcalins comme électrolytes (surtout $LiAlCl_4$)²⁸, les solvants étant des produits organiques (tels que $MeNO_2$ ou $PhNO_2$) ou minéraux (oxy ou thiohalogénures).

Comme autres applications technologiques importantes, nous pouvons également citer leur utilisation comme fluides échangeurs de chaleur dans des réacteurs nucléaires²⁹, ou comme agent de purification de l'aluminium métallique. Le principe du procédé consiste à faire réagir l'aluminium impur avec AlCl_3 à des températures supérieures à 1000°C pour former le monochlorure AlCl gazeux qui, par refroidissement, libère le métal à haut degré de pureté. Cette réaction peut se faire également à des températures inférieures dans des mélanges fondus chlorures alcalins- AlCl_3 ³⁰.

Enfin, l'une des principales utilisations des tétrachloroaluminates concerne évidemment leurs propriétés catalytiques connues depuis les débuts de la chimie organique. Ces sels sont généralement utilisés à l'état fondu et tendent de plus en plus à remplacer AlCl_3 . Un article de mise au point sur ce sujet est paru récemment (JONES et OSTERYOUNG³¹ (135 références)). Selon ces auteurs, les principales synthèses organiques utilisant ces catalyseurs concernent:

- 1) les réactions d'addition-condensation, formellement analogues aux réactions bien connues de FRIEDEL et CRAFTS.
- 2) les réactions d'addition-déshydrogénation, encore appelées réactions de SCHOLL.
- 3) les réactions d'isomérisation et de réarrangement.

Les deux premiers types de réactions ont une importance considérable dans la préparation des colorants et le troisième type inclue les réarrangements dits de FRIES, et des méthodes de préparation de certains composés hétérocycliques et de matériaux aromatiques monosubstitués. D'autres types de réactions importantes utilisent également ces mêmes catalyseurs : les réactions d'échange d'halogènes, de déshydratation et de réduction-chloruration.

L'utilisation de tétrachloroaluminates alcalins, en particulier NaAlCl_4 , comme catalyseur dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS a été signalée dès 1940 (NORRIS et KLEMKA³²). L'activité catalytique de ce composé était interprétée en supposant l'existence d'ions Na^+ et AlCl_4^- . C'est BAENZIGER, en 1951, qui en apporta la première preuve expérimentale en déterminant, par diffrac-

tion X, la structure cristalline de NaAlCl_4 ³³. Il faut ensuite attendre 1969 et les travaux de SEMENENKO et coll.⁵ pour voir paraître la seule tentative d'étude structurale systématique des sels Li , Na , K , NH_4 AlCl_4 à l'état solide sur échantillons polycristallins. En 1972, GEARHART, en vue de calculer l'énergie de dissociation des ions tétrachloroaluminate et tétrachlorogallate, détermine la structure cristalline de CsGaCl_4 , CsAlCl_4 étant isotype^{34,35}. Enfin en 1976, SCHEINERT et WEISS³⁶ réaffinent les paramètres de BAENZIGER relatifs à NaAlCl_4 ³³ afin d'étudier ce composé à l'état solide par RMN et RQN. Il faut remarquer que toutes ces données cristallographiques sont peu précises : l'indice conventionnel de fin d'affinement R est égal à 24% pour NaAlCl_4 dans l'étude ancienne de BAENZIGER³³, 8% dans celle de SCHEINERT et WEISS³⁶, et 12,6% pour CsGaCl_4 ³⁴.

Les premiers travaux de spectroscopie moléculaire sur les tétrachloroaluminates alcalins ont été réalisés par GERDING et HOUTGRAAF³⁷ en 1953 sur Na et NOAlCl_4 fondus et solides, puis par BALASUBRAHMANYAM et NANIS³⁸ sur les systèmes $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ et $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$. Ce dernier a été également étudié de façon plus détaillée par TORSI et MAMANTOV³⁹ en 1970. RYTTER et coll.⁴⁰⁻⁴⁴ ont plus particulièrement examiné les systèmes $\text{AlCl}_3 - \text{LiCl}$, $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ et $\text{AlCl}_3 - \text{CsCl}$ à partir de 1970. Toutes ces mesures sont relatives aux seuls milieux fondus et ont été obtenues par diffusion RAMAN, technique particulièrement adaptée à l'étude de tels milieux.

Ajoutons pour terminer cet aperçu bibliographique des études structurales les travaux de SEMENENKO, KEDROVA et IOFA⁴⁵ qui montrent par radiochimie l'équivalence des quatre atomes de chlore du tétraédre anionique dans NaAlCl_4 (1965), et ceux de SPIRIDONOV, EROKHIN et LUTOSHKIN⁴⁶ sur KAlCl_4 par diffraction électronique en phase gazeuse, publiés en 1971, qui permettent d'évaluer la distance $\text{Al}-\text{Cl}$ à 2,16 Å.

Etant donné que la connaissance des structures est fondamentale pour la compréhension des propriétés des composés, il peut paraître surprenant que l'on possède des résultats si peu nombreux et si peu précis sur les tétrachloroaluminates alcalins à l'état solide, alors que ceux-ci sont très couramment utilisés. Cela est vraisemblablement dû à la difficulté de préparation de tels sels et à leur très grande hygroscopicité. Les monocristaux de NaAlCl_4 ^{33,36} et CsAlCl_4 ³⁴ provenaient toujours de la fusion suivie du refroidissement lent des mélanges équimoléculaires des chlorures. Or cette méthode, à notre avis,

cumule tous les inconvénients :

- 1) difficulté d'obtention de MAlCl_4 fondu pur : AlCl_3 , en plus de sa très grande hygroscopicité, est en effet très réactif vis à vis des produits organiques avec lesquels il forme de nombreux produits d'addition, et la purification d' AlCl_3 ainsi contaminé est "extrêmement difficile"²⁶. Cette contamination a l'inconvénient de produire, lors de la fusion, des impuretés fortement colorées. L'action de l'humidité est relativement moins gênante car elle conduit à l'oxyde d'aluminium insoluble et inerte, contrairement à ce qui se passe dans d'autres sels fondus où les oxydes et/ou hydroxydes sont solubles donc corrosifs. Une conséquence de ceci est que, paradoxalement, les systèmes $\text{GaX}_3 - \text{MX}$ (X étant un halogène) sont mieux connus (MASCHERPA-CORRAL et POTIER⁴⁷ 1977) que les systèmes homologues $\text{AlX}_3 - \text{MX}$, GaCl_3 par exemple étant nettement plus facile à obtenir pur par chloruration du métal.
- 2) difficulté de récupération des cristaux à cause de leur fragilité mécanique, difficulté augmentée par la nécessité de réaliser ces manipulations en boîte sèche sous atmosphère inerte.

L'utilisation de solvants paraît plus indiquée mais on se heurte à leur toxicité (COCl_2 ¹⁶⁻¹⁸), à la difficulté de les obtenir anhydres (CH_3CN ²⁵, Et_2O ^{22,24}) ou encore à la formation de solvates tel : $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{AlCl}_4$ ²⁵.

Nous avons cherché à mettre au point une méthode de synthèse en solution qui nous permette à la fois d'obtenir des monocristaux de bonne qualité pour réaliser l'étude structurale, et d'utiliser également la solution comme milieu réactionnel pour l'étude chimique, de façon à réduire au maximum les manipulations. Le premier chapitre décrit les méthodes de synthèse et de cristallisation qui nous ont permis d'obtenir les monocristaux de LiAlCl_4 , NaAlCl_4 , KAlCl_4 , CsAlCl_4 et NH_4AlCl_4 . La détermination de leurs structures (ou leurs réaffinements) et l'étude de leurs spectres de diffusion RAMAN font l'objet du second chapitre. Dans le troisième, nous comparons l'ensemble de ces résultats et essayons d'expliquer l'évolution structurale de cette famille. Enfin, dans le quatrième chapitre, nous rendons compte de la détermination de la structure cristalline de $\text{KB}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$, un des termes de la nouvelle série de composés obtenus au laboratoire par action de SO_3 ou/et de HSO_3Cl sur $\text{M}_I\text{M}_{III}\text{Cl}_4$ (DRACHE et VANDORPE)⁴⁸⁻⁵⁰ ou $\text{M}_{II}(\text{AlCl}_4)_2$ (MAIRESSE⁵¹) dans le milieu de synthèse (M_I : métal alcalin, M_{II} métal alcalino-terreux, M_{III} : B, Al ou Ga).

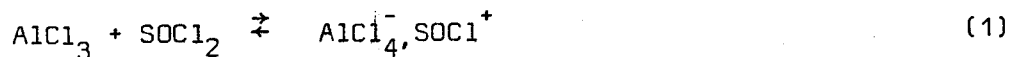
- C H A P I T R E I -

A - P R E P A R A T I O N D E S S E L S

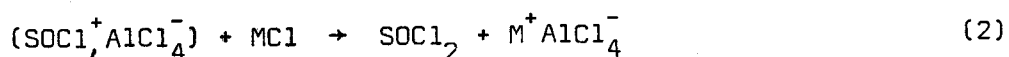
Pour préparer les tétrachloroaluminates alcalins, nous avons conservé le principe de la méthode de synthèse dans un solvant du trichlorure d'aluminium et notre choix s'est porté tout d'abord sur le chlorure de thionyle SOCl_2 .

1) Synthèse dans SOCl_2

Le chlorure de thionyle est un excellent solvant de AlCl_3 qui y apparaît comme chloroacide (SPANDAU et BRUNNECK⁵² 1952) :



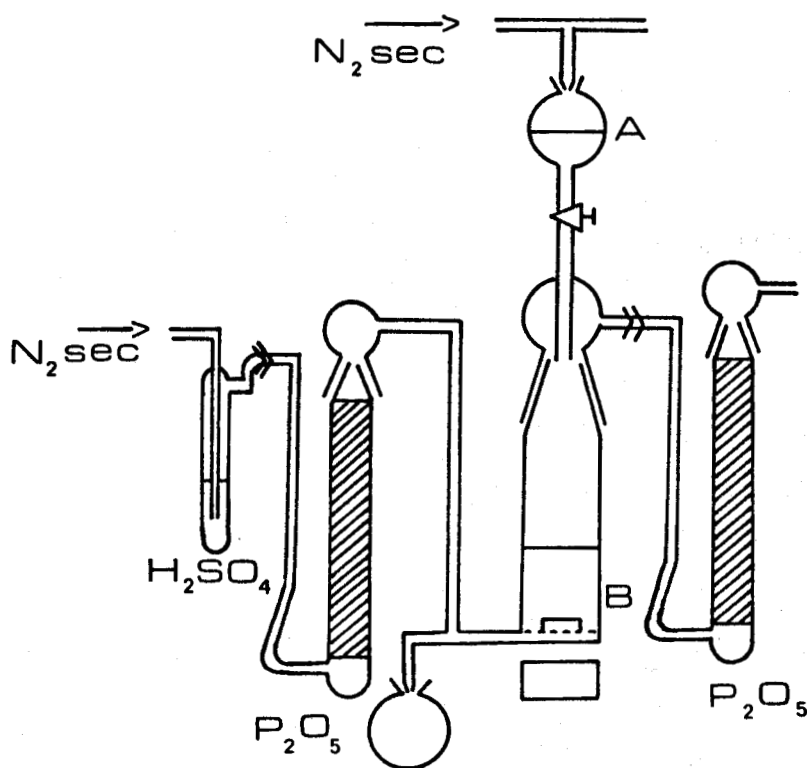
L'action d'une chlorobase insoluble y revient donc simplement à une neutralisation:



De plus, ce solvant est nécessairement anhydre puisque par réaction avec l'eau il donne SO_2 et HCl ⁵³ produits très volatils. Cette qualité est particulièrement précieuse dans le cas d' AlCl_3 extrêmement hygroscopique. Enfin, sa

température d'ébullition (76°C) permet de l'évaporer facilement et la méthode de purification de FRIEDMANN et WETTER⁵⁴ par le triphénylphosphite, de l'obtenir spectroscopiquement pur. La méthode de purification de AlCl_3 a été décrite de façon détaillée dans la thèse de BARBIER⁵⁵. Le processus de synthèse est le suivant : (fig. I-1).

FIGURE I.1 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse des tétrachloroaluminates alcalins.



On introduit à l'abri de l'humidité dans un réacteur vertical portant à sa base une plaque de verre fritté, un excès de chlorure MCl par rapport à la quantité stoechiométrique. On ajoute ensuite progressivement la solution de AlCl_3 dans SOCl_2 , préparée en boîte sèche. L'ensemble, maintenu sur la plaque frittée par une légère surpression d'azote sec, est soumis à une agitation magnétique. L'appareillage est soigneusement protégé de l'humidité extérieure par des colonnes de P_2O_5 en amont et en aval.

Dans le cas des chlorures de lithium et de sodium, la majeure partie du

chlorure alcalin passe en solution. La réaction est exothermique. Au bout de quelques heures de contact, on sépare la phase liquide de l'excès de chlorure alcalin par filtration. Le chlorure de thionyle est alors distillé sous pression réduite, d'abord à température ambiante, puis en élevant la température jusque 100°C pour éliminer les dernières traces de solvant. Cette élimination est longue et difficile. La solubilité est telle qu'il n'y a pas précipitation du sel au fur et à mesure de l'évaporation mais augmentation progressive de la viscosité jusqu'à prise en masse de l'ensemble. Le résidu obtenu est un solide blanc, volumineux, cristallisé. Des exemples de dosages sont reportés dans le tableau I-1.

TABLEAU I.1 : Résultats d'analyse des sels.

SOLVANT	COMPOSES		Cl.10 ³		M _{III} .10 ³		M _(I ou II) .10 ³	
			Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.
SOCl ₂	AlCl ₄ ⁻	Li ⁺	11,40	11,30	2,85	2,86	2,85	2,84
		Na ⁺	8,73	8,72	2,18	2,19	2,18	2,16
		K ⁺	11,12	11,05	2,78	2,76	2,78	2,77
	(AlCl ₄ ⁻) ₂	Ca ²⁺	22,77	22,50	5,68	5,63	2,81	2,80
		Sr ²⁺	13,88	13,87	3,47	3,46	1,73	1,72
		Ba ²⁺	8,90	8,82	2,22	2,21	1,11	1,10
	GaCl ₄ ⁻	Li ⁺	8,47	8,40	2,37	2,34	2,37	2,35
		Na ⁺	7,66	7,66	1,92	1,91	1,92	1,90
K ⁺		pas de		réaction				
(GaCl ₄ ⁻) ₂	Ca ²⁺	17,70	17,68	4,43	4,45	2,21	2,20	
	Sr ²⁺	10,59	10,38	2,65	2,64	1,32	1,33	
	Ba ²⁺	16,08	16,00	4,01	4,02	2,01	2,01	
SO ₂	AlCl ₄ ⁻	Li ⁺	11,44	11,38	2,86	2,85	2,86	2,85
		Na ⁺	10,38	10,46	2,59	2,54	2,59	2,60
		K ⁺	15,15	15,10	3,78	3,75	3,78	3,77
		NH ₄ ⁺	18,60	18,28	4,65	4,69	4,65	4,65
		Rb ⁺	9,68	9,75	2,42	2,41	2,42	2,50
		Cs ⁺	13,08	13,15	3,27	3,25	3,27	3,26
	(AlCl ₄ ⁻) ₂	Ca ²⁺	12,74	12,50	3,18	3,18	1,59	1,57
		Sr ²⁺	13,52	13,35	3,38	3,39	1,69	1,66
		Ba ²⁺	7,12	7,07	1,78	1,82	0,89	0,86
	GaCl ₄ ⁻	Li ⁺	4,27	4,23	1,07	1,06	1,07	1,06
		Na ⁺	7,34	7,35	1,83	1,83	1,83	1,83
		K ⁺	9,04	9,05	2,26	2,25	2,26	2,24
(GaCl ₄ ⁻) ₂	Ca ²⁺	8,76	8,76	2,19	2,17	1,09	1,10	
	Sr ²⁺	7,40	7,37	1,85	1,84	0,92	0,91	
	Ba ²⁺	11,04	10,92	2,76	2,74	1,38	1,39	

Avec le chlorure de potassium, bien qu'il y ait encore réaction, le tétrachloroaluminate formé est peu soluble. On opère alors en présence d'un excès d' AlCl_3 et l'on maintient l'ensemble en contact durant plusieurs heures. Après élimination de la phase liquide, on lave le résidu plusieurs fois avec SOCl_2 et on obtient ainsi un produit pur (tableau I-1).

Par contre, avec les chlorures d'ammonium (RUBBENS⁵⁶), de rubidium et de césium, les essais de synthèse se sont soldés par des échecs à cause vraisemblablement de l'insolubilité des tétrachloroaluminates correspondants.

Le solvant SOCl_2 n'est donc utilisable que pour un nombre restreint de synthèses et dans les cas où il l'est, son élimination est longue et difficile à cause de la grande solubilité des sels formés.

Nous avons alors pensé à utiliser un autre solvant inorganique du trichlorure AlCl_3 dont le point d'ébullition serait nettement inférieur à celui de SOCl_2 afin de faciliter son évaporation et notre choix s'est porté sur l'anhydride sulfureux SO_2 .

2) Synthèse dans SO_2

L'anhydride sulfureux bout à -10°C , soit 86°C plus bas que SOCl_2 . C'est également un excellent solvant de AlCl_3 (TESEI⁵⁷) alors que les chlorures alcalins y sont pratiquement insolubles (SHATENSTEIN et VIKTROV⁵⁸). Ces propriétés sont comparables à celles de SOCl_2 et le processus réactionnel sera donc basé sur le même principe.

Nous avons utilisé le même type d'appareillage que précédemment (Fig. I-1) en le complétant à l'aide d'une jaquette placée autour de B et d'un réfrigérant surmontant le réacteur, jaquette et réfrigérant étant reliés en série à un cryostat. Le mélange de chlorures contenant un excès de sel alcalin est préparé en boîte sèche et déposé sur la plaque frittée, puis on y condense SO_2 . Une agitation magnétique facilite le brassage des réactifs dans le solvant. AlCl_3 se dissout très rapidement et sa solution réagit sur la suspension de chlorure qui disparaît alors progressivement. Lorsque la réaction est terminée, on

filtre par gravité, puis on déconnecte la jaquette et le réfrigérant du cryostat ce qui permet l'évaporation du solvant à température ambiante.

Dans le cas des chlorures de potassium, d'ammonium, de rubidium et de césium, on obtient ainsi directement les tétrachloroaluminates correspondants. Par contre, pour le chlorure de sodium, il reste une solution visqueuse sursaturée qui cristallise par légère dépression ou balayage d'azote sec en donnant NaAlCl_4 . Enfin, en ce qui concerne le lithium, nous observons également à 298K la formation d'une solution visqueuse puis d'un solide qui, à l'analyse, se révèle être un solvate de formule $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3 \text{SO}_2$, stable sous sa tension de vapeur de SO_2 . Il faut élever la température vers 60°C pour détruire entièrement le solvate et obtenir LiAlCl_4 . Les résultats d'analyse figurent dans le tableau I-1.

Remarque

L'aluminium est dosé par gravimétrie de l'oxinate $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ après précipitation dans un milieu dont le pH est compris entre 4 et 10 (tampon acétique). L'ion Cl^- est dosé par mercurimétrie avec comme indicateur le nitroprussiate de sodium. La concentration de l'alcalin est obtenue par différence, sauf NH_4^+ dosé par la méthode de KJELDAHL. Avec le sel solvate de lithium, SO_2 perturbe les dosages. Son élimination par décomposition thermique sous vide vers $30-40^\circ\text{C}$ a été contrôlée par pesée ce qui nous a permis de préciser la formulation (tableau I-2). Le sel restant est du LiAlCl_4 pur (tableau I-1).

TABLEAU I-2 : Analyse pondérale du solvate $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3 \text{SO}_2$

Solvate -----	Perte ---	SO_2 perdu -----	LiAlCl_4 restant -----	$\text{SO}_2/\text{LiAlCl}_4$ -----
4,7353 g	2,4382g	0,038 mole	0,013 mole	2,92

La perte théorique correspondant à un rapport 3 serait de 2,4705 g. Etant donnée la tension de vapeur importante de ce composé et l'erreur expérimentale qu'elle entraîne nécessairement, le résultat obtenu semble correct.

3) Essai de généralisation

Les deux solvants SOCl_2 et SO_2 qui sont courants et faciles à purifier permettent donc d'obtenir des tétrachloroaluminates alcalins de façon commode et souple. Nous avons cherché à généraliser la préparation à quelques tétrachloroaluminates alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) ainsi qu'à quelques tétrachlorogallates. Les essais se sont avérés concluants pour la plupart d'entre eux et le tableau I-1 rend compte de la pureté des produits synthétisés. Cette méthode de synthèse a été publiée le 4 janvier 1971 (BARBIER et MAIRESSE⁵⁹).

Elle peut être considérée comme originale au moment de sa publication bien qu'un brevet sur un sujet analogue (préparation de LiAlCl_4 dans SOCl_2 comme électrolyte d'une batterie à anode de lithium) ait été déposé le 11 février 1970, délivré le 18 octobre 1971 et publié le 12 novembre 1971 pour la S.A.F.T (Société des Accumulateurs Fixes et de Traction plus connue sous le nom de Société de la "pile Leclanché"). Ce brevet a été signalé dans Chemical Abstracts courant 1973^{60*}. Depuis, nous avons relevé plus d'une douzaine de brevets utilisant LiAlCl_4 dissous dans SOCl_2 (ou d'autres halogénures ou oxyhalogénures de soufre et de phosphore) comme électrolyte dans des piles ou des batteries. Une publication de 1976 de la firme "Japan Storage Battery Co. Ltd"., de Kyoto, indique d'ailleurs, après étude comparative d'électrolytes contenant SOCl_2 , SO_2Cl_2 et POCl_3 , que le chlorure de thionyle possède les caractéristiques les plus intéressantes⁶¹.

* Ce brevet fait référence à un autre de la même société sur le même sujet (Fr. 1,583, 804) déposé le 3 avril 1968, délivré le 27 octobre 1969, et publié au Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle le 5 décembre 1969. Malheureusement, celui-ci n'a pas été répertorié dans les C.A. et nous n'en avons eu connaissance qu'après consultation de celui de 1971.

B - PREPARATION DES MONOCRISTAUX

1) Obtention de monocristaux de tétrachloroaluminates alcalins.

L'existence de solvates, la solubilité très forte de certains sels ou inversement très faible de certains autres, ainsi que l'absence, parfois, de réaction, font que SO_2 ou SOCl_2 ne permettent pas d'obtenir des monocristaux de tous les tétrachloroaluminates alcalins.

L'utilisation d'autres solvants tels Et_2O ²²⁻²⁴, CH_3CN ^{25, 62, 63} ou POCl_3 ^{64,65} présente de même toujours, l'un ou l'autre des inconvénients signalés. Nous ne connaissons pas, pour le moment, de solvant "universel" permettant de préparer des monocristaux de tétrachloroaluminates dans les mêmes conditions. Il nous a donc fallu résoudre ce problème cation par cation, par essais successifs, souvent avec des solvants mixtes. Voici les méthodes qui nous ont permis d'y parvenir.

. CsAlCl_4 : le solvant mixte, constitué par un mélange à volumes égaux de SO_2 et SOCl_2 , permet d'obtenir une solution de ce sel à partir des chlorures en quantités stoechiométriques, le réfrigérant surmontant le réacteur étant parcouru par du méthanol à -80°C . Il suffit ensuite de placer ce réacteur dans un vase Dewar, de l'isoler de l'extérieur par de la laine de verre, puis de couper le circuit réfrigérant. Il s'établit alors une évaporation lente et progressive d'une partie du SO_2 initial, solvant de CsAlCl_4 , ce qui enrichit le liquide restant en SOCl_2 dans lequel le sel est insoluble. En réglant l'évaporation de SO_2 nous avons ainsi obtenu (en 24 heures environ) des cristaux translucides de CsAlCl_4 pouvant atteindre quelques mm^3 et présentant des formes parallélépipédiques régulières.

. RbAlCl_4 : la méthode précédente transposée au sel de rubidium conduit plus difficilement à des cristaux de bonne qualité. Ils sont généralement en forme d'aiguilles. Leurs dimensions sont presque toujours supérieures à celles requises pour l'étude aux rayons X, et leur texture fragile ne permet pas de les réduire en fragments de taille convenable tout en gardant leur qualité de monocristal. Il en résulte que nous n'avons pu réaliser d'étude détaillée par diffraction X, nous limitant à la détermination des paramètres et du groupe spatial. Par contre, nous avons obtenu des spectres de diffusion RAMAN sur monocristal. L'isotypie évidente de ce sel avec son homologue CsAlCl_4 limite les conséquences de cette restriction.

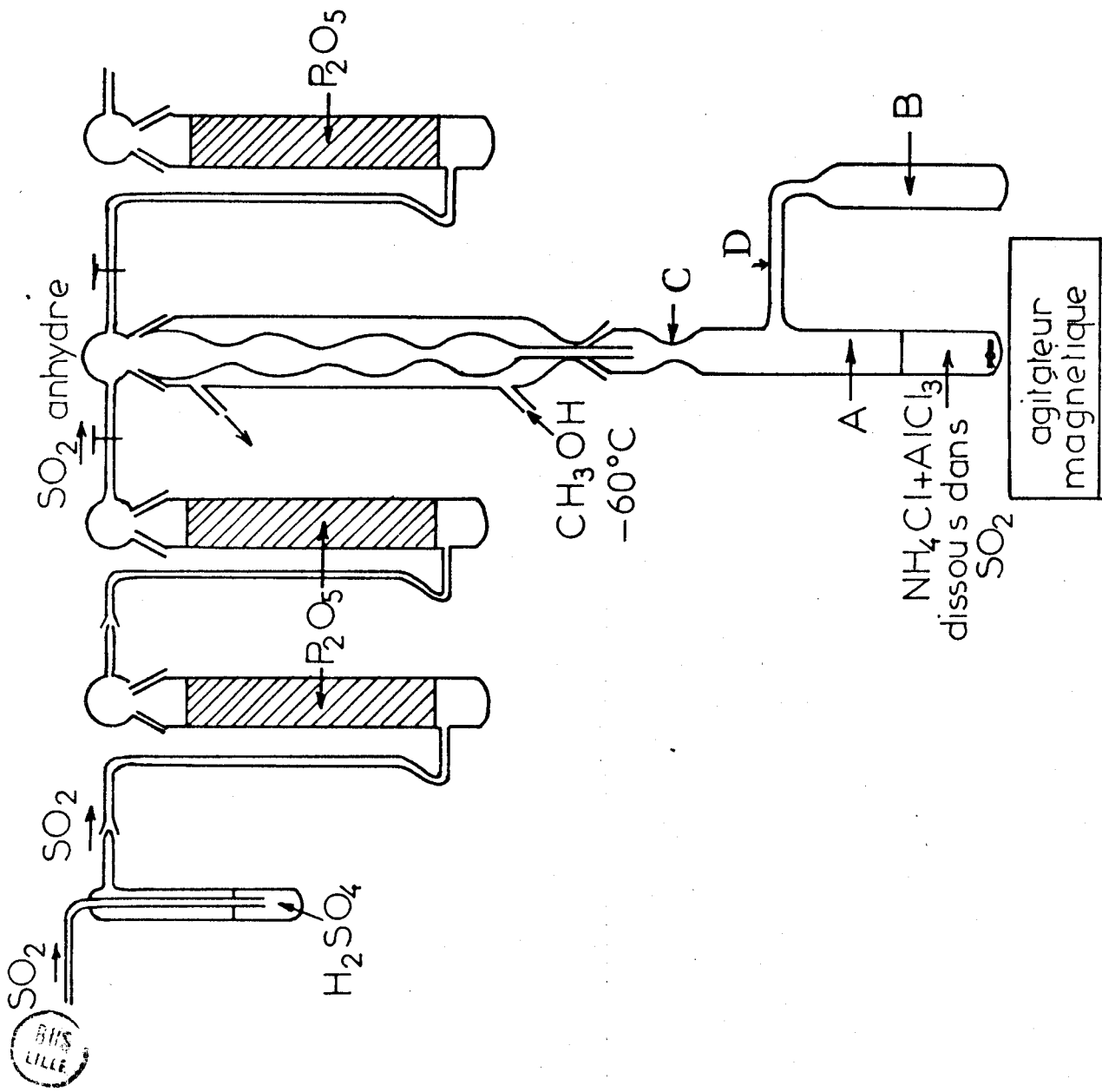


FIGURE I.2 : Dispositif expérimental en vue de la synthèse de monocristaux de NH_4AlCl_4

. NH_4AlCl_4 : les solutions de NH_4AlCl_4 dans les solvants mixtes $\text{SO}_2 - \text{SOCl}_2$, quelles que soient les quantités respectives, présentent des tensions de vapeur trop fortes pour permettre un contrôle facile de l'évaporation sous pression atmosphérique comme dans le cas précédent. Nous nous sommes finalement inspirés de la technique utilisée par ROUXEL et coll. ⁶⁶⁻⁶⁸ pour obtenir des cristaux d'amidométallates $\text{M}'_x\text{M}(\text{NH}_2)_y$ à partir de solutions dans l'ammoniac liquide. Nous avons préparé directement le tétrachloroaluminate d'ammonium dans l'une des branches du réacteur (fig. I-2) en condensant du SO_2 liquide sur du SOCl_2 contenant un mélange stoechiométrique $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{AlCl}_3$. Lorsque la quantité de SO_2 est suffisante pour que NH_4AlCl_4 formé se dissolve entièrement, nous arrêtons sa condensation et nous scellons le réacteur en C après avoir plongé la solution obtenue dans la branche A dans un bain réfrigérant à $- 110^\circ\text{C}$. 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 le SO_2 en B. Au fur et à mesure de cette condensation, des cristaux translucides en forme d'aiguilles se déposent dans la partie A. Si la cristallisation n'est pas satisfaisante, nous pouvons facilement transvaser le SO_2 de B en A de façon à redissoudre le sel et recommencer le processus. Les cristaux sont isolés après passage du reste de la solution de A en B. Cette partie du réacteur est alors portée vers $- 30^\circ\text{C}$ pour permettre le scellement en D.

De multiples essais ont permis d'ajuster les proportions respectives de SO_2 et de SOCl_2 (environ 2/3 , 1/3) ainsi que la température de la partie froide B (aux environs de 0°C), la partie A étant à température ambiante.

. KAlCl_4 : ce sel est peu soluble dans SOCl_2 mais plus que ceux de césium, rubidium, et ammonium. Une solution de KAlCl_4 préparée directement à partir des chlorures dans un mélange à volumes à peu près égaux de SO_2 et SOCl_2 est ainsi stable à température ambiante et ne précipite pas. Une évaporation isotherme à température légèrement supérieure ($\approx 25^\circ\text{C}$) conduit à la cristallisation de KAlCl_4 , les cristaux ayant parfois des formes très irrégulières.

. NaAlCl_4 : la très grande solubilité de ce sel dans SOCl_2 aussi bien que dans SO_2 fait que nous n'avons utilisé que ce dernier solvant. Les cristaux ont été obtenus par évaporation isotherme vers 30°C de la solution visqueuse obtenue à 20°C , ou par refroidissement progressif de cette solution portée préalablement vers 35°C . Mais la grande solubilité de NaAlCl_4 dans SO_2 entraîne couram-

ment des phénomènes de sursaturation suivie de précipitation en masse.

. LiAlCl₄: la stabilité du solvate à 3 SO₂ formé à 20°C est telle qu'il faut porter la température du réacteur vers 60°C pour obtenir à nouveau une solution (de LiAlCl₄ dans son SO₂ de solvatation). Une évaporation isotherme de cette solution extrêmement visqueuse obtenue à cette température, conduit à la précipitation de cristaux de LiAlCl₄. Les phénomènes de sursaturation sont évidemment encore plus fréquents que dans le cas de NaAlCl₄. Ces conditions extrêmement délicates font que nous n'avons pu obtenir de monocristaux de taille suffisante pour l'étude RAMAN. Pour les mêmes raisons il nous a été impossible de récupérer les monocristaux de solvate pour les étudier par diffraction X.

Les méthodes décrites ci-dessus nous ont permis d'obtenir des monocristaux de taille convenable pour l'étude structurale aux rayons X (excepté RbAlCl₄) et pour l'étude par diffusion RAMAN (excepté LiAlCl₄).

2) Conditionnement des monocristaux pour les études de diffraction ou de spectrométrie.

Etant donnée l'extrême sensibilité des tétrachloroaluminates à l'humidité atmosphérique, la récupération des cristaux et leur conservation présentent toute une série d'autres difficultés. Après quelques échecs, nous avons mis au point le procédé suivant. Les cristaux sont isolés et lavés immédiatement en boîte sèche dans du tétrachlorure de carbone (préalablement déshydraté sur chlorure de calcium) afin de les débarrasser de la solution mère et d'éviter ainsi le dépôt de poudres polycristallines sur les faces. Toujours immergés dans CCl₄ ils sont ensuite triés sous microscope (en lumière blanche et en lumière polarisée). Ceux qui ont été ainsi sélectionnés sont immédiatement plongés dans le nujol (paraffine pour spectroscopie) déshydraté sur sodium métallique. Ils sont ensuite, toujours enrobés de nujol, introduits dans des capillaires de quartz qui sont alors scellés. Le verre de Lindemann que nous utilisons dans les premiers essais s'est avéré en fait beaucoup trop poreux et les cristaux devenaient très rapidement déliquescents. Nous avons essayé au maximum de n'utiliser que des cristaux de dimensions inférieures ou égales à 0,30 mm, le domaine d'homogénéité du faisceau X après réflexion sur le mono-

chromateur de graphite ne dépassant pas cette dimension sur le diffractomètre automatique.

Pour la diffusion RAMAN, les cristaux de quelques dizaines de mm^3 généralement sont isolés et sélectionnés de la même manière puis stockés, enrobés de nujol, dans des tubes de verre (de diamètre adapté à la taille des cristaux) et scellés sous vide.

Les monocristaux de tétrachloroaluminates alcalins se conservent ainsi durant toute la durée des études structurales.

- C H A P I T R E I I -

A - GENERALITES SUR L'ETUDE STRUCTURALE

INTRODUCTION

Nous avons signalé précédemment la détermination des structures de NaAlCl_4 ^{33,36} et CsAlCl_4 ^{34,35}. Beaucoup d'autres structures de tétrachloroaluminates sont également connues parmi lesquelles nous citerons : $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$ (IBERS⁶⁹ 1962), $\text{Te}_4(\text{AlCl}_4)_2$ (COUCH, LOKKEN et CORBETT⁷⁰ 1972), $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_3$ ⁷² (ELLISON, LEVY et FUNG⁷¹ 1972), $\text{Se}_8(\text{AlCl}_4)_2$ (Mc. MULLAN, PRINCE et CORBETT⁷² 1971), $\text{CH}_3\text{COAlCl}_4$ (LE CARPENTIER et WEISS⁷³ 1972). Enfin récemment nous avons précisé celle de NOAlCl_4 à température ambiante.⁷⁴

Tous ces composés possèdent des structures ioniques dans lesquelles l'anion tétrachloroaluminate AlCl_4^- est plus ou moins déformé en distances et en angles, mais ces variations restent faibles (valeurs limites : 2,07(2) Å dans $\text{Se}_8(\text{AlCl}_4)_2$ et 2,188(18) Å dans $\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$ pour les distances ; 105(1)° et 112(1)° dans $\text{Se}_8(\text{AlCl}_4)_2$ pour les angles) en dépit de la grande diversité des arrangements spatiaux rencontrés.

SEMENENKO et coll.⁵ ont étudié les sels Li, Na, K et NH_4AlCl_4 par diffraction X sur poudres et absorption infrarouge. Le dépouillement des cli-

chés X réalisés sur chambre de Guinier leur a permis de proposer les caractères cristallographiques rassemblés ci-dessous (tableau II-A-1) avec les résultats d'autres auteurs.

TABLEAU II A 1 : Caractéristiques cristallographiques des tétrachloroaluminates alcalins.

Sels	LiAlCl ₄	NaAlCl ₄			KAlCl ₄	NH ₄ AlCl ₄	CsAlCl ₄
paramètres	(réf.5) a= 6,98(1) b= 6,41(1) c=12,98(1) β=93°07'(10)	réf.(33) a=10,36 b= 9,92 c= 6,21	réf.(5) a=10,35(1) b=9,91 (1) c= 6,195(1)	réf.(36) a=10,331(2) b=9,905(2) c=6,189(1)	réf.(5) a= 7,23(1) b=10,48(1) c= 9,25(1) β=93°03'(10)	réf.(5) a=11,00 (1) b= 7,06 (1) c= 9,26(1)	réf.(34) a=11,83(2) b= 7,16(2) c= 9,13(2)
multipl cité.	Z = 4	Z = 4			Z = 4	Z = 4	Z = 4
Groupes Possibles.	P2/m, P2 Pm, P2/c, Pc	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁			P2/m, P2, Pm P2 ₁ , P2 ₁ /m	Pnma proposé	Pnma

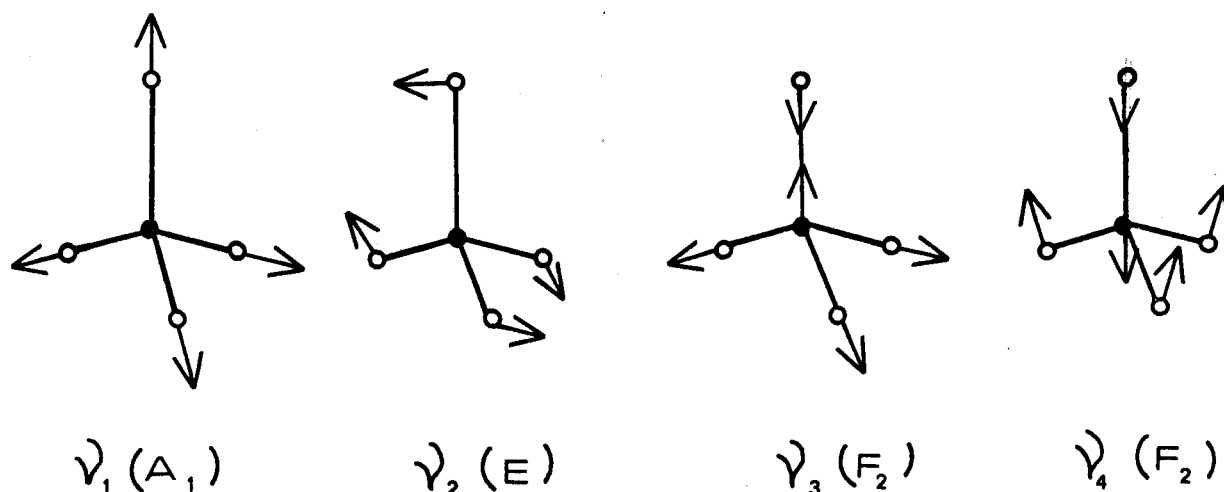
Les spectres infrarouge de ces sels obtenus par SEMENENKO et coll.⁵ sont malheureusement limités au domaine spectral 600-400 cm⁻¹, relatif à la seule fréquence d'élongation antisymétrique ν₃ du groupement tétraédrique AlCl₄⁻. Les résultats obtenus sont donc trop fragmentaires pour avoir une signification valable.

Les caractéristiques spectroscopiques de l'ion tétraédrique AlCl₄⁻ (symétrie T_d à l'état isolé) sont bien établies depuis les travaux de JONES et WOOD⁷⁵ (1967). Ces auteurs ont rectifié certaines erreurs d'attribution de vibrations fondamentales suspectées par CARLSON⁷⁶ (1963) dans les premiers travaux de GERDING et HOUTGRAAF³⁷, erreurs reproduites par BALASUBRAHMANYAM et NANIS³⁸.

Les constantes de forces de l'ion AlCl_4^- ont également été calculées par BRADLEY, BRIER et JONES¹⁸⁹ (1971) à l'aide du champ de forces UREY-BRADLEY (UBFF) : $1,66(3) \text{ mdyne } \text{Å}^{-1}$ pour la liaison Al-Cl.

Les quatre modes normaux de vibration de l'édifice tétraédrique XY_4 , tous actifs en diffusion RAMAN, sont représentés ci-dessous (fig. II-A1).

FIGURE II.A.1 : Modes normaux de vibration d'un tétraèdre XY_4



Les valeurs des fréquences caractéristiques de ces 4 modes sont rassemblées dans le tableau II A2 regroupant les résultats de TORSI et coll.³⁹ pour NaAlCl_4 et ceux de RYTTER et coll.⁴⁰⁻⁴⁴ pour Li, K et CsAlCl_4 (diffusion RAMAN sur sels fondus).

TABLEAU II A 2 : Fréquences des vibrations fondamentales des tétrachloroaluminates alcalins. (diffusion RAMAN à l'état fondu).

Cation	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (F_2)$			$\nu_4 (F_2)$	θ
Li^+	348	119	473	498	512	182	$\sim 200^\circ\text{C}$
Na^+	351	121		490		186	$\sim 225^\circ\text{C}$
K^+	350	122		487		182	$\sim 300^\circ\text{C}$
Cs^+	344	120		483		178	$\sim 400^\circ\text{C}$

Nous avons repris systématiquement l'étude de cette famille mais à l'état solide par les techniques de diffraction X et de spectroscopie RAMAN sur monocristaux. Avant de détailler les résultats relatifs à chacun des sels (chapitre IIB), nous donnerons quelques indications sur l'utilisation du diffractomètre automatique à 4 cercles de l'Université (Philips PW 1100) ainsi que sur les principes de la méthode de résolution des structures utilisée (méthode dite de la multirésolution du programme MULTAN⁷⁷).

Signalons également quelques caractères généraux de notre étude structurale. Le programme d'affinement que nous avons principalement utilisé est une version de ORFLS de BUSING, MARTIN et LEVY⁷⁸ dans lequel le facteur de température anisotrope est de la forme : $\exp(-\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$

Les indices conventionnels de fin d'affinement ont pour expressions:

$$R = \frac{\sum ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum |F_{obs}|} \quad \text{et} \quad R_w = \left[\frac{\sum \omega (|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2}{\sum \omega |F_{obs}|^2} \right]^{1/2}$$

la fonction minimisée étant $\sum \omega (|F_{obs}| - |F_{calc}|)^2$, et ω la pondération appliquée. Nous avons toujours utilisé un schéma de pondération résultant de la statistique de comptage lors de l'enregistrement des intensités diffractées :

$\omega = 1/\sigma^2(F_{obs})$ ($\sigma(F_{obs})$ sera défini plus loin). Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux calculés par CROMER et WABER⁷⁹.

Pour les structures non centrosymétriques, le choix de l'énantiomorphe a été fait par comparaison avec les autres structures centrosymétriques.

Les distances interioniques $M^+ \dots Cl$ tabulées sont celles inférieures à la plus courte distance $M^+ \dots Al$.

Les figures représentant les structures ont été tracées grâce à un programme écrit par NOWOGROCKI (d'après l'ORTEP de JOHNSON) pour un ordinateur Hewlett Packard 9825*. Les ellipsoïdes sont tracés pour un niveau de proba-

* Nous tenons à remercier M.CANONNE pour l'aide apportée lors de l'utilisation de ce programme.

bilité de 50%.

En ce qui concerne l'étude RAMAN sur monocristaux nous donnerons également les précisions suivantes.

L'orientation d'un monocristal de quelques millimètres cubes est réalisée habituellement à l'aide de diagrammes de LAÛE en réflexion. Malheureusement, dans le cas des tétrachloroaluminates très hygroscopiques, il est impossible de manipuler les cristaux à l'air et ils sont toujours stockés à l'intérieur de tubes de verre scellés sous vide. Nous n'avons pu, dans ces conditions, obtenir de clichés de diffraction, le verre absorbant fortement le rayonnement X.

Nous avons contourné cette difficulté supplémentaire en remarquant d'abord que, de façon générale, la direction de croissance privilégiée des cristaux correspondait pratiquement toujours à l'axe cristallographique de plus faible paramètre, les deux autres axes étant souvent normaux aux deux autres faces de croissance. Cette remarque est valable pour les cristaux de NH_4AlCl_4 , RbAlCl_4 , KAlCl_4 , NaAlCl_4 qui ont la forme de parallélépipèdes rectangles limités donc par des faces du type (100), (010), et (001). Cette observation faite sur de petits cristaux (pour la diffraction X) a été supposée également vérifiée pour les plus grands étudiés en diffusion RAMAN. L'exactitude de cette hypothèse a été confirmée grâce aux propriétés de symétrie des spectres RAMAN qui permettaient d'ailleurs d'ajuster l'orientation des cristaux.

Dans le cas de NaAlCl_4 pour lequel les spectres obtenus présentent des difficultés d'interprétation au niveau de certaines intensités de raies, nous avons enregistré les spectres à l'aide d'un monocristal de quelques mm^3 en forme de bâtonnet ($\simeq 0,7 \times 1 \times 5$ mm) scellé dans un capillaire de verre très fin. Ces dimensions assez faibles nous ont permis également d'orienter ce cristal à l'aide des clichés de cristal tournant et de WEISSENBERG obtenus grâce à des temps de pose suffisamment importants. Le repérage des axes cristallographiques a ainsi été effectué sans ambiguïté. Les spectres RAMAN obtenus grâce à ce petit monocristal orienté par diffraction X sont rigoureusement identiques à ceux relatifs aux "gros cristaux" orientés visuellement grâce à leur *habitus*.

Une difficulté supplémentaire s'est présentée avec CsAlCl_4 qui a une for-

me de croissance différente de celle des autres sels, avec généralement des faces du type (210) et (001). Les axes cristallographiques \vec{a} et \vec{b} sont donc orientés normalement à certaines arêtes du cristal et nous avons attaqué le cristal de cette manière par le faisceau laser pour l'étude RAMAN. Une confirmation de ce fait a été rendue possible par l'isotypie de CsAlCl_4 avec RbAlCl_4 pour lequel nous avons des cristaux en forme de bâtonnet. La similitude des spectres obtenus a apporté la preuve de la bonne orientation de CsAlCl_4 .

Certains échantillons polycristallins ont donné parfois naissance à de la fluorescence. Ce phénomène, généralement dû à la présence d'impuretés même à l'état de traces, peut masquer les raies de vibration. Nous avons alors purifié les échantillons par balayage de fusion de zone (sels d'ammonium, de sodium, et de lithium) ce qui a nettement amélioré la qualité des spectres.

La description de l'appareillage utilisé pour cette étude spectroscopique est détaillée dans la thèse de 3ème cycle de Mlle RUBBENS⁵⁶.

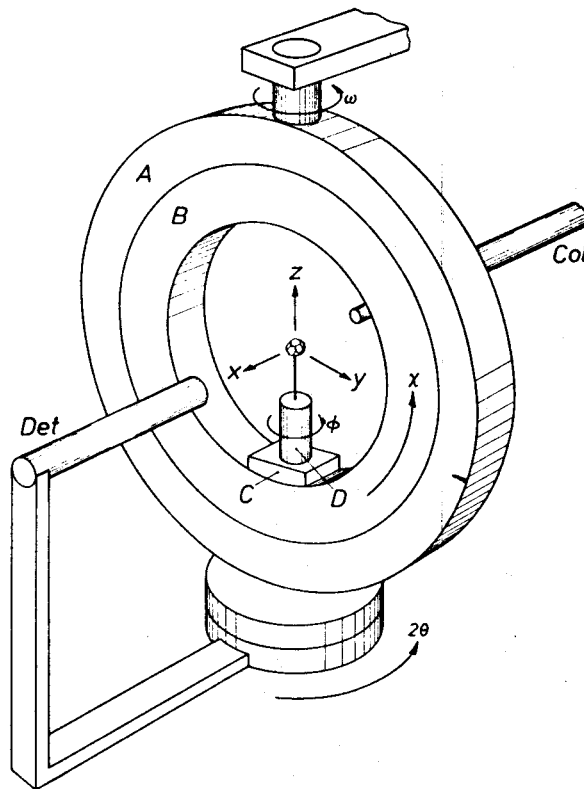
A - 1 - QUELQUES INDICATIONS SUR LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE PHILIPS PW 1100.

Ce diffractomètre est un diffractomètre à quatre cercles, piloté par ordinateur. Nous allons donner très brièvement quelques précisions sur sa géométrie et son utilisation pour la détermination de la maille élémentaire puis l'enregistrement des intensités. Nous nous limiterons aux seules indications nécessaires à la compréhension des données expérimentales rassemblées pour nos études structurales.

I - GEOMETRIE DU DIFFRACTOMETRE

Le schéma de principe du diffractomètre est représenté sur la figure II - A 2.

FIGURE IIA2 : Schéma de principe du goniomètre à quatre cercles.



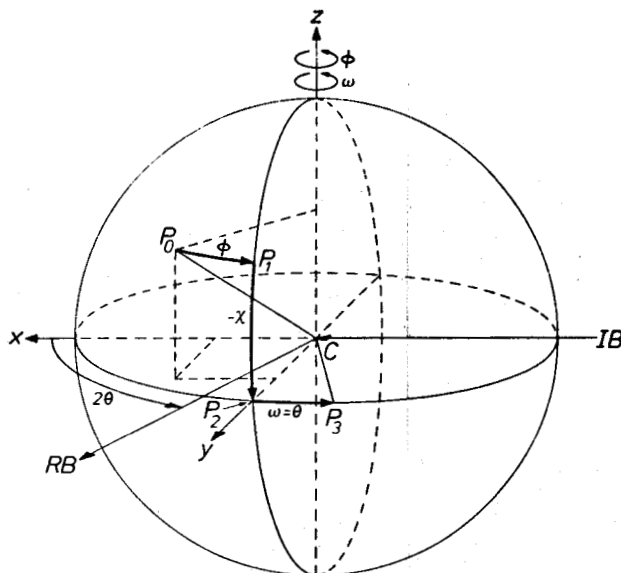
Les quatre cercles permettent quatre rotations : trois pour le cristal et une pour le compteur. Le cercle A est vertical et supporte le cercle B qui tourne dans le plan de A. Le support C de la tête goniométrique D est solidaire de B. Ces quatre rotations sont désignées comme suit :

- ω : celle du cercle A et de tout ce qu'il supporte
- χ : celle du cercle B à l'intérieur de A
- ϕ : celle de la tête goniométrique D autour de son axe
- 2θ : celle du compteur à radiation autour du même axe vertical que celui de la rotation ω

Ces quatre axes de rotation et le faisceau incident se coupent au "centre" de l'appareil.

Un plan réticulaire du réseau est amené en position de diffraction (angle de BRAGG) de la manière suivante (fig. II A 3).

FIGURE II A3 - Illustration de l'amenée d'un plan réticulaire en position de réflexion dite "bissectrice".



C désignant le centre de l'appareil où se situe le cristal, la normale au plan réticulaire considéré coupe la sphère en P_0 . Par rotation du cristal autour de l'axe ϕ , P_0 est amené en P_1 ; par rotation autour de χ , P_1 vient en P_2 , puis par rotation autour de ω en P_3 . Dans cette position le faisceau incident IB fait un angle θ avec le plan réticulaire considéré et il est ainsi réfléchi. Le compteur doit donc être tourné d'un angle 2θ pour recevoir le faisceau réfléchi RB . Le plan du cercle χ est alors bissecteur de l'angle entre les faisceaux incident et diffracté et par suite cette orientation est dite position "bissectrice".

Pour décrire l'orientation du cristal dans le goniomètre, on introduit un système de coordonnées rectangulaires x, y, z qui tourne avec le cristal. Sur la figure II-A2 les directions des trois axes de ce système sont représentées lorsque tous les angles sont nuls. Nous avons alors :

- x parallèle au faisceau incident
- z vertical
- y tel que le système soit direct

Considérons un vecteur du réseau réciproque \vec{d}_{hkl}^* correspondant au plan réti-

culaire h k l en position de réflexion.

$$\vec{d}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (3)$$

h k l sont les indices de MILLER du plan

\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

Ces vecteurs de base sont repérés par leurs composantes suivant le système d'axes introduit et ces composantes forment la matrice UB

$$UB = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \quad (4)$$

Les coordonnées x,y,z du point h, k, l de l'espace réciproque sont les composantes du vecteur \vec{d}_{hkl}^* avec

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = UB \times \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (5)$$

Les relations entre ces coordonnées et les angles des cercles du diffractomètre en position bissectrice sont déduites de la figure II-A3. On trouve :

$$\begin{aligned} x &= CP_0 \cos \chi \sin \phi \\ y &= CP_0 \cos \chi \cos \phi \\ z &= -CP_0 \sin \chi \quad \text{avec } -90^\circ \leq \chi \leq 90^\circ \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{Or } d^* = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = 2 \sin \theta \quad (\text{avec } \omega = \theta) \quad (7)$$

En faisant $CP_0 = d^*$ il vient

$$\begin{aligned} x &= 2 \sin\theta \cos\chi \sin\phi \\ y &= 2 \sin\theta \cos\chi \cos\phi \\ z &= -2 \sin\theta \sin\chi \end{aligned} \quad (8)$$

II - DETERMINATION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE

Pour déterminer la géométrie de la maille élémentaire, le diffractomètre recherche, dans une portion de l'espace réciproque délimitée par l'utilisateur, un certain nombre de "pics" (réflexions), généralement 25. Chaque pic est décrit par les angles des berceaux donc par un point de coordonnées x, y, z dans l'espace réciproque. L'ordinateur calcule ensuite tous les vecteurs réciproques entre chaque point de la liste établie et l'origine, et entre chaque paire de points. Il trouve ainsi les trois vecteurs non coplanaires les plus courts qui décrivent la maille primitive. Ces trois vecteurs $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ sont décrits par la matrice UB . L'ordinateur calcule également la matrice $M = \widetilde{UB} \times UB$, \widetilde{UB} étant la matrice transposée de UB . Cette matrice M est symétrique et indépendante de l'orientation du cristal. Elle permet d'obtenir des informations sur sa symétrie. Chaque élément de M est le produit scalaire de 2 vecteurs de base dans l'espace réciproque.

$$\begin{aligned} M_{11} &= a_x^{*2} + b_x^{*2} + c_x^{*2} \\ M_{12} &= a_x^* b_x^* + a_y^* b_y^* + a_z^* b_z^* \end{aligned} \quad (9)$$

Si deux vecteurs de base ont même module, deux éléments diagonaux de M seront identiques. Si deux vecteurs de base sont perpendiculaires, l'élément correspondant de M sera nul.

Les paramètres de la maille directe sont ensuite calculés de la manière suivante.

$$UB^{-1} = \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad M^{-1} = UB^{-1} \times \widetilde{UB}^{-1}$$

d'où :

$$\begin{aligned}
 a &= \lambda \sqrt{(M^{-1})_{11}} & \cos \alpha &= \frac{\lambda^2 (M^{-1})_{23}}{bc} \\
 b &= \lambda \sqrt{(M^{-1})_{22}} & \cos \beta &= \frac{\lambda^2 (M^{-1})_{13}}{ac} \\
 c &= \lambda \sqrt{(M^{-1})_{33}} & \cos \gamma &= \frac{\lambda^2 (M^{-1})_{12}}{ab}
 \end{aligned} \tag{10}$$

Ces paramètres sont affinés par une procédure de moindres carrés à partir des angles d'orientation des 25 réflexions enregistrées, soigneusement centrées.

L'indexation de ces réflexions se fait à l'aide de la matrice UB^{-1} .

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = UB^{-1} \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{11}$$

III - ENREGISTREMENT DES INTENSITES

La connaissance des caractéristiques du cristal permet alors au diffractomètre d'enregistrer automatiquement les intensités intégrées de diffraction par balayage ω , le compteur restant fixe. Les paramètres d'enregistrement précisés par l'utilisateur sont les suivants :

- 1) vitesse de balayage autour de ω en degrés par seconde.
- 2) largeur de balayage autour de ω : $\Delta\omega = a + b \tan \theta$ pour tenir compte de l'élargissement de la raie avec θ .
- 3) mode d'enregistrement de la raie et du fond continu
 - a) mode 1 : enregistrement normal. Le fond continu est mesuré à chaque extrémité de la raie, durant un temps moitié de celui du balayage.
 - b) mode 2 : Afin d'obtenir plus de précision sur les réflexions faibles, on définit un seuil minimum de coups à mesurer et un nombre maxi-

mum de balayages à effectuer à cet effet. Ainsi les réflexions faibles sont enregistrées plus longtemps que les fortes. Pour limiter les pertes de temps inutiles en comptage de raies trop faibles, le processus suivant est utilisé. Après le premier balayage de la raie son intensité par seconde I_s est comparée à celle du bruit de fond par seconde I_b (mesuré durant 5 secondes), et la réflexion est écartée si :

$I_s - 2\sqrt{I_s} < I_b$ ($I < 2\sigma(I)$). Dans le cas contraire, l'enregistrement est effectué et le fond continu est mesuré de part et d'autre de la raie durant un temps adapté à l'intensité de la réflexion, de la manière suivante :

soit I_s l'intensité moyenne par seconde de la raie

I_b l'intensité moyenne par seconde du fond continu.

$I_{net} = I_s - I_b$ est alors l'intensité nette par seconde

Si t_s et t_b sont les temps de comptage respectifs de la raie et du bruit de fond, on en déduit les variances :

$$\sigma^2(I_s) = I_s/t_s$$

$$\sigma^2(I_b) = I_b/t_b$$

$$\sigma^2(I_{net}) = I_s/t_s + I_b/t_b$$

$(t_s + t_b) \sigma^2(I_{net})$ est minimum pour la valeur de t_b telle que $t_b = t_s \sqrt{I_b/I_s}$

Le temps de comptage du fond continu de part et d'autre de la raie est donc :

$$\frac{t_s}{2} \sqrt{I_b/I_s} \quad (12)$$

4) Domaine angulaire d'enregistrement en θ

La valeur limite inférieure imposée par l'angle mort de l'appareil est de l'ordre de 2 à 3 degrés en θ .

5) Réflexions de référence

3 réflexions de référence sont mesurées périodiquement durant l'enregistrement afin de tester la stabilité du cristal sous le rayonnement X, ainsi qu'éventuellement la stabilité électronique de l'appareil. Soit ω_0 l'angle de réflexion correspondant au maximum d'intensité C_0 d'une des réflexions de référence. Supposons qu'à l'issue de l'intervalle de temps spécifié précédemment, les mêmes mesures relatives à la même réflexion conduisent aux valeurs ω_1 et C_1 respectivement.

$$\text{Si } |\omega_1 - \omega_0| \geq \Delta\omega \quad \text{ou si } |C_1 - C_0| \geq f\sqrt{C_0}$$

l'ordinateur commande automatiquement la procédure de récentrage du cristal. Les 25 réflexions sont alors recentrées et la matrice UB réaffinée. Les réflexions de référence sont ensuite remesurées avant de poursuivre l'enregistrement des intensités. Les nouvelles valeurs ω et C servent de base à la comparaison intervenant la fois suivante. Pour tous les enregistrements, nous avons utilisé les valeurs $\Delta\omega = 0.05$ degrés et $f = 8$.

Toutes les réflexions sont enregistrées sur bande magnétique à l'aide d'un code (code ISO). Lors du décodage, le programme applique les corrections de LORENTZ et de polarisation et calcule également les écarts types des intensités mesurées (qui seront utilisés pour la pondération lors des affinements). Dans le diffractomètre PW 1100, avec le tube de diffraction à anticathode de Molybdène ($\text{MoK}\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$), on utilise comme monochromateur une lame de graphite. La géométrie du montage est telle que le plan de réflexion du monochromateur est perpendiculaire au plan de réflexion du cristal. Le facteur de LORENTZ-polarisation s'écrit donc :

$$L^{-1} p^{-1} = \sin 2\theta (1+Q)/(Q+\cos^2 2\theta) \quad (13)$$

$$\text{avec } Q = \cos^2 2\theta_{\text{mon}}$$

$$\text{L'écart type s'écrit } \sigma(I) = \left[P + (B_1+B_2) \times \text{TAU}^2 + (pI)^2 \right]^{1/2}$$

avec P nombre de coups recueillis durant le balayage de la raie

B_1 et B_2 nombres de coups recueillis durant le comptage du bruit de fond de part et d'autre de la raie.

t_s temps de comptage de la raie

t_b temps de comptage total du bruit de fond.

TAU rapport des temps de comptage = t_s/t_b

I intensité résultante = $P - \text{TAU} (B_1 + B_2)$

p "facteur d'ignorance" introduit pour éviter la surpondération des réflexions très fortes. Nous avons toujours utilisé une valeur de 0,04.

Lorsque l'on utilise le mode 1 d'enregistrement décrit ci-dessus, TAU = 1 et l'expression (14) se réduit à :

$$\sigma(I) = \left[P + (B_1+B_2) + (pI)^2 \right]^{1/2} \quad (15)$$

De l'expression de $\sigma(I)$ on déduit celle de $\sigma(F)$ utilisée pour la pondération de l'affinement :

comme $I = F^2 \rightarrow \sigma(F) = \sigma(I)/2F$ (16) , F étant le module du facteur de structure.

A - 2 DETERMINATION DES STRUCTURES A L'AIDE DU PROGRAMME MULTAN

INTRODUCTION

La détermination d'une structure consiste à rechercher la localisation de la densité électronique en tout point de la maille. La connaissance des facteurs de structure $F_{\vec{h}}$ permet d'atteindre cette densité électronique $\rho_{\vec{r}}$ car $\rho_{\vec{r}}$ n'est autre que la transformée de FOURIER tridimensionnelle de $F_{\vec{h}}$:

$$\rho_{\vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}} \exp(-i 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (17)$$

\vec{h} désignant un point de l'espace réciproque de coordonnées h, k, l

\vec{r}_j désignant un point de l'espace direct de coordonnées x, y, z
 V étant le volume de la maille.

Malheureusement l'expérience ne fournit que les intensités diffractées $I_{\vec{h}}$ qui ne permettent d'atteindre que les modules des $F_{\vec{h}}$ car $I_{\vec{h}}$ est proportionnel au produit:

$$I_{\vec{h}} \simeq |F_{\vec{h}}| \exp(i\phi) \times |F_{\vec{h}}| \exp(-i\phi) = |F_{\vec{h}}|^2 \text{ quelle que soit } \phi \quad (18)$$

Or la connaissance des phases est indispensable au calcul des séries de FOURIER et cette connaissance constitue donc le problème fondamental de la détermination de la structure.

Un moyen de "contourner" ce problème des phases consiste à utiliser la fonction de PATTERSON qui est proportionnelle à un développement en série de FOURIER dont les coefficients sont cette fois les intensités des réflexions.

$$P_{\vec{u}} \simeq \sum_{\vec{h}} I_{\vec{h}} \exp(-i2\pi\vec{h} \cdot \vec{u}) \quad (19)$$

\vec{u} étant un vecteur de l'espace direct joignant l'origine à un point de coordonnées u, v, w .

Cette expression permet de calculer la fonction $P_{\vec{u}}$ qui est également liée à la densité électronique du motif en tant que convolution de la structure.

$$P_{\vec{u}} = \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} Z_i Z_j \delta[\vec{u} - (\vec{r}_j - \vec{r}_i)] \quad (20)$$

Sous cette forme $P_{\vec{u}}$ est une distribution, une fonction ponctualisée, nulle partout sauf aux extrémités des vecteurs $\vec{u} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$. Elle se réduit donc à une série de pics situés, par rapport à l'origine, aux extrémités des vecteurs interatomiques $(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$, et ayant pour valeurs le produit des nombres d'électrons $Z_i Z_j$ des atomes situés aux deux extrémités des vecteurs $(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$. On obtient ainsi des informations sur les distances interatomiques dans le cristal.

Le nombre N de pics indépendants (en dehors de l'origine) situés à l'intérieur d'une maille élémentaire dépend du nombre n d'atomes contenus dans cette maille : $N = n(n-1)/2$. N croît donc rapidement avec n .

L'utilisation de la fonction de PATTERSON est surtout intéressante s'il existe un petit nombre d'atomes "lourds" (c'est à dire de numéro atomique Z élevé), à côté d'un plus grand nombre d'atomes légers. Les pics de PATTERSON unissant ces atomes lourds sont alors aisément repérables et la contribution de ces atomes lourds étant généralement prépondérante dans la valeur de la phase, on obtient ainsi la localisation des autres atomes par synthèse de FOURIER.

Lorsque la majorité des atomes sont identiques (cas des cristaux organiques par exemple), l'interprétation de la fonction de PATTERSON, c'est à dire sa déconvolution, devient beaucoup plus délicate. Il en est de même lorsque la plupart des atomes sont répartis en motifs géométriques (comme les tétraédres $AlCl_4^-$ dans notre cas), ce qui introduit de nombreuses superpositions de pics.

Depuis quelques années se sont développées les méthodes dites "directes" qui cherchent à déterminer les phases en exploitant les relations nécessaires d'inégalité entre facteurs de structure (inégalités de HARKER et KASPERS⁸⁰ 1948) ou les relations entre phases ayant un certain degré de probabilité (équations de SAYRE⁸¹ 1952, relations de KARLE et HAUPTMAN⁸² 1953). Ces relations résultent du fait que la fonction densité électronique doit être forcément positive dans toute la maille cristalline et que $|F_{hk1}| < |F_{000}|$.

I - QUELQUES PRINCIPES DES METHODES DIRECTES

1) Facteurs de structure unitaire et normalisé - Définitions et propriétés.

$$a) \quad U_h^{\rightarrow}$$

Dans les méthodes directes, on utilise le facteur de structure unitaire U_h^{\rightarrow} ou le facteur de structure normalisé E_h^{\rightarrow} en lieu et place des facteurs de structure F_h^{\rightarrow} . U_h^{\rightarrow} est défini par :

$$U_h^{\rightarrow} = \frac{F_h^{\rightarrow}}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (21)$$

N nombre d'atomes dans la maille
 f_j facteur de diffusion de l'atome j

L'expression de F_h^{\rightarrow} débarassée du facteur de température T peut s'écrire sous la forme:

$$F_h^{\rightarrow} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i2\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_j) \quad (22)$$

Le rapport $\frac{f_j}{\sum_j f_j}$ est sensiblement égal à $\frac{Z_j}{\sum_j Z_j} = n_j$ (23)

avec Z_j nombre d'électrons de l'atome j

n_j fraction des électrons de la maille élémentaire associée à l'atome j

ce qui conduit à :

$$U_h^{\rightarrow} = \sum_j n_j \exp(i2\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_j) \quad (24)$$

$b) \quad E_h^{\rightarrow}$

E_h^{\rightarrow} est défini par $|E_h^{\rightarrow}|^2 = \frac{|U_h^{\rightarrow}|^2}{\langle |U_h^{\rightarrow}|^2 \rangle} = \frac{|F_h^{\rightarrow}|^2}{\langle |F_h^{\rightarrow}|^2 \rangle} = \frac{I_h^{\rightarrow}}{\langle I_h^{\rightarrow} \rangle}$ (25)

Comme $\langle |F_h^{\rightarrow}|^2 \rangle = \sum_j f_j^2$ et $\langle |U_h^{\rightarrow}|^2 \rangle = \sum_j n_j^2$ (26), il en résulte

$$|E_h^{\rightarrow}|^2 = \frac{|U_h^{\rightarrow}|^2}{\sum_j n_j^2} = \frac{|F_h^{\rightarrow}|^2}{\sum_j f_j^2} \quad (27)$$

et donc $\langle |E_{\vec{h}}|^2 \rangle = 1$ (28)

On peut écrire :

$$E_{\vec{h}} = \frac{F_{\vec{h}}}{(\sum_j f_j^2)^{1/2}} = \frac{1}{(\sigma_2)^{1/2}} \sum_j Z_j \exp(i2\pi\vec{h}\cdot\vec{r}_j) \quad (29)$$

avec $\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n$ (30)

On voit ainsi que l'utilisation des facteurs de structure normalisés (ou unitaires) revient à éliminer l'effet de la dispersion des électrons de l'atome, donc à remplacer à l'intérieur du cristal la distribution de la densité électronique $\rho_{\vec{r}}$ par N atomes non agités dans la maille ayant une distribution ponctualisée d'électrons.

2) Invariants de structure - Calcul des phases

a - Invariant de structure universel

Certaines combinaisons linéaires de phases ont la propriété d'être indépendantes de l'origine choisie pour le réseau et sont par suite appelées "invariants de structure". Plusieurs combinaisons linéaires ont été proposées faisant intervenir trois, quatre voire cinq réflexions. La plus fondamentale et la plus utilisée actuellement dans les méthodes directes est "l'invariant de structure universel" qui s'écrit :

$$\phi_{\vec{h}_1} + \phi_{\vec{h}_2} + \phi_{\vec{h}_3} = \delta \quad (31)$$

pour trois réflexions telles que la somme de leurs vecteurs est égale à zéro :

$$\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \vec{h}_3 = 0$$

La connaissance de deux phases $\phi_{h_1}^{\rightarrow}$ et $\phi_{h_2}^{\rightarrow}$ permet alors d'en calculer une troisième $\phi_{h_3}^{\rightarrow}$.

b - Relation Σ_2 et formule de la tangente

Le problème essentiel consiste donc à évaluer, même de façon approximative, l'invariant universel. En fait, on essaie d'estimer la probabilité de distribution de cette combinaison linéaire de phases autour d'une valeur particulière. Si les invariants universels sont supposés égaux à zéro, ce qui est d'autant plus probable que les modules des E_h^{\rightarrow} sont élevés, on obtient alors une relation connue sous le nom de "relation SIGMA 2" et qui s'écrit couramment sous la forme :

$$\phi_h^{\rightarrow} \approx \phi_k^{\rightarrow} + \phi_{h-k}^{\rightarrow} \quad (32) \text{ COCHRAN}^{83}$$

ou sous la forme

$$\phi_h^{\rightarrow} \approx \langle \phi_k^{\rightarrow} + \phi_{h-k}^{\rightarrow} \rangle_k \quad (33) \text{ KARLE et KARLE}^{84}$$

qui est équivalente aux équations de SAYRE⁸¹ et HUGHES⁸⁵

. Cas des structures centrosymétriques .

Dans le cas de structures centrosymétriques la relation Σ_2 se réduit à

$$s_h^{\rightarrow} s_k^{\rightarrow} s_{h-k}^{\rightarrow} \approx + \quad (34)$$

s_h^{\rightarrow} signifiant signe de \vec{R} .

La probabilité P_+ pour que le produit des signes soit positif s'écrit :

$$P_+ = 1/2 + 1/2 \tanh \left(N^{-1/2} \left| E_h^{\rightarrow} E_{h-k}^{\rightarrow} E_k^{\rightarrow} \right| \right) \quad (35) \text{ WOOLFSON}^{86} \text{ et WOOLFSON et COCHRAN}^{87}$$

N étant le nombre d'atomes supposés identiques de la structure .
 Pour une structure dont les atomes sont différents, on remplace $N^{-1/2}$ par $\sigma_3 \cdot \sigma_2^{-3/2}$ dans l'expression (35) avec σ_n déduit de (30).

Si de plus pour une réflexion \vec{h} donnée, on connaît les produits $|E_{\vec{k}} \cdot E_{\vec{h}-\vec{k}}|$ pour un ensemble k_r de réflexions associées à des $|E_{\vec{h}}|$ élevés, la probabilité que le signe de $E_{\vec{h}}$ soit positif s'écrit :

$$P_{+(\vec{h})} = 1/2 + 1/2 \tanh (\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_{\vec{h}}| \sum_{k_r} |E_{\vec{k}} \cdot E_{\vec{h}-\vec{k}}|) \quad (36)$$

. cas des structures non centrosymétriques

Pour les structures non centrosymétriques KARLE et HAUPTMAN⁸⁸ aboutissent à l'expression:

$$\tan \phi_{\vec{h}} \approx \frac{\sum_{k_r} |E_{\vec{k}} \cdot E_{\vec{h}-\vec{k}}| \sin (\phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}})}{\sum_{k_r} |E_{\vec{k}} \cdot E_{\vec{h}-\vec{k}}| \cos (\phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}})} \quad (37)$$

La sommation k_r s'effectuant sur les $|E_{\vec{h}}|$ les plus grands.

Cette relation connue sous le nom de "formule de la tangente" est utilisée à l'heure actuelle dans la plupart des méthodes de détermination de phases. Son utilisation présuppose la connaissance d'un certain nombre de phases $\phi_{\vec{k}}$ et $\phi_{\vec{h}-\vec{k}}$. Remarquons que si l'on ne considère qu'un seul terme de la sommation donc une seule valeur de k_r , (37) se réduit à

$$\tan \phi_{\vec{h}} \approx \tan (\phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}}) \text{ c'est à dire } \phi_{\vec{h}} \approx \phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}} \quad (32)$$

Pour un vecteur \vec{h} donné, la distribution de probabilité $P(\phi_{\vec{h}})$ s'écrit :

$$P(\phi_{\vec{h}}) = A \exp \left(\sum_{k_r} K_{\vec{h},\vec{k}} \cos \phi_{\vec{h},\vec{k}} \right) \quad (38)$$

A étant une constante de normalisation et $K_{\vec{h},\vec{k}}$ représentant un poids défini par :

$$K_{h,k}^{\vec{r}} = 2 \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h^{\vec{r}} E_k^{\vec{r}} E_{h-k}^{\vec{r}}| \quad (39)$$

$P(\phi_h^{\vec{r}})$ peut également s'écrire d'après KARLE et KARLE⁸⁴

$$P(\phi_h^{\vec{r}}) = A \exp(\alpha_h^{\vec{r}} \cos(\phi_h^{\vec{r}} - \beta_h^{\vec{r}})) \quad (40)$$

avec

$$\alpha_h^{\vec{r}} = \left(\left[\sum_k K_{h,k}^{\vec{r}} \cos(\phi_k^{\vec{r}} + \phi_{h-k}^{\vec{r}}) \right]^2 + \left[\sum_k K_{h,k}^{\vec{r}} \sin(\phi_k^{\vec{r}} + \phi_{h-k}^{\vec{r}}) \right]^2 \right)^{1/2} \quad (41)$$

$$\text{et} \quad \beta_h^{\vec{r}} = \tan^{-1} \frac{\sum_k |E_k^{\vec{r}} E_{h-k}^{\vec{r}}| \sin(\phi_k^{\vec{r}} + \phi_{h-k}^{\vec{r}})}{\sum_k |E_k^{\vec{r}} E_{h-k}^{\vec{r}}| \cos(\phi_k^{\vec{r}} + \phi_{h-k}^{\vec{r}})} \quad (42)$$

Les auteurs calculent également la relation entre la variance de $\phi_h^{\vec{r}}$ (donc l'écart type $\sigma_h^{\vec{r}}$) et $\alpha_h^{\vec{r}}$. Cette quantité $\alpha_h^{\vec{r}}$ permet ainsi de "mesurer" l'exactitude avec laquelle la phase $\phi_h^{\vec{r}}$ peut être déterminée en utilisant la formule de la tangente (37). Ainsi pour $\alpha_h^{\vec{r}} = 7,0$, $\sigma_h^{\vec{r}}$ vaut $22^\circ 6'$ donc $2\sigma_h^{\vec{r}} = 45^\circ$ et la nouvelle phase déterminée par la formule (37) est égale à la valeur réelle à 45° près avec une probabilité de 0,95.

En l'absence d'informations sur la valeur des phases, la quantité $\alpha_h^{\vec{r}}$ peut encore être estimée à l'aide de la formule de GERMAIN, MAIN et WOOLFSON⁸⁹.

$$\langle \alpha_h^{\vec{r}2} \rangle = \sum_{\vec{k}} K_{h,k}^{\vec{r}2} + 2 \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}', \vec{k}' \neq \vec{k}} K_{h,k}^{\vec{r}} K_{h,k'}^{\vec{r}} \frac{I_1(K_{h,k}^{\vec{r}})}{I_0(K_{h,k}^{\vec{r}})} \frac{I_1(K_{h,k'}^{\vec{r}})}{I_0(K_{h,k'}^{\vec{r}})} \quad (43)$$

où I_1 et I_0 sont des fonctions de BESSEL modifiées.

Les auteurs ont montré que ce rapport $I_1(K)/I_0(K)$ était assimilable à un polynôme de 3ème degré en K dans l'intervalle $0 \leq K \leq 6$, et était égal à 1 pour $K > 6$, ce qui permet de le calculer aisément par ordinateur.

3) Calcul des facteurs de structure normalisés $|E_h^{\vec{r}}|$

Pour pouvoir utiliser ces différentes relations permettant de calculer les phases nous voyons qu'il est nécessaire de disposer d'un ensemble de facteurs de structure normalisés E_h^{\rightarrow} , tout au moins de leurs modules, et également de connaître certaines phases de départ.

Les valeurs de $|E_h^{\rightarrow}|$ sont déduites de l'expression

$$|E_h^{\rightarrow}|^2 = \frac{|F_h^{\rightarrow}|^2}{\epsilon \sum_j f_j^2} \quad (44)$$

expression équivalente à (27) mais qui tient compte en plus des éléments de symétrie éventuels du groupe spatial par l'introduction du facteur correctif ϵ .

a - Méthode de la fonction K(s) - analyse de WILSON

L'intensité observée d'une réflexion est par définition :

$$I_h^{\rightarrow \text{ obs}} = |F_h^{\rightarrow \text{ obs}}|^2 = k^2 F_{Th}^{\rightarrow} \cdot F_{Th}^{\rightarrow *} \quad (45)$$

k étant le facteur d'échelle et F_{Th}^{\rightarrow} le facteur de structure englobant les effets de l'agitation thermique :

$$F_{Th}^{\rightarrow} = T(s) F_h^{\rightarrow}$$

avec $T(s) = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$, B coefficient de température global

$$T(s) = \exp(-B s^2) \quad (46)$$

$$\text{avec } s = \sin \theta / \lambda \quad (47)$$

$$\text{d'où } |F_h^{\rightarrow \text{ obs}}|^2 = I_h^{\rightarrow \text{ obs}} = k^2 T(s)^2 |F_h^{\rightarrow}|^2 \quad (48)$$

posons K(s) tel que

$$|F_h^{\rightarrow}|^2 = K(s) |F_h^{\rightarrow \text{ obs}}|^2 = K(s) I_h^{\rightarrow \text{ obs}} \quad (49)$$

l'expression (44) devient :

$$|E_h^{\rightarrow}|^2 = K(s) \frac{I_h^{\rightarrow} \text{ obs}}{\epsilon \sum_j f_j^2} \quad (50)$$

Etant donné que l'échelle des $|E_h^{\rightarrow}|$ est telle que $\langle |E_h^{\rightarrow}|^2 \rangle = 1$ (28), supposons que ceci soit réalisé dans un intervalle de s tel que $s_i - \Delta < s < s_i + \Delta$, et que $K(s)$ soit constant dans cet intervalle. On en déduit :

$$1 = K(s_i) \frac{\langle \frac{I_h^{\rightarrow} \text{ obs}}{\epsilon \sum_j f_j^2} \rangle_{h_i}}{h_i} \quad (51)$$

Si de plus nous considérons $\sum_j f_j^2$ sensiblement constant dans ce même intervalle, $K(s_i)$ vaut approximativement

$$K(s_i) \approx \frac{\sum_j \epsilon f_j^2}{\sum_{k_i} I_h^{\rightarrow} \text{ obs}} \quad (52)$$

Considérant maintenant d'après (48) et (49) que

$$K(s_i) = 1/k^2 T^2(s_i) = 1/k^2 \exp(-2Bs_i^2) = A \exp(2Bs_i^2) \quad (53)$$

$$\text{il vient } \ln[K(s_i)] = \ln A + 2B s_i^2 \quad (54)$$

En portant $\ln K(s_i)$ en fonction de $\langle s_i^2 \rangle$ et en traçant la "meilleure droite" à travers les points (droite des moindres carrés), on trouve les coefficients de cette équation et $K(s)$ est utilisé alors comme fonction d'échelle. Cette méthode est appelée analyse de WILSON⁹⁰.

b - Méthode de DEBYE

Une autre méthode utilisée est celle de DEBYE qui consiste à calculer un facteur de diffusion associé à un ensemble d'atomes dont on connaît la dispo-

sition relative. On remplace ainsi leurs f_j individuels par un facteur de diffusion moléculaire g tel que :

$$g^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_i f_j \frac{\sin kr_{ij}}{kr_{ij}} \quad (55) \text{ formule de DEBYE}^{91}$$

avec $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$

r_{ij} = distance entre les atomes i et j

m = nombre d'atomes dans le groupe moléculaire.

Cette méthode permet de rendre compte partiellement, dès le calcul des $|E_h^{\rightarrow}|$, de la disposition particulière des atomes dans la maille.

Quand toutes les valeurs de $|E_h^{\rightarrow}|^2$ ont été trouvées, il est nécessaire de tester la normalisation pour l'ensemble des réflexions mais aussi pour chacun des huit groupes de parité des indices de MILLER (h, k, l pair ou impair), ceci étant très important pour la définition de l'origine. Si les valeurs moyennes dévient notablement de l'unité, on procède à une renormalisation pour réajuster chacune de ces valeurs à l'unité.

WILSON a également montré que les distributions des $|E_h^{\rightarrow}|$ avaient des caractéristiques spéciales suivant que la structure était centrosymétrique ou non. Ceci peut servir de test pour définir le caractère centrosymétrique ou non d'une structure.

4) Fixation de l'origine et de l'énantiomorphe

Une translation de l'origine du réseau provoquant un changement de phase du facteur de structure, il est nécessaire de fixer cette origine pour préciser une structure cristalline et ceci est réalisé en fixant arbitrairement un certain nombre de phases. HAUPTMAN et KARLE⁹² ont étudié ce problème pour l'ensemble des différents groupes spatiaux. Dans le cas le plus général il est nécessaire de fixer les phases de trois réflexions linéairement indépendantes, c'est à dire que le déterminant des 3 réflexions $\vec{h}_1, \vec{h}_2, \vec{h}_3$ définies par leurs indices

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix}$$

doit être égal à 1 pour le groupe spatial P1.

Pour tous les autres groupes, la même condition doit être vérifiée après réduction des valeurs h, k, l par l'opération modulo 2 :

un nombre impair $(2n+1) \bmod (2) = 1$

un nombre pair $2n \bmod (2) = 0$

D'où l'importance de la normalisation des $|E_h^{\rightarrow}|$ suivant les groupes de parité des indices de MILLER comme nous l'avons indiqué précédemment.

Dans les groupes non centrosymétriques, il est nécessaire de fixer en plus l'énantiomorphe. On sait en effet que le fait de changer l'énantiomorphe revient à transformer toutes les phases ϕ_h^{\rightarrow} en $-\phi_h^{\rightarrow}$, ce qui entraîne un changement de signe pour tous les invariants. Inversement il suffira de préciser la valeur de la phase d'un invariant (valeur comprise entre 0 et π ou π et 2π) pour fixer l'énantiomorphe.

II - DESCRIPTION DU PROGRAMME *MULTAN*

MULTAN est un programme "automatique" de détermination des structures dont les bases théoriques sont identiques à celles de l'addition symbolique. L'addition symbolique consiste à déterminer l'ensemble des phases grâce à la relation $\Sigma 2$ et à la formule de la tangente, en attribuant à quelques phases de valeurs inconnues des symboles - d'où le nom de la méthode. Les relations qui apparaissent entre symboles à l'aide de $\Sigma 2$, permettent de chiffrer un certain nombre de phases et ensuite d'utiliser la formule de la tangente.

GERMAIN, MAIN et WOOLFSON, les auteurs du *MULTAN*, introduisent des phases explicites au lieu de symboles, phases qu'ils combinent successivement de toutes les manières possibles. La série de phases issue de chacune de ces combinaisons est ensuite testée - d'où le nom de méthode multisolutions.

Dans le cas de structures centrosymétriques, les valeurs possibles des phases se limitent à 0 ou π (signes + ou -). Dans le cas de structures non centrosymétriques, les auteurs ont montré que le simple fait de délimiter le quadrant dans lequel se situait la phase inconnue suffisait à contribuer de façon utile à la détermination de la structure.

MULTAN est constitué de trois parties successives appelées respectivement SIGMA 2, CONVERGE et FASTAN par ses auteurs.

1) SIGMA 2

Cette partie du programme génère les invariants qui peuvent être formés suivant la relation $\Sigma 2$: $\phi_{\vec{h}} \sim \phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}}$ en combinant systématiquement les triplets d'indices de MILLER ($\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \vec{h}_3 = 0$). A chaque interaction de ce genre est associé un poids $K_{\vec{h},\vec{k}}$ défini par la relation (39). Seules les plus fortes interactions seront utilisées pour la formule de la tangente. L'expérience indique que pour déterminer une structure, le nombre optimum de $E_{\vec{h}}$ à utiliser doit être environ 6 à 10 fois le nombre d'atomes contenus dans l'unité asymétrique, et le nombre de relations $\Sigma 2$ environ 4 à 8 fois le nombre de réflexions utilisées, sans que ces conditions soient impératives.

Une cinquantaine de réflexions faibles sont également conservées afin de calculer un test (PSI ZERO) dans la partie FASTAN.

2) CONVERGE

Le programme CONVERGE utilise l'information du groupe spatial pour déterminer les types de réflexions nécessaires à la définition de l'origine et de l'énantiomorphe, et également les restrictions sur les phases résultant de la symétrie du groupe (réflexions spéciales dont les valeurs des phases se limitent à 0 ou π ou $\pi/2$).

CONVERGE trouve également les "meilleures" réflexions permettant de définir l'origine (et éventuellement l'énantiomorphe) ainsi que quelques autres réflexions qui semblent produire un "bon" ensemble de départ. Cet ensemble doit être tel qu'il utilise les plus fortes et les plus nombreuses interactions et conduise ainsi rapidement à de multiples indications pour des phases inconnues, ceci augmentant l'exactitude de la détermination des phases durant les étapes initiales cruciales. Un tel ensemble de départ est trouvé en utilisant l'algorithme suivant :

La quantité $\alpha_{\vec{h}}$ (43) est estimée pour toutes les réflexions et tabulée.

La réflexion possédant le plus faible α_h^{\rightarrow} estimé est éliminée de la série de données ainsi que toutes les relations $\Sigma 2$ dans lesquelles elle était impliquée. On recalcule alors l'ensemble des α_h^{\rightarrow} et une fois de plus la réflexion de plus faible α_h^{\rightarrow} est éliminée ainsi que ses $\Sigma 2$. A chaque étape le programme s'assure que la définition de l'origine reste possible. Le processus est réitéré jusqu'à convergence sur un groupe de réflexions fortement liées entre elles qui formeront l'ensemble de départ. On donne alors aux phases inconnues de ces réflexions (autres que celles fixant l'origine et l'énantiomorphe), toutes les combinaisons possibles des valeurs $\pm \pi/4$ et $\pm 3\pi/4$ si elles sont du type général, et 0 ou π si elles sont de type spécial.

Le nombre de combinaisons ainsi produites est $N = 4^{NG} \times 2^{NS}$

NG nombre de réflexions de type général

NS nombre de réflexions de type spécial.

Remarque

Il est également possible d'introduire en supplément dans la base de départ, certaines réflexions dont on connaît les phases. Un certain nombre de formules existent qui permettent en effet de calculer des phases à partir des seules valeurs des $|E_h^{\rightarrow}|^2$. La plus familière d'entre elles est connue sous le nom de *SIGMA 1* ($\Sigma 1$) et indique les signes des réflexions centrées (dont la phase est 0 ou π) qui sont aussi des invariants structuraux. Sa forme la plus générale est :

$$s(E_{2h}^{\rightarrow}) \approx s(|E_h^{\rightarrow}|^2 - 1) \quad (57) \quad s \text{ signifiant : signe de}$$

Cette formule de base, applicable à des groupes centrosymétriques ou non, peut être modifiée de façon à prendre en considération la symétrie du groupe spatial considéré. Ainsi dans le groupe $P2_12_12_1$ les réflexions $2h, 2k, 0$ sont centrées et l'expression de $\Sigma 1$ devient alors

$$s(E_{2h,2k,0}) \approx s \left(\sum_1 (-1)^{l+h} (|E_{h,k,l}|^2 - 1) \right) \quad (58)$$

La sommation étant effectuée sur toutes les valeurs de l .

Mais étant donnée la nature de cette expression, la probabilité pour que le signe de $E_{2h, 2k, 0}$ soit positif (à l'aide de la formule 36) est calculée à l'aide d'un nombre restreint de réflexions ce qui peut conduire à un résultat erroné

même en se fixant un seuil de probabilité élevé. Comme les signes de ces réflexions $\Sigma 1$ sont ensuite systématiquement utilisés pour le calcul des autres phases, il en résulte alors un déplacement du motif moléculaire par rapport à l'origine et l'impossibilité d'affiner les résultats obtenus. Ayant été confronté à ce problème lors de la détermination de la structure de LiAlCl_4 , nous avons par la suite systématiquement évité l'introduction des signes des réflexions centrées $\Sigma 1$ dans la base de départ.

3) FASTAN

Pour chacune des N combinaisons, le programme calcule les phases des E_h^{\rightarrow} à l'aide de la formule de la tangente pondérée. Les auteurs ont en effet trouvé avantageux d'incorporer un schéma de pondération dans l'expression (37) de KARLE et HAUPTMAN qui devient ainsi :

$$\tan \phi_h^{\rightarrow} \approx \frac{\sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{h}-\vec{k}} |E_{\vec{k}}^{\rightarrow} E_{\vec{h}-\vec{k}}^{\rightarrow}| \sin(\phi_h^{\rightarrow} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}}^{\rightarrow})}{\sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{h}-\vec{k}} |E_{\vec{k}}^{\rightarrow} E_{\vec{h}-\vec{k}}^{\rightarrow}| \cos(\phi_h^{\rightarrow} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}}^{\rightarrow})} = \frac{T_h^{\rightarrow}}{B_h^{\rightarrow}}$$

avec $\omega_h^{\rightarrow} = \tanh \left(\frac{1}{2} \alpha_h^{\rightarrow} \right)$

et $\alpha_h^{\rightarrow} = |E_h^{\rightarrow}| (T_h^{\rightarrow 2} + B_h^{\rightarrow 2})^{1/2}$ (61)

Afin de permettre de choisir parmi les différentes séries de phases celles qui devront être utilisées pour le calcul des cartes de E_h^{\rightarrow} (séries de FOURIER), quatre "figures de mérite" sont également calculées pour chacune des solutions.

ABS FOM "absolute figure of merit" est définie par

$$\text{ABS FOM} = \frac{\sum_{\vec{h}} \alpha_{\vec{h}}^{\rightarrow} - \sum_{\vec{h}} \alpha_{\vec{r}}}{\sum_{\vec{h}} \alpha_{\vec{e}} - \sum_{\vec{h}} \alpha_{\vec{r}}} \quad (62)$$

$\sum_{\vec{h}} \alpha_e$ est la somme des $\alpha_{\vec{h}}$ estimés par l'équation (43)

$\sum_{\vec{h}} \alpha_r$ est la somme des $\alpha_{\vec{h}}$ pour une distribution des phases au hasard, soit d'après (43) :

$$\sum_{\vec{h}} \alpha_r = \sum_{\vec{h}} \left(\sum_{\vec{k}} K_{\vec{h}, \vec{k}}^2 \right)^{1/2} \quad (63)$$

$\sum_{\vec{h}} \alpha_h^*$ est la somme des $\alpha_{\vec{h}}$ calculés d'après (61)

ABS FOM est évidemment nul pour un ensemble de phases quelconques, et égal à 1 si $\sum_{\vec{h}} \alpha_{\vec{h}}$ est égal à sa valeur attendue. Comme la pondération tend à maximiser $\alpha_{\vec{h}}$, la série de phases correctes donnera une valeur légèrement supérieure à 1.

• PSI_ZERO

$$\psi_0 = \sum_{\vec{h}} \left| \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} E_{\vec{h}-\vec{k}} \right| \quad (64)$$

Les termes de la sommation interne sont tous ceux dont les phases sont connues, et les valeurs de \vec{h} de la sommation externe sont celles pour lesquelles $|E_{\vec{h}}|$ est soit très petit, soit nul.

ψ_0 doit être minimum pour un ensemble de phases correctes.

• RESID

$$RESID = E_{\vec{h}}^* \text{ calc} - A \langle E_{\vec{k}} E_{\vec{h}-\vec{k}} \rangle \quad (65)$$

A est un facteur d'échelle tel que

$$A = \frac{\sum_{\vec{h}} E_{\vec{h}}}{\sum_{\vec{h}} |\langle E_{\vec{k}} E_{\vec{h}-\vec{k}} \rangle|} \quad (66)$$

RESID doit donc être minimum pour un ensemble de phases correctes.

. COMBINED FOM : c'est la somme des poids relatifs des trois tests précédents si l'on attribue un poids égal à 1 pour ABS FOM maximum, PSI ZERO et RESID minimum.

$$\begin{aligned} \text{COMBINED FOM}(n) = & \frac{\text{ABS FOM}(n) - \text{ABS FOM}_{\min}}{\text{ABS FOM}_{\max} - \text{ABS FOM}_{\min}} + \frac{\text{PSI ZERO}_{\max} - \text{PSI ZERO}(n)}{\text{PSI ZERO}_{\max} - \text{PSI ZERO}_{\min}} \\ & + \frac{\text{RESID}_{\max} - \text{RESID}(n)}{\text{RESID}_{\max} - \text{RESID}_{\min}} \quad (67) \end{aligned}$$

A la meilleure solution doit correspondre la valeur maximale de COMBINED FOM. Les critères ABS FOM pour les structures centrosymétriques et PSI ZERO pour les structures non centrosymétriques sont les plus sélectifs.

B - ETUDE STRUCTURALE DES TETRACHLOROALUMINATES ALCALINS ET d'AMMONIUM.

B - 1 TETRACHLOROALUMINATE D'AMMONIUM

I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le cristal utilisé pour l'étude structurale par diffraction X avait les dimensions approximatives 0,25 x 0,35 x 0,20 mm. Une étude préliminaire sur films indique que le système est orthorhombique et que les conditions de diffraction sont les suivantes : $h k 0 : h = 2n$; $0k1 : k+1 = 2n$, ce qui conduit aux groupes spatiaux possibles $Pnma$ ou $Pn2_1a$ (son homologue non centrosymétrique) et confirme l'hypothèse de SEMENENKO et coll⁵.

Les tétrachloroaluminates de nitrosyle⁷⁶ et de césium³⁴ cristallisent dans le groupe Pnma, il semblait logique d'essayer de résoudre la structure du sel d'ammonium dans ce même système. Mais étant donnée la controverse sur le choix du groupe spatial de NH_4ClO_4 : Pn2₁a selon PEYRONEL et PIGNEDOLI⁹³ (1975), Pnma selon CHOI, PRASK, et PRINCE⁹⁴⁻⁹⁵ (1974 et 1976) nous avons préféré déterminer la structure indépendamment de toute considération *a priori*.

Les paramètres de la maille trouvés au diffractomètre automatique sont les suivants : $a = 11,022(6)$, $b = 7,072(3)$, $c = 9,257(5)$ Å .

Les caractéristiques de l'enregistrement des intensités étaient :

- . balayage $\omega - 2\theta$: vitesse en $\omega = 0,033$ degré s^{-1}
largeur en $\omega = (0,90 + 0,40 \tan\theta)$ degré
- . intervalle angulaire d'enregistrement : $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, octants $h k l$ et $\bar{h} k l$
- . mode d'enregistrement : mode 2 avec un maximum de 5 balayages sur les taches faibles.
- . taches de référence : $\bar{2}12$, 212 et 008 contrôlées toutes les 60 réflexions.

Après correction des effets de LORENTZ - polarisation et calcul des intensités moyennes pour les réflexions équivalentes, nous avons ainsi obtenu 596 réflexions indépendantes telles que $I > 2\sigma(I)$. Aucune correction d'absorption n'a été réalisée à cause du faible coefficient linéaire d'absorption ($\mu = 16\text{cm}^{-1}$) et des irrégularités des faces du cristal, difficiles à mesurer dans le nujol et au travers d'un capillaire de quartz !

1) Etude dans le groupe centrosymétrique Pnma

Pour le calcul des $|E_h^{\rightarrow}|$ nous avons introduit le groupe tétraédrique AlCl_4^- d'après les résultats obtenus lors de la résolution de la structure de NOAlCl_4 ⁷⁴ .

Les caractéristiques de la détermination à l'aide du MULTAN sont détaillées dans les tableaux ci-après .

TABLEAU II B1.1 : Distribution des $\langle |E_h^{\rightarrow}|^2 \rangle$ par groupes de parité (p=pair
i = impair).

Groupes de Parité.	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	ensemble
$ E_h^{\rightarrow} $	0,9502	1,6272	0,7856	1,0185	1,2359	1,3878	0,6772	0,7503	1,0619
Nombre de réflexions du groupe	576	488	428	400	608	580	516	552	4148

Ces valeurs ont été renormalisées étant donné les écarts observés.

TABLEAU II B1 - 2 : Distribution statistique des $|E_h^{\rightarrow}|^2$

	Expérimental.	Théorique	
		centrique	acentrique
$\langle E_h^{\rightarrow} ^2 \rangle$	1,0000	1,0000	1,0000
$\langle E_h^{\rightarrow} ^2 - 1 \rangle$	0,7791	0,9680	0,7360
$\langle E_h^{\rightarrow} \rangle$	0,8787	0,7980	0,8860
pourcentage de $ E_h^{\rightarrow} $ supérieurs à			
2,7	0,2 %	0,7 %	0,1 %
2,0	2,9 %	4,6 %	1,8 %
1,0	33,5 %	31,7 %	36,8 %



Ces tests indiquent donc plutôt une structure non centrosymétrique.

150 valeurs de $E(\geq 1,16)$ et 1200 relations $\Sigma 2$ ont été utilisées ce qui a conduit à :

TABLEAU II B1.3 : Résultats de SIGMA2 et CONVERGE

Indices des réflexions.	$ E_h^+ $	Phases (en degrés)	types de réflexion
1 2 3	2,30	360	définissent l'origine
3 3 3	2,06	360	
3 2 4	3,32	0,180	ensemble de départ.
4 4 1	2,16	0,180	
4 1 2	2,06	0,180	
6 1 1	1,88	0,180	
2 4 7	1,84	0,180	

TABLEAU II B1.4 : Figures de mérite calculées par FASTAN

	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
maxima	1,1615	$0,2557 \times 10^3$	72,48	2,4005
minima	0,3449	$0,1073 \times 10^3$	34,50	0,7558
solution choisie	1,1615	$0,2557 \times 10^3$	34,51	1,9999

Parmi les 32 solutions ainsi calculées, seules 6 sont en fait différentes et celle présentant ABS FOM maximum a été choisie. La synthèse de FOURIER réalisée à l'aide des phases calculées pour cette solution nous a permis de localiser les atomes du tétraédre anionique $AlCl_4^-$. L'affinement des paramètres et des coefficients de température isotropes puis anisotropes converge lentement. Une série différence révèle l'atome d'azote du cation ammonium. La poursuite de l'affinement, toujours très lent, conduit aux valeurs $R = 0,053$ et $R_w = 0,069$ avec des coefficients de température anisotropes pour tous les atomes. Une série de FOURIER différence n'indique pas de densité électronique résiduelle significative autour de l'azote. La densité résiduelle maximale est de $0,3 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ dans la région des atomes de chlore de l'anion.

2) Etude dans le groupe non centrosymétrique $Pn2_1a$

Etant donnée la difficulté de l'affinement précédent, nous avons repris la détermination de cette structure dans le groupe non centrosymétrique $Pn2_1a$. Les différentes étapes de cette étude sont résumées ci-dessous :

TABEAU II B1.5 : Résultats de SIGMA2 et CONVERGE

Indices des réflexions	Phases en degrés	types de réflexions
3 2 4	45,315	définissent
1 2 3	45	← fixe l'énantiomorphe
1 3 2	360	l'origine
6 0 8	0,180	ensemble de départ.
3 6 4	$\pm 45, \pm 135$	
4 0 1	$\pm 45, \pm 135$	

TABEAU II B1.6 : Figures de mérite calculées par FASTAN

	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
Maxima	1,0533	$0,3038 \times 10^3$	42,13	2,2788
Minima	0,4375	$0,1279 \times 10^3$	23,11	1,7135
solution choisie	1,0491	$0,2536 \times 10^3$	23,11	2,2788

La solution choisie automatiquement par le programme (COMBINED FOM maximum) révèle les atomes du tétraédre anionique. Après localisation de l'azote par série de FOURIER différence, l'affinement converge également très lentement jusque $R = 0,060$ et $R_w = 0,066$. La densité électronique résiduelle maximale est

de $0,9 \text{ e}^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ et se situe comme précédemment au niveau des atomes de chlore. A titre de comparaison nous donnons les coordonnées atomiques obtenues selon chacun des deux affinements, les coefficients de température isotropes équivalents des atomes ($B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$) ainsi que les distances Al-Cl (en \AA) (tableau II B1.7).

TABLEAU II B1.7 : Résultats des affinements dans les deux groupes spatiaux (coordonnées $\times 10^5$, sauf y/b dans $\text{Pn}2_1\text{a}(\times 10^4)$).

Pnma					Pn ₂ ₁ a				
	x/a	y/b	z/c	B _{eq}	x/a	y/b	z/c	B _{eq}	
Al	56652(13)	25000	68838(14)	2,99	56662(13)	2500	68852(14)	2,82	
Cl(1)	71891(18)	25000	54944(19)	6,74	71879(18)	2530(17)	54928(20)	6,53	
Cl(2)	40057(21)	25000	57645(28)	8,84	40018(21)	2496(15)	57714(29)	8,59	
Cl(3)	57686(10)	746(14)	82357(12)	5,33	57768(42)	152(10)	82735(38)	4,86	
Cl(4)	57686(10)	49254(14)	82357(12)	5,33	57614(42)	4998(8)	81919(43)	5,39	
N	68464(50)	25000	17485(66)	6,32	68481(48)	2674(17)	17467(69)	5,48	
	Al - Cl(1)	2,116(2)			Al - Cl(1)	2,115(2)			
	Al - Cl(2)	2,102(3)			Al - Cl(2)	2,104(3)			
	Al - Cl(3) = Al - Cl(4)	2,126(1)			Al - Cl(3)	2,103(6)			
					Al - Cl(4)	2,144(5)			

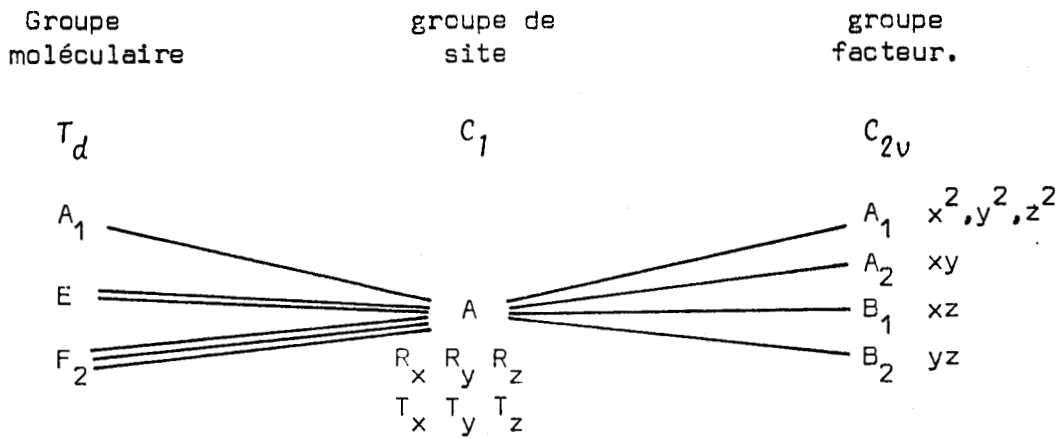
Nous voyons donc que les deux hypothèses conduisent à des résultats très voisins et qu'il est difficile de choisir l'une plutôt que l'autre. Finalement, nous avons levé l'ambiguïté du groupe d'espace par l'étude du composé en diffusion RAMAN.

3) Choix du groupe spatial

Si nous supposons que le groupe correct est $\text{Pn}2_1\text{a} (C_{2v}^9)$, en utilisant la méthode de HALFORD⁹⁶ pour le dénombrement des modes normaux de vibration,

nous obtenons les corrélations du tableau II B1.8

- TABLEAU II.B1.8 -



Tous les atomes étant placés en position générale de multiplicité 4 (sites de symétrie C_1),

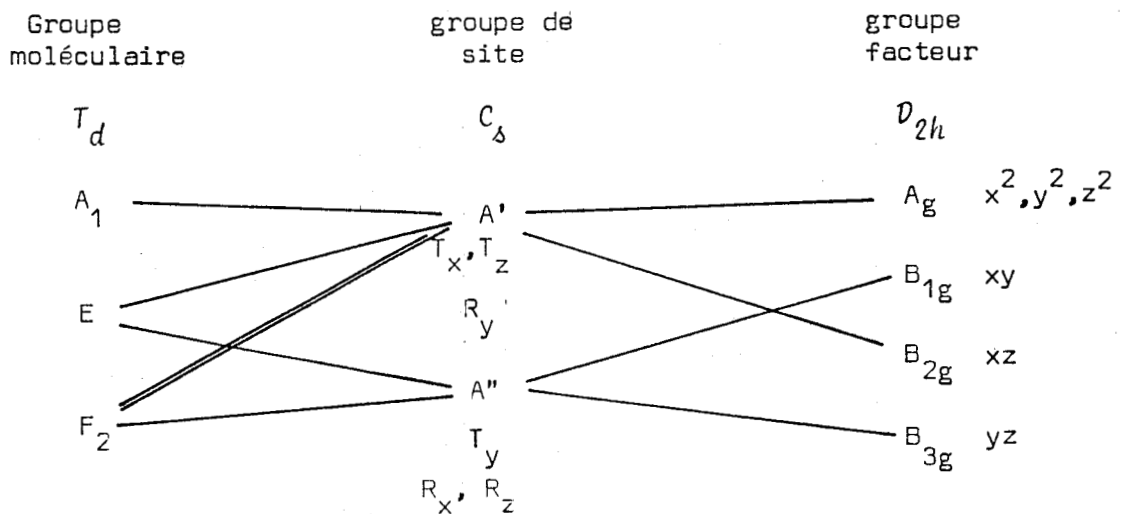
la bande ν_1 d'espèce A_1 doit comporter 4 composantes : $A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

la bande ν_2 d'espèce E doit comporter 8 composantes : $2A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$

les bandes ν_3 et ν_4 d'espèce F_2 , 12 chacune : $3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2$

Dans l'hypothèse du groupe Pnma (D_{2h}^{16}), l'atome central d'aluminium se trouve dans le miroir cristallographique $y = 1/4$, plan σ (xz) du groupe facteur D_{2h} . Le groupe de site de l'anion est donc C_s et les corrélations s'écrivent alors (tableau II B1.9).

TABLEAU II B1.9



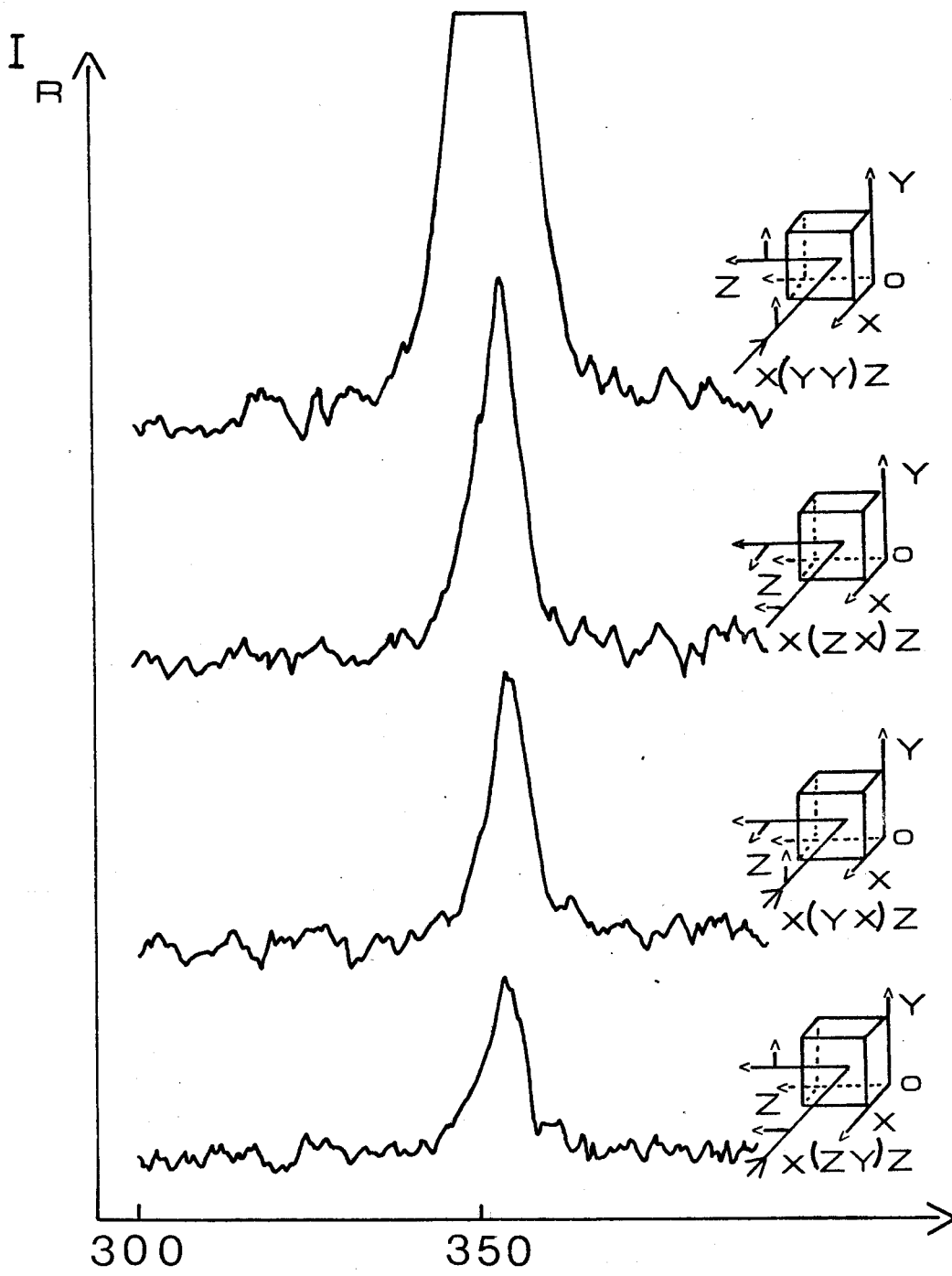


FIGURE II.B1.1 : Spectres RAMAN d'un monocristal orienté de NH_4AlCl_4 (domaine de la vibration $\nu_7(A_1)$).

Nous devons donc attendre dans ce cas :

- deux composantes de type $A_g + B_{2g}$ pour le mode A_1
- quatre composantes $A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ pour le mode E
- six composantes : $2 A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$ pour chacun des modes F2

Sur monocristal orienté à température ambiante, nous observons dans les combinaisons $x(z)y z$ et $x(y)x z$ suivant la notation de PORTO⁹⁷, des bandes d'intensité identique mais très faible en ce qui concerne la vibration ν_1 d'espèce A_1 . Dans l'orientation $x(z)x z$ l'intensité de cette bande augmente. Elle est très forte selon $x(y)y z$ (fig. II B1-1). Ces observations sont compatibles avec l'existence des modes A_g et B_{2g} .

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

L'ensemble de ces observations est donc en faveur du groupe d'espace centrosymétrique $Pnma$ (D_{2h}^{16}). Par conséquent, nous décrivons la structure du tétrachloroaluminate d'ammonium dans ce groupe.

4) Description de la structure

Les coordonnées atomiques et les distances intra anioniques sont celles du tableau II B1-7. Les paramètres d'agitation thermique anisotrope sont reportés dans le tableau II B1-10, les angles de l'anion dans le tableau II.B1.11 et les environnements cationique et anionique dans le tableau II. B1. 12.

TABLEAU II.B1.10 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)

	β_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Al	2,99	678(11)	1502(29)	780(14)	0	16(12)	0
Cl(1)	6,74	1514(20)	3675(47)	1605(24)	0	970(19)	0
Cl(2)	8,84	1329(19)	5788(78)	2470(40)	0	-1114(25)	0
Cl(3)	5,33	1165(9)	2199(27)	1730(16)	90(14)	169(12)	841(17)
N	6,32	768(42)	4349(175)	1904(93)	0	- 25(53)	0

TABLEAU II.B1.11: Distances Cl-Cl intra anioniques (en Å) et angles Cl-Al-Cl (en degrés)

Cl(1) - Cl(2)	3,518(3)	Cl(1) - Al - Cl(2)	113,03(9)
Cl(1) - Cl(3) (x2)	3,440(2)	Cl(1) - Al - Cl(3) (x2)	108,38(7)
Cl(2) - Cl(3) (x2)	3,457(2)	Cl(2) - Al - Cl(3) (x2)	109,68(8)
Cl(3) - Cl(4)	3,431(1)	Cl(3) - Al - Cl(4)	107,54(6)
<Cl - Cl>	3,457		

Cl(4) est l'atome déduit de Cl(3) par le miroir cristallographique $y=0,25$ dans le groupe spatial Pnma.

TABLEAU II.B1.12(a): Environnement du cation NH_4^+ (en Å)

Cl(2)	4/000	3,328(6)	Cl(3)	1/00 $\bar{1}$	3,864(6)
Cl(4)	3/1 $\bar{1}$ 1	3,409(5)	Cl(4)	1/00 $\bar{1}$	3,864(6)
Cl(3)	3/101	3,409(5)	Cl(1)	2/10 $\bar{1}$	3,871(3)
Cl(3)	2/10 $\bar{1}$	3,481(5)	Cl(1)	2/1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,871(3)
Cl(4)	2/1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,481(5)	Cl(2)	3/101	4,323(6)
Cl(1)	1/000	3,488(6)	Cl(2)	3/1 $\bar{1}$ 1	4,323(6)

Code des positions équivalentes : 1 : x,y,z; 2 : 1/2-x, 1/2+y, 1/2 +z; 3 : \bar{x} , 1/2 + y, \bar{z} ; 4 : 1/2 +x, y, 1/2 -z.

N est en position 1

Cl(4) 3/1 $\bar{1}$ 1 signifie que l'atome Cl(4) se trouve dans la position 3, translattée de $1\vec{a}$, $-1\vec{b}$, $1\vec{c}$.

TABLEAU II.B1.12(b) : Environnement de l'anion $AlCl_4^-$

Cl(1)	{	N	1/000	3,488	Cl(3)	{	N	1/001	3,864
		N	2/100	3,871			N	3/1 $\bar{1}$ 1	3,409
		N	2/1 $\bar{1}$ 0	3,871			N	2/1 $\bar{1}$ 0	3,481
Cl(2)	{	N	4/ $\bar{1}$ 00	3,328	Cl(4)	{	N	1/001	3,864
		N	3/101	4,364			N	3/101	3,409
		N	3/1 $\bar{1}$ 1	4,364			N	2/100	3,481

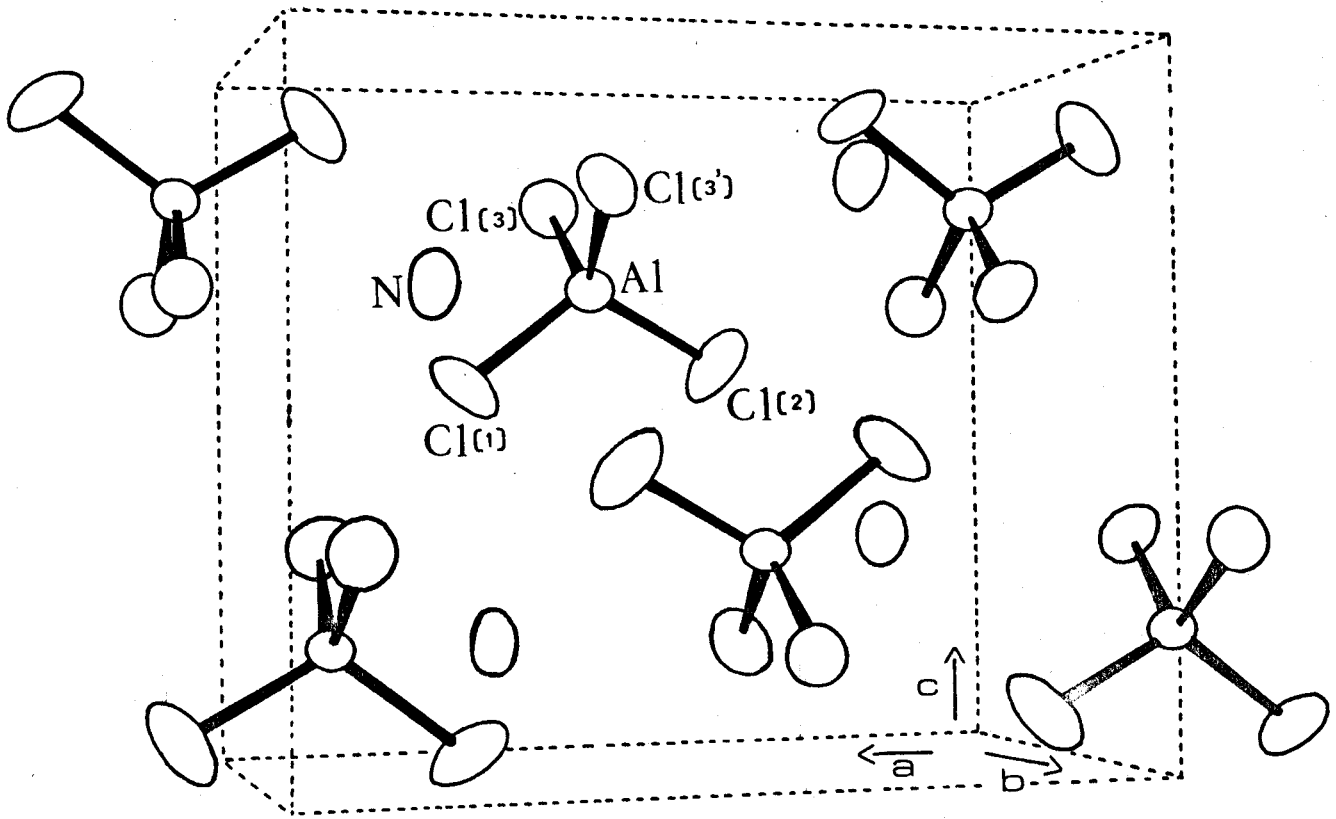


FIGURE II.B1.2 : Vue tridimensionnelle de la maille de NH_4AlCl_4



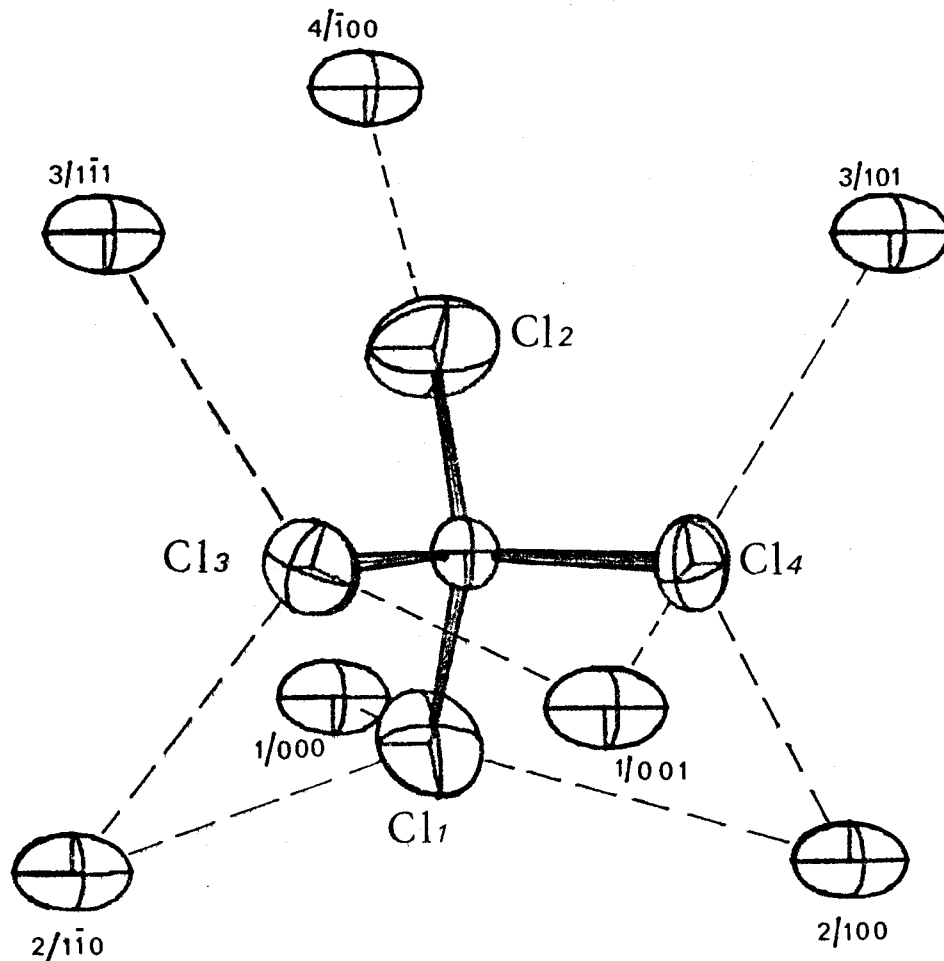


FIGURE II.B1.3 : Environnement anionique dans NH_4AlCl_4



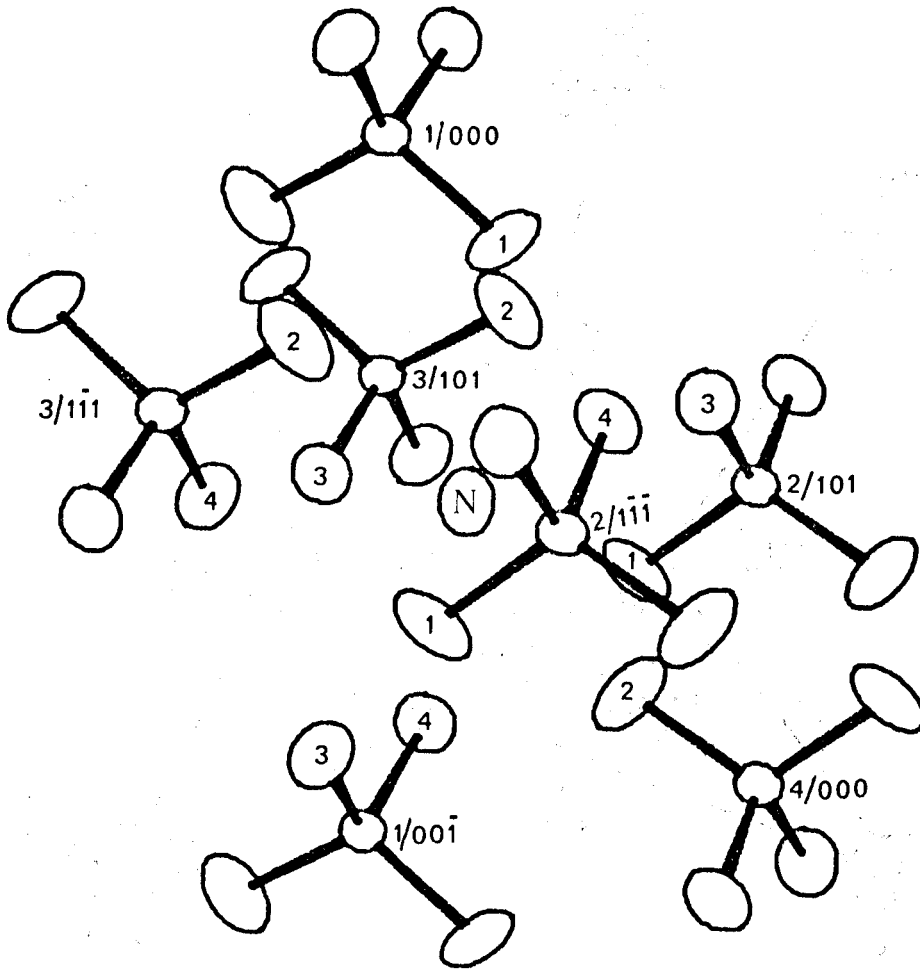


FIGURE II.B1.4 : Environnement cationique dans NH_4AlCl_4

La disposition spatiale des ions vue en perspective est représentée sur la figure II.B1.2. Le tétraédre AlCl_4^- apparaît légèrement déformé, aussi bien en distances qu'en angles. Il faut remarquer aussi la dissymétrie de son environnement. En effet, bien que chacun des atomes de chlore soit en interaction avec trois cations NH_4^+ , il est clair que l'atome Cl(2) se différencie des autres par le fait qu'il est entouré à la fois du cation le plus proche : 3,328 Å et des deux cations les plus éloignés: 4,323 Å (la plus courte distance $\text{NH}_4^+ \dots \text{Al} = 4,477 \text{ Å}$) (figure II. B1.3). L'influence de ces deux derniers est donc nettement plus faible et ceci doit expliquer le coefficient d'agitation thermique nettement plus élevé de l'atome Cl(2).

La figure de coordination de l'ion NH_4^+ est constituée par 12 atomes de chlore: 6 situés entre 3,328 et 3,488 Å, 4 entre 3,864 (x2) et 3,871(x2) et enfin 2 nettement plus éloignés à plus de 4,3 Å. Ces 12 Cl appartiennent à 7 tétraédres anioniques (figure II.B1.4). Certains d'entre eux forment avec l'atome d'azote des angles Cl ... N ... Cl d'environ 109° mais jamais en nombre suffisant pour constituer un arrangement tétraédrique autour de l'atome d'azote. Nous avons néanmoins essayé d'introduire des groupements NH_4 désordonnés en nous basant sur ces observations, et d'affiner ces positions par la technique des blocs rigides à l'aide du programme ORION⁹⁸ modifié par BAERT. Nous pensions en effet qu'un arrangement tétraédrique d'atomes de chlore autour de l'azote pouvait traduire l'existence d'un puits de potentiel pour le cation NH_4^+ par suite d'interactions, même faibles, du type liaisons hydrogène linéaires $\text{Cl}^{\delta-} \dots \text{H}^{\delta+} - \text{N}$. Nous n'avons malheureusement obtenu aucun résultat significatif.

Ceci n'est pas étonnant si nous examinons ce qui se produit dans le composé isotype NH_4ClO_4 déjà cité. CHOI et coll.⁹⁴ ont en effet prouvé par diffraction neutronique qu'à 10 K l'ion NH_4^+ était stabilisé dans le cristal par un réseau de quatre liaisons hydrogène formant des angles N-H... O de 159°, 180° et 138° (x2). Cette même position d'équilibre apparaissait déjà à 298 K mais l'affinement des positions de ces atomes d'hydrogène ne convergait pas à cause des déplacements thermiques excessivement importants. Il faut remarquer également que PEYRONNEL et PIGNEDOLI⁹³ - mise à part la question du groupe spatial déjà signalée - ont observé la même position d'équilibre sur les cartes de densité électronique résiduelle lors de l'étude de ce sel par diffraction X à 298 K.

Cet exemple de NH_4ClO_4 prouve que la seule connaissance des distances chlore - azote ne peut permettre d'en déduire la présence de position(s) d'équilibre pour le cation.

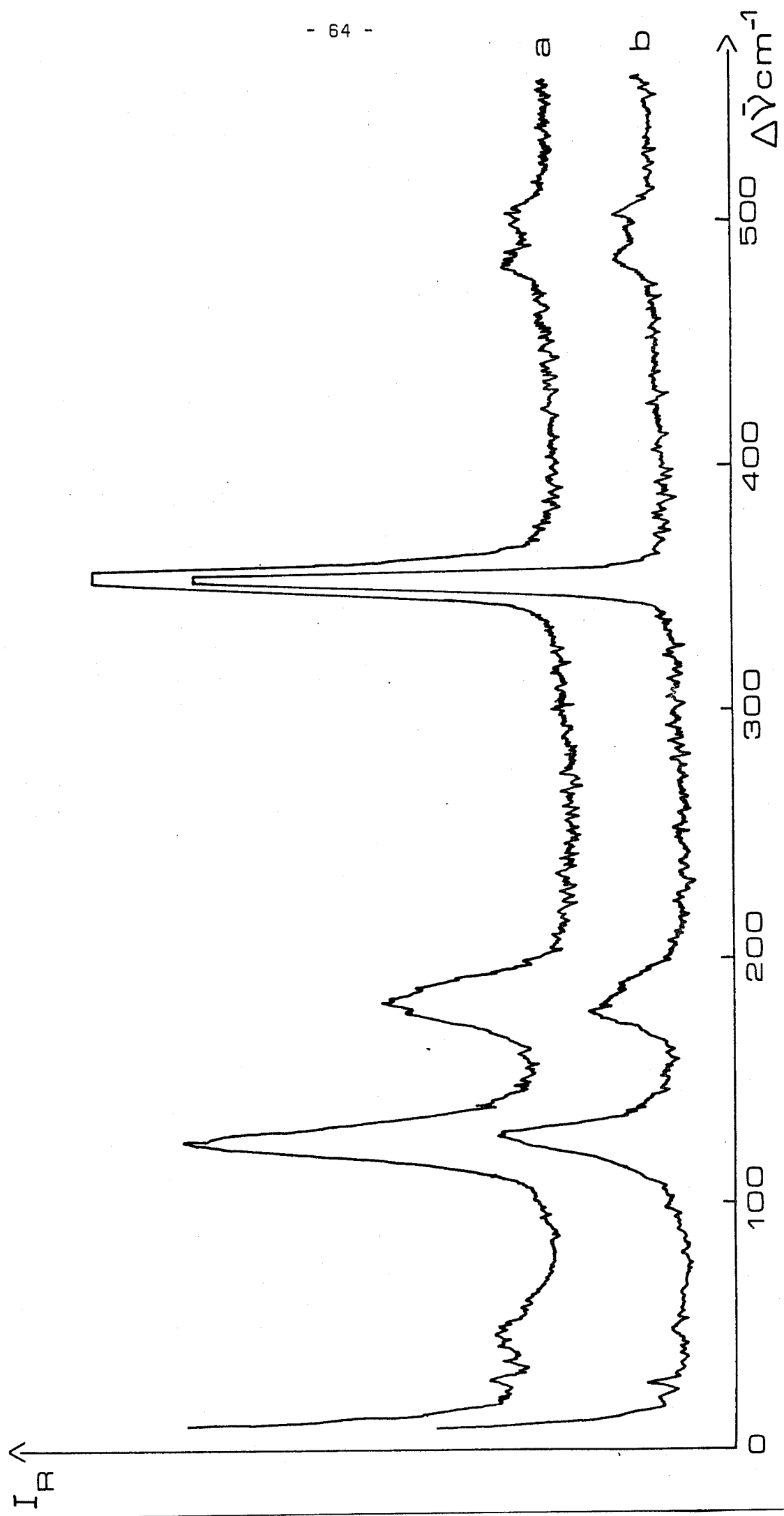


FIGURE II.B1.5 : Spectres RAMAN d'échantillons polycristallins de NH_4AlCl_4 : (a) à 80K; (b) à 298K



II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE

1) Spectroscopie de vibration

Afin de faciliter la lecture de cette partie, nous représenterons par ν^- les fréquences des vibrations relatives à l'anion et par ν^+ celles relatives au cation.

a - domaine de l'anion AlCl_4^-

A température ambiante, dans le domaine des basses fréquences correspondant aux vibrations anioniques et aux modes externes, nous observons sur le spectre de diffusion RAMAN d'un échantillon polycristallin de NH_4AlCl_4 , les 4 bandes caractéristiques du tétraèdre AlCl_4^- . Aucune évolution n'est observée en refroidissant cet échantillon jusque 80 K (fig. II. B1.5).

A 298 K, sur monocristal orienté, nous observons des bandes larges et le rapport signal/bruit est faible sauf en ce qui concerne le mode A_1 d'élongation totalement symétrique. Ce spectre de bandes est certainement dû au désordre cationique et à l'importance de l'agitation thermique des atomes. Il en résulte que les positions des composantes suivant les différentes orientations mentionnées ci-dessus (choix du groupe spatial) ne peuvent être aisément repérées. Nous ne reportons donc à 298K que les valeurs des fréquences obtenues sur échantillons polycristallins c'est à dire celles des maxima des enveloppes (tableau II.B1.13).

Ce n'est qu'à température voisine de celle de l'hélium liquide que l'on peut commencer à apercevoir les effets de site et de couplage intermoléculaire : à 10K, l'orientation $x(yy)z$ révèle les composantes attribuées aux modes A_g : 125cm^{-1} pour la bande ν_2^- , 178 et 181cm^{-1} pour la bande ν_4^- , 356cm^{-1} pour la ν_1^- . Les orientations $x(yx)z$, $x(zx)z$ et $x(zy)z$ permettent de mettre en évidence celles relatives aux espèces B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} respectivement.

Quant à la bande large relative à la vibration $\nu_3^- (F_2)$, son intensité à 10K était trop faible pour distinguer ses composantes à cause vraisemblablement d'un début d'opacification du cristal. Néanmoins vers 80K nous avons pu remarquer l'éclatement correspondant à l'effet de site.

Les valeurs des fréquences observées et leurs attributions sont reportées dans le tableau II. B1. 13.

TABLEAU II. B1.13 : Attributions des fréquences des vibrations de NH_4AlCl_4 et ND_4AlCl_4

RAMAN				INFRAROUGE				ATTRIBUTIONS
NH_4AlCl_4		ND_4AlCl_4		NH_4AlCl_4		ND_4AlCl_4		
298K	10K	298K	80K	298K	80K	298K	80K	
				3327	3320		2452	} v_3^+
	3250	2414			3250	2432		
				3242			2426	} v_1^+
					3220			
3176	3161	2282		3160	3158		2280	} $v_4^+ + v_2^+$
				3060	3060		2250	
					2818	2140	2140	} $2 v_4^+$
	1411			1412	1414	1072	1073	
						1020	1028	} v_4^+
					514			} $B_{1g} - B_{3g}$
503	506*		506					
					501			} v_3^-
	499*	499	500					
485	488*	483	488					} $A_g - B_{2g}$
				485	486			
								} $A_g - B_{2g}$
356	356	355	355					
	351							} v_1^-
	193		195					
	185		186					} v_4^-
184	181	181	182					
	178							} v_4^-
	174							
	133							} v_4^-
	128							
126	125	126	126					} v_2^-
	120							



* Valeurs à 80K

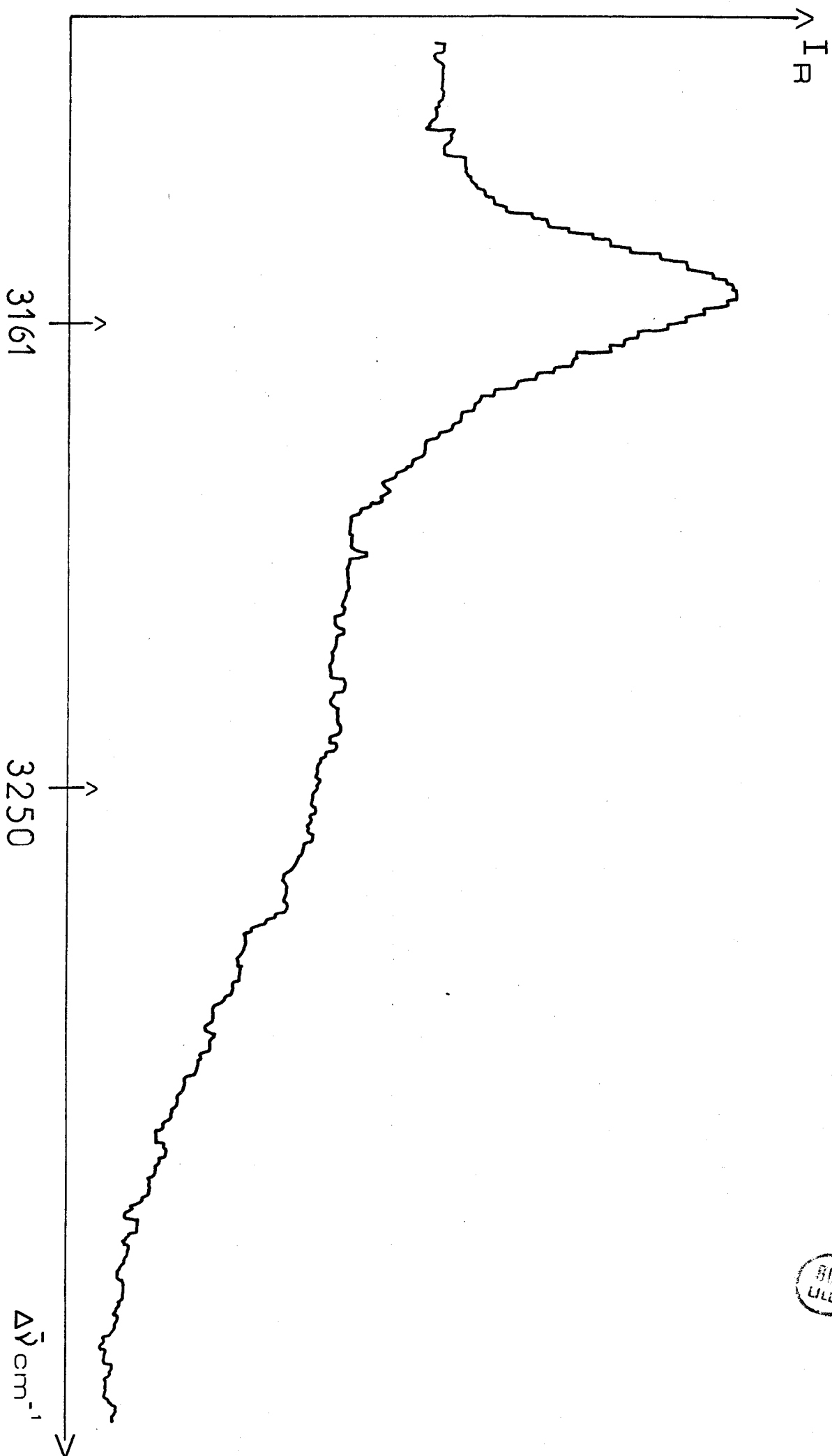
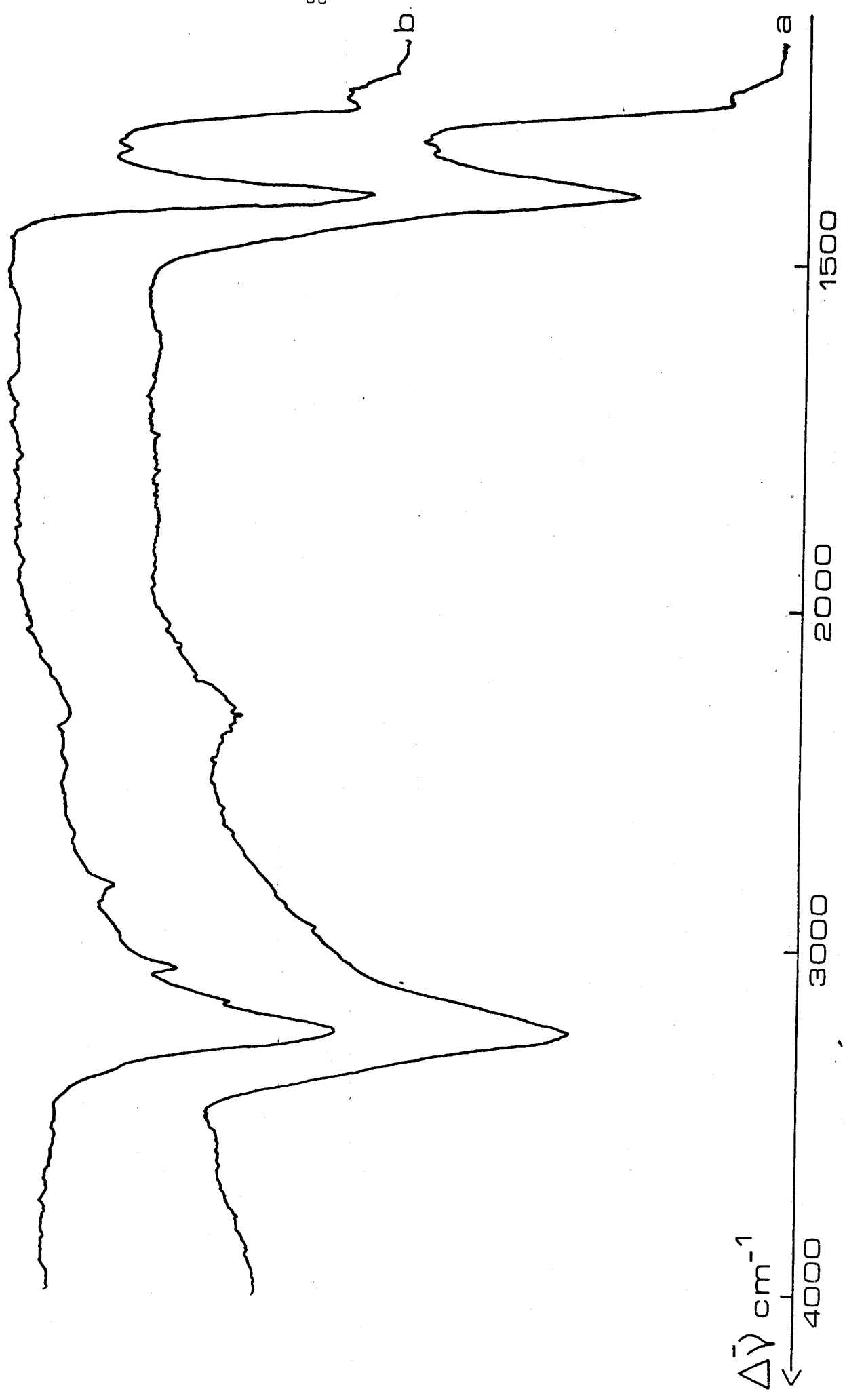


FIGURE 11. B1.6 : Accumulation de spectres Raman de NH_4AlCl_4 - Température azote liquide



BUS
LILLE

FIGURE II.B1.7 : Spectres infrarouge d'échantillons polycristallins de NH_4AlCl_4 : (a) à 298K; (b) à 80K



b - domaine du cation NH_4^+

a) Diffusion RAMAN

A l'état isolé, l'ion NH_4^+ possède, tout comme AlCl_4^- , la symétrie tétraédrique et le dénombrement des modes normaux de vibration est donc identique : $A_1 + E + 2F_2$. Les valeurs des fréquences, connues depuis longtemps, sont d'après HERZBERG⁹⁹ :

ν_1^+ (A_1) : 3033 cm^{-1} ; ν_2^+ (E) : 1685 cm^{-1} ; ν_3^+ (F_2) : 3134 cm^{-1} et ν_4^+ (F_2) : 1397 cm^{-1} .
Mais, ainsi que l'ont observé plusieurs auteurs dont MATHIEU et POULET¹⁰⁰, l'ion NH_4^+ diffuse mal en spectroscopie RAMAN. Ainsi à 298K nous n'observons qu'une bande sur les quatre attendues : la bande ν_1^+ (A_1) située à 3176 cm^{-1} . Son intensité relative est faible comparée à celle des bandes de l'anion (quelques % de ν_1^- environ) et son observation nécessite l'utilisation de fentes du spectromètre très larges, au détriment de la résolution. Sa largeur à mi-hauteur est d'environ 30 cm^{-1} .

Durant le refroidissement de l'échantillon, nous remarquons un léger affinement de cette bande qui demeure néanmoins large et dissymétrique. A 80K, avec des conditions d'enregistrement conventionnelles, la bande ν_1^+ reste la seule observée. Son maximum d'intensité se situe alors à 3161 cm^{-1} , ce qui prouve son extrême sensibilité à l'environnement. Par accumulation de 20 spectres à cette même température, apparaît un massif large et de faible intensité dont le sommet est localisé à 3250 cm^{-1} (figure .II.B1.6). Nous l'attribuons à la fréquence de vibration ν_3^+ (F_2). Les bandes relatives aux vibrations ν_2^+ (E) et ν_4^+ (E) demeurent non observées.

A 10K enfin, nous relevons les fréquences des bandes ν_1^+ et ν_3^+ à 3161 et 3250 cm^{-1} toujours, mais également une raie faible à 1411 cm^{-1} attribuable au mode ν_4^+ (F_2).

β) Absorption infrarouge

Les bandes d'absorption infrarouge de NH_4^+ sont généralement plus intenses que celles de diffusion. A 298K nous observons une large bande centrée sur 3242 cm^{-1} , avec un épaulement à 3160 cm^{-1} , ainsi qu'une autre à 1412 cm^{-1} .

A 80K, celles-ci apparaissent à 3250 , 3158 et 1414 cm^{-1} respectivement et demeurent larges et de faible intensité (figure II. B1.7). Comme en diffusion RAMAN, aucune n'est visible dans le domaine spectral de ν_2^+ qui doit se situer

vers 1700 cm^{-1} alors que ce mode est rendu actif dans l'état solide. Mais il ne faut pas s'en étonner car cette bande est très souvent absente dans les spectres des sels d'ammonium (VAN RENSBURG et SCHUTTE¹⁰¹ 1972).

Les spectres du sel deutérié sont en tous points analogues à ceux du composé hydrogéné (tableau II B1.13).

γ) Discussion

De nombreux auteurs ont essayé de caractériser l'existence de liaisons hydrogène dans les sels d'ammonium cristallisés en utilisant les techniques de spectroscopie moléculaire (diffusion RAMAN et surtout absorption *infrarouge*). La littérature sur ce sujet est très abondante et nous ne citerons que quelques travaux parmi les plus caractéristiques : ceux de WADDINGTON¹⁰² (1958), de MATHIEU et POULET¹⁰⁰ (1960), et de DUNSMUIR et LANE¹⁰³ (1972).

Les résultats de ces derniers auteurs sont particulièrement intéressants pour nous car ils portent sur des sels d'ammonium d'anions complexes halogénés. Les conclusions en sont les suivantes :

trois critères prouvent l'existence de liaisons H dans des composés de ce type :

(i) l'observation dans le spectre infrarouge des deux bandes de combinaison $\nu_4 + \nu_6$ et $\nu_2 + \nu_6$, ν_6 étant le mode de torsion de l'ion NH_4^+ résultant de la rotation empêchée du cation causée par la liaison H. Le domaine de fréquence de ces modes de combinaison doit se situer entre 2000 et 1600 cm^{-1} ; 1993 et 1755 cm^{-1} pour $\nu_4 + \nu_6$ et $\nu_2 + \nu_6$ respectivement dans $(\text{NH}_4)_3 \text{ZnCl}_5$ ¹⁰² par exemple.

(ii) l'élargissement des bandes relatives aux modes de réseau dans le domaine de l'infrarouge lointain.

(iii) la valeur de la fréquence ν_4^+ : une valeur supérieure à 1400 cm^{-1} selon ces auteurs indiquerait en effet l'existence de liaisons H, et une valeur comprise entre 1393 et 1400 cm^{-1} leur absence.

En ce qui concerne NH_4AlCl_4 nous n'observons aucune bande d'absorption dans le domaine de fréquence relatif aux modes de combinaison $\nu_4 + \nu_6$ et $\nu_2 + \nu_6$, et les modes de réseau ne sont pas observables étant donnée la qualité des spectres obtenus pour ce composé. Seule la valeur élevée de ν_4^+ : 1414 cm^{-1} serait en faveur de l'existence de liaisons H. Mais ce seul critère ne nous paraît pas suffisant puisque dans $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$ et $(\text{NH}_4)_2 \text{TeCl}_6$ par exemple, il ne semble pas

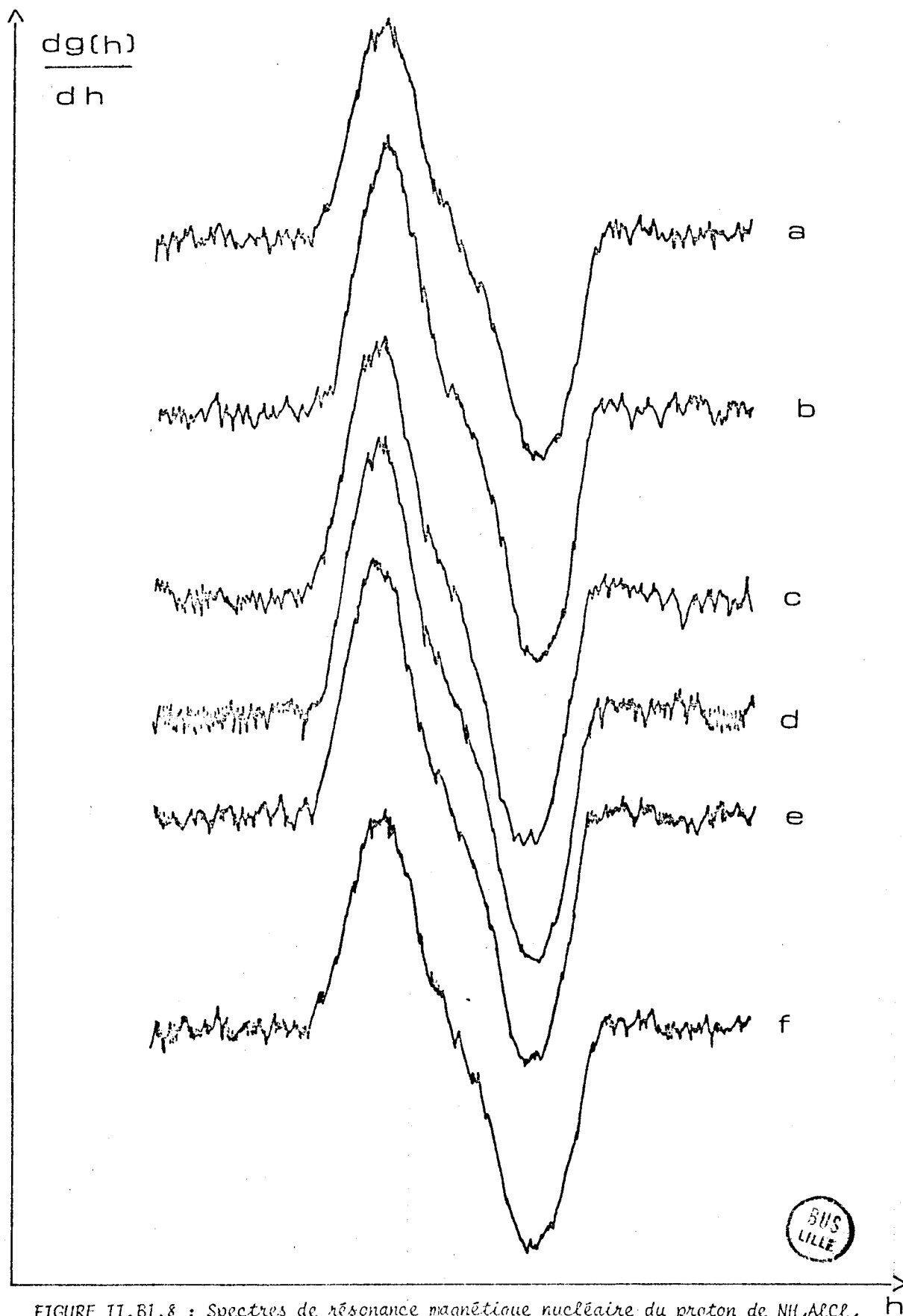


FIGURE II.81.8 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du proton de NH_4AlCl_4
a- échantillon polycristallin à 298K ; b- monocristal à 298K ; c - monocris-
tal à 298K tourné de $\pi/2$; d - monocristal à 298K tourné de π ; e - monocris-
tal à 298 K tourné de $3\pi/2$; f - échantillon polycristallin à 80K.

exister de liaisons H d'après OXTON, KNOP et FALK¹⁰⁴ (1975) bien que les valeurs de ν_4^+ soient également supérieures à 1400 cm^{-1} : $1402,8$ et $1409,0 \text{ cm}^{-1}$ respectivement.

2) R.M.N du proton

La RMN du proton peut permettre, dans les cas les plus favorables, d'obtenir les distances proton-proton, ainsi que l'orientation des groupes contenant ces protons par étude du profil de la bande de résonance obtenue (TOUILLAUX 1964¹⁰⁵).

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie (CRIS) de Louvain la Neuve (Belgique) en collaboration avec R. TOUILLAUX. Les spectres de résonance du proton ont été enregistrés sur des échantillons polycristallins et sur monocristal dans l'intervalle de température 298-80K.

La méthode est basée sur l'étude du second moment dipolaire magnétique c'est à dire le second moment de la distribution des champs de perturbation \vec{h} produits par les protons. Cette grandeur est atteinte expérimentalement : elle représente la largeur quadratique moyenne de la raie de résonance. C'est une fonction des coordonnées polaires du champ magnétique $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{h}$ par rapport à des axes orthogonaux liés au cristal.

La valeur du second moment trouvée pour NH_4AlCl_4 est faible : de l'ordre de 4 G^2 , très inférieure à la valeur théorique de 43 G^2 d'après PENDRED et RICHARDS¹⁰⁶ (1955) qui correspond à un édifice NH_4^+ tétraédrique régulier et immobile. De plus les spectres sont inchangés si l'on fait subir au cristal des rotations de $\pi/2$ sur lui-même autour de la direction du champ magnétique \vec{H}_0 . De même nous n'observons aucune perturbation par refroidissement de l'échantillon jusque 80K (figure II. B1. 8).

Discussion

Une faible valeur du second moment est fréquente à température ambiante dans les sels d'ammonium comme l'ont remarqué RICHARDS et SCHAEFFER¹⁰⁷ (1961) lors d'une étude systématique. Il en est de même pour la stabilité de cette valeur lors du refroidissement des échantillons. Ce n'est qu'à des températures très basses (quelques degrés K) que l'on peut observer par exemple dans NH_4ClO_4 des variations de la valeur de ce second moment (IBERS¹⁰⁸ (1960), HENNEL et LALOWICZ¹⁰⁹ (1970)). Ces derniers auteurs interprètent ce résultat de la manière suivante :

Le second moment est en fait constitué de deux composantes :

- l'une due aux interactions inter ioniques dont la valeur est faible (composante étroite)
- l'autre due aux interactions intra ioniques dont la valeur est forte si l'ion se réoriente autour d'un axe privilégié correspondant à une faible barrière de potentiel (composante large).

Cette seconde composante n'est visible sur NH_4ClO_4 que pour des températures inférieures à 4,2 K et son second moment augmente ensuite au fur et à mesure du refroidissement¹⁰⁹. Pour des températures supérieures, l'ion effectuerait des réorientations autour d'axes orientés au hasard, et ainsi la valeur moyenne des interactions dipolaires à l'intérieur de l'ion NH_4^+ tendrait vers zéro ; seules subsistent donc les interactions interioniques, de faible contribution au second moment.

III - CONCLUSION

Nous pouvons résumer les caractéristiques structurales de NH_4AlCl_4 de la façon suivante :

- . les atomes d'hydrogène sont invisibles sur les cartes de densité électronique résiduelle (séries de FOURIER différence).
- . les spectres de diffusion RAMAN présentent des bandes larges et de faible intensité.
- . les spectres d'absorption infrarouge ne révèlent aucune bande de combinaison $\nu_2 + \nu_6$ ou $\nu_4 + \nu_6$
- . la valeur du second moment dipolaire magnétique est faible.

L'ensemble de ces résultats et leur comparaison avec ceux obtenus pour d'autres sels d'ammonium nous permettent de conclure que l'ion NH_4^+ se comporte comme un ion "sphérique" sans restriction apparente de son mouvement dans l'intervalle de température étudié (jusqu'à $\approx 10\text{K}$ en diffusion RAMAN). Rappelons que NOAlCl_4 , composé isotype de NH_4AlCl_4 présente également à 298K une structure désordonnée puisque le cation nitrosyle occupe deux positions (BARBIER et coll.⁷⁴), mais que vers 210K on constate une transition désordre-ordre observée par diffusion RAMAN (BARBIER⁵⁵).

L'ensemble des résultats relatifs à NH_4AlCl_4 a été résumé dans "Canadian

Journal of Chemistry" (MAIRESSE, BARBIER, WIGNACOURT, RUBBENS et WALLART¹¹⁰ (1978)). L'étude spectroscopique de ce sel a fait l'objet de la thèse de 3ème cycle de Mlle RUBBENS⁵⁶ (1976).

B - 2 TETRACHLOROALUMINATES DE CESIUM ET DE RUBIDIUM

INTRODUCTION

La structure de CsAlCl_4 a été, nous l'avons déjà signalé, décrite par GEARHART³⁴⁻³⁵ en 1972. En fait, la détermination de cette structure a été réalisée sur le composé isotype CsGaCl_4 car les cristaux du sel d'aluminium n'étaient pas utilisables pour les raisons que nous allons préciser. Les sels ont été préparés par fusion de zone dans des capillaires de 0,1 et 0,3 mm (BECK et WOOD¹¹¹). Les sections monocristallines, repérées au microscope polarisant (entre polariseurs croisés) étaient ensuite coupées et séparées de l'ensemble puis réintroduites dans d'autres capillaires, ceux-ci étant alors scellés. Comme les intensités ont été mesurées sur films, il fallait que l'axe de croissance du cristal (l'axe d'allongement du capillaire) ne s'écarte pas trop d'un axe cristallographique pour pouvoir l'orienter à l'aide des berceaux de la tête goniométrique. Malheureusement, pour le sel d'aluminium l'écart était toujours de 30 à 40° ce qui a rendu impossible l'enregistrement des strates. Ajoutons que les intensités de CsAlCl_4 ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de précession intégrante de BUERGER qui ne permet pas la technique des films multiples. De plus aucune correction d'absorption n'a pu être effectuée ($\mu=93,5 \text{ cm}^{-1}$) en dépit de la forme du cristal en bâtonnet ($\sim 1 \text{ mm}$ dans sa plus grande dimension). On comprend ainsi l'imprécision de l'affinement obtenu : $R = 12,6\%$ pour 399 réflexions observées.

I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Notre méthode de préparation en solution, nous a permis d'obtenir des cristaux de bonne qualité et surtout de forme géométrique assez régulière pour CsAlCl_4 . Il n'en a malheureusement pas été de même pour RbAlCl_4 comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I. Nous nous sommes contentés, grâce au diffractomètre automatique, de déterminer les paramètres de la maille orthorhombique : $a = 11,136(10)$, $b = 7,084(6)$; $c = 9,258(9) \text{ \AA}$ et de vérifier que les con-

ditions d'extinction correspondaient au groupe spatial Pnma. RbAlCl_4 est donc bien isotype de CsAlCl_4 .

Le monocristal choisi pour l'étude structurale de ce dernier sel était un parallélépipède à base losange, délimité par les faces $\{210\}$, $\{\bar{2}10\}$, $\{\bar{2}\bar{1}0\}$, $\{2\bar{1}0\}$, $\{001\}$ et $\{00\bar{1}\}$. En introduisant le minimum de nujol dans le capillaire de quartz, nous avons pu identifier ses faces à l'aide de clichés de WEISSENBERG et mesurer ses dimensions au microscope binoculaire : la base losange avait des côtés de $\approx 260\mu$ et la hauteur était de $\approx 360\mu$. Le césium étant le métal alcalin le plus absorbant ($\mu/\rho = 41,3$), après le rubidium ($\mu/\rho = 90$), pour la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), la bonne qualité du cristal et la simplicité de sa forme nous ont permis de tester l'influence de l'absorption dans les tétrachloroaluminates alcalins en réalisant les affinements d'une part avec les intensités non corrigées de ses effets et d'autre part avec ces mêmes intensités corrigées ($\mu = 62 \text{ cm}^{-1}$, coefficient de transmission compris entre 0,22 et 0,30).

Les paramètres de la maille déterminés au diffractomètre automatique sont :
 $a = 11,641(8)$, $b = 7,116(5)$ et $c = 9,373(7) \text{ \AA}$

Les caractéristiques de l'enregistrement des intensités étaient

. balayage $\omega - 2\theta$: vitesse en ω : $0,03 \text{ degré s}^{-1}$

largeur en ω : $1,20 \text{ degré}$

. intervalle angulaire d'enregistrement : $6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ octant h k l

. mode d'enregistrement : mode 1

. taches de référence : $11\bar{2}$, $0\bar{4}0$, $00\bar{4}$ contrôlées toutes les 2 heures.

929 réflexions indépendantes telles que $I > 2\sigma(I)$ sur les 1214 enregistrées ont été conservées pour l'affinement.

Avec des intensités non corrigées de l'absorption, partant des coordonnées atomiques de CsAlCl_4 ³⁴, l'affinement converge rapidement jusque $R = 0,046$ et $R_w = 0,065$ sans tenir compte non plus des effets de la dispersion anormale.

Les corrections d'absorption ont alors été effectuées grâce au programme de DE MEULENAERE et TOMPA¹¹² *.

* Nous remercions M. ABRAHAM pour l'utilisation de ce programme

Nous avons également introduit les facteurs de diffusion anormale $\Delta f'$ et $\Delta f''$ tabulés par CROMER et LIBERMAN¹¹³ (Al : 0,056 et 0,052 ; Cl = 0,132 et 0,159 Cs : - 0,644 et 2,119). Avec les mêmes réflexions et le même schéma de pondération ($w = 1/\sigma^2(F)$) nous aboutissons en fin d'affinement à $R = 0,047$ et $R_w = 0,060$, valeurs très proches des précédentes.

A titre comparatif, nous donnons ci-dessous les distances Al-Cl obtenues dans les 2 cas (tableau II B2.1).

TABLEAU II B2.1 : Effets de l'absorption sur les distances Al-Cl (en Å)

I non corrigées		I corrigées.	
Al-Cl(1)	2,117(4)	Al-Cl(1)	2,115(4)
Al-Cl(2)	2,102(4)	Al-Cl(2)	2,101(4)
2 x Al-Cl(3)	2,129(2)	2 x Al-Cl(3)	2,131(2)

Les différences observées sont de l'ordre de grandeur des écarts types. Elles sont également minimales en ce qui concerne les coefficients de température anisotropes.

On voit donc que les effets de l'absorption ne modifient que très peu les résultats structuraux relatifs à CsAlCl_4 et donc *a fortiori* ceux des autres sels alcalins et pseudo-alcalins décrits dans ce travail (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+), pour autant bien sûr que les monocristaux utilisés ne possèdent pas de formes trop particulières (bâtonnets ou plaquettes).

Les résultats présentés sont évidemment ceux relatifs au deuxième affinement. Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le tableau II.B2.2, les coefficients d'agitation thermique anisotrope dans le tableau II.B2.3, les distances et les angles intra anioniques dans le tableau II.B2.4, et les distances inter-ioniques dans le tableau II.B2.5.

TABLEAU II.B2.2 : Coordonnées atomiques ($\times 10^5$)

	x/a	y/b	z/c
Al	57016(19)	25000	69293(23)
Cl(1)	71186(26)	25000	55165(27)
Cl(2)	40999(29)	25000	58962(46)
Cl(3)	58375(13)	00915(22)	82699(15)
Cs ⁺	68056(4)	25000	16536(6)

TABLEAU II.B2.3 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)

	B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Al	3,08	625(16)	1500(42)	804(22)	0	- 42(15)	0
Cl(1)	6,05	1440(26)	2828(63)	1317(29)	0	724(24)	0
Cl(2)	9,20	1207(28)	5064(114)	3070(68)	0	- 1255(39)	0
Cl(3)	4,40	912(12)	1751(28)	1336(18)	-12(15)	163(12)	375(19)
Cs ⁺	4,30	591(3)	2659(14)	1224(6)	0	- 100(4)	0

TABLEAU II.B2.4 : Distances (en Å) et angles (en degrés) intraioniques.

Cl(1) - Cl(2)	3,532(4)	Cl(1) - Al - Cl(2)	113,80(13)
2 x Cl(1) - Cl(3)	3,438(3)	2 x Cl(1) - Al - Cl(3)	108,13(11)
2 x Cl(2) - Cl(3)	3,461(4)	2 x Cl(2) - Al - Cl(3)	109,73(12)
Cl(3) - Cl(4)	3,428(2)	Cl(3) - Al - Cl(4)	107,08(10)

TABLEAU II.B2.5(a) : Environnement du cation Cs⁺ (la plus courte distance Cs⁺... Al vaut 4,600 Å)

Cl(2)	4/000	3,584(4)	Cl(3)	1/00 $\bar{1}$	3,777(1)
Cl(4)	3/1 $\bar{1}$ 1	3,588(2)	Cl(4)	1/00 $\bar{1}$	3,777(1)
Cl(3)	3/101	3,588(2)	Cl(1)	2/10 $\bar{1}$	3,920(1)
Cl(3)	2/10 $\bar{1}$	3,636(2)	Cl(1)	2/1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,920(1)
Cl(4)	2/1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,636(2)	Cl(2)	3/101	4,364(4)
Cl(1)	1/000	3,639(3)	Cl(2)	3/1 $\bar{1}$ 1	4,364(4)



même code que pour NH₄AlCl₄

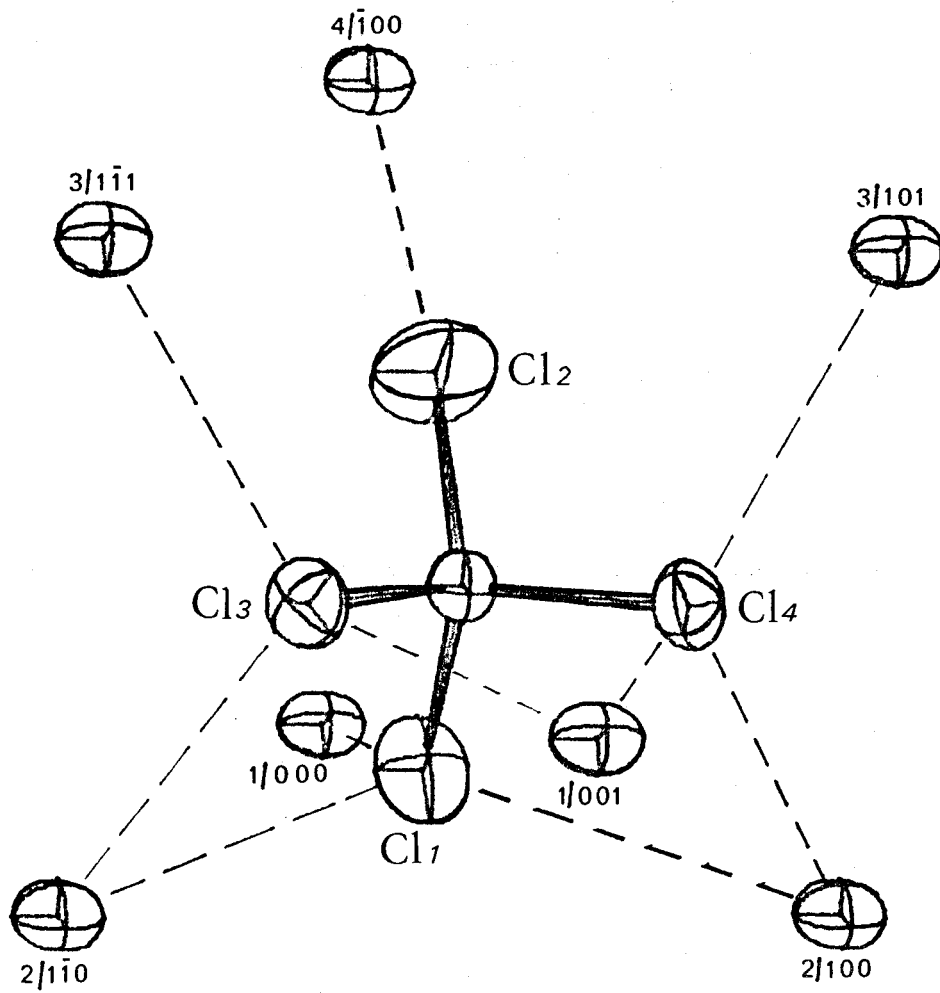


FIGURE II.B2.1 : Environnement anionique dans CsAlCl_4



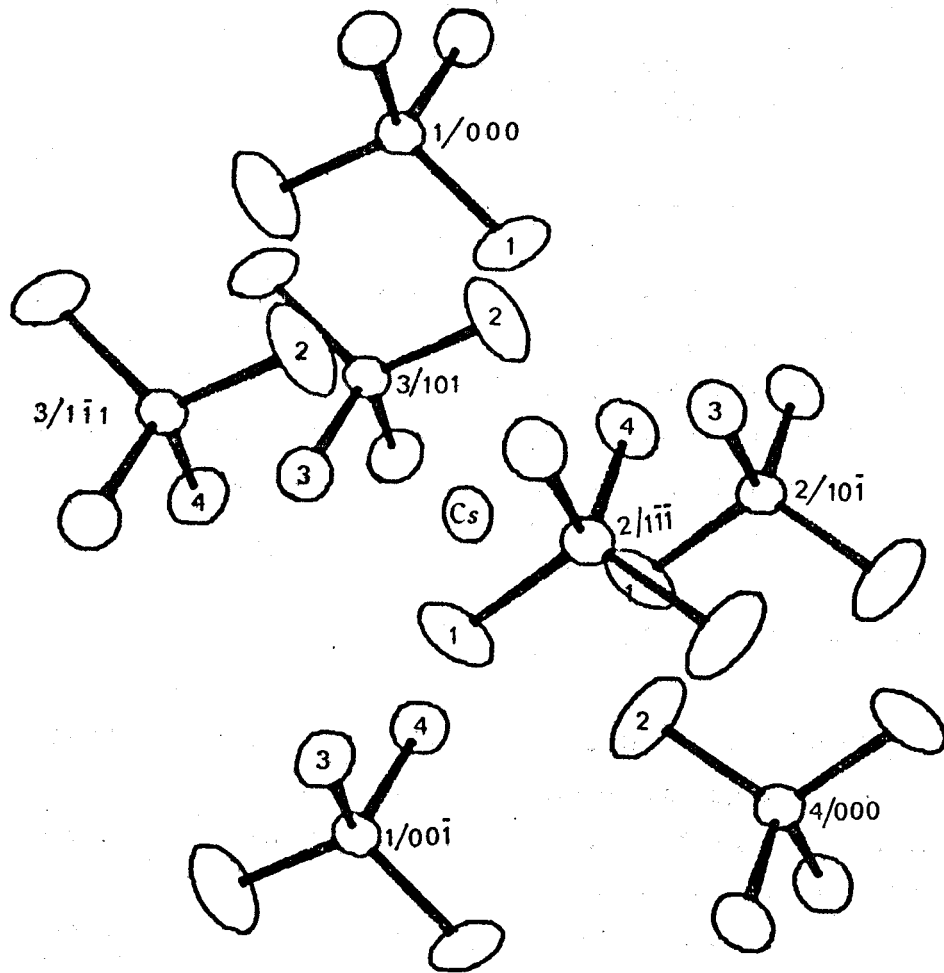


FIGURE II. B2.2 : Environnement cationique dans CsAlCl_4



TABLEAU II.B2.5(b) : Environnement de l'anion $AlCl_4^-$

Cl(1)	{	Cs ⁺	1/000	3,639	Cl(3)	{	Cs ⁺	1/001	3,777
		Cs ⁺	2/1 $\bar{1}$ 0	3,920			Cs ⁺	2/1 $\bar{1}$ 0	3,636
		Cs ⁺	2/100	3,920			Cs ⁺	3/1 $\bar{1}$ 1	3,588
Cl(2)	{	Cs ⁺	4/ $\bar{1}$ 00	3,584	Cl(4)	{	Cs ⁺	1/001	3,777
		Cs ⁺	3/101,	4,364			Cs ⁺	2/100	3,636
		Cs ⁺	3/1 $\bar{1}$ 1	4,364			Cs ⁺	3/101	3,588

La disposition des ions dans la maille est bien sûr semblable à celle observée dans NH_4AlCl_4 isotype (figures II B2.1 et II.B2.2). La plus courte distance Cs⁺ ... Cl vaut 3,584(4) Å, voisine de celle observée dans CsCl(3,560 Å) (WELLS¹¹⁴). Nous remarquons également la particularité de l'environnement de Cl(2) et son coefficient d'agitation thermique élevé.

II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Le tableau de corrélations est identique à celui de NH_4AlCl_4 (tableau II.B1.9) et permet de noter que comme pour le sel d'ammonium

- la raie correspondant au mode d'élongation symétrique d'espèce A_1 , de fréquence ν_1 , est composée de deux modes : $A_g + B_{2g}$.
- la raie de fréquence ν_2 d'espèce E doit éclater en 4 composantes de types A_g, B_{1g}, B_{2g} et B_{3g} .
- les raies de fréquences ν_3 et ν_4 d'espèce F_2 en six composantes : $2 A_g + 1 B_{1g} + 2 B_{2g} + 1 B_{3g}$.

En ce qui concerne les modes de réseau, 9 bandes sont attendues, chacune ayant deux composantes : 3 attribuables aux librations de l'anion $AlCl_4^-$ et 6 aux translations de l'anion et du cation.

1) Etude des modes internes

a - Etat polycristallin

A 298K les spectres de diffusion RAMAN de Cs et $RbAlCl_4$ sont identiques et

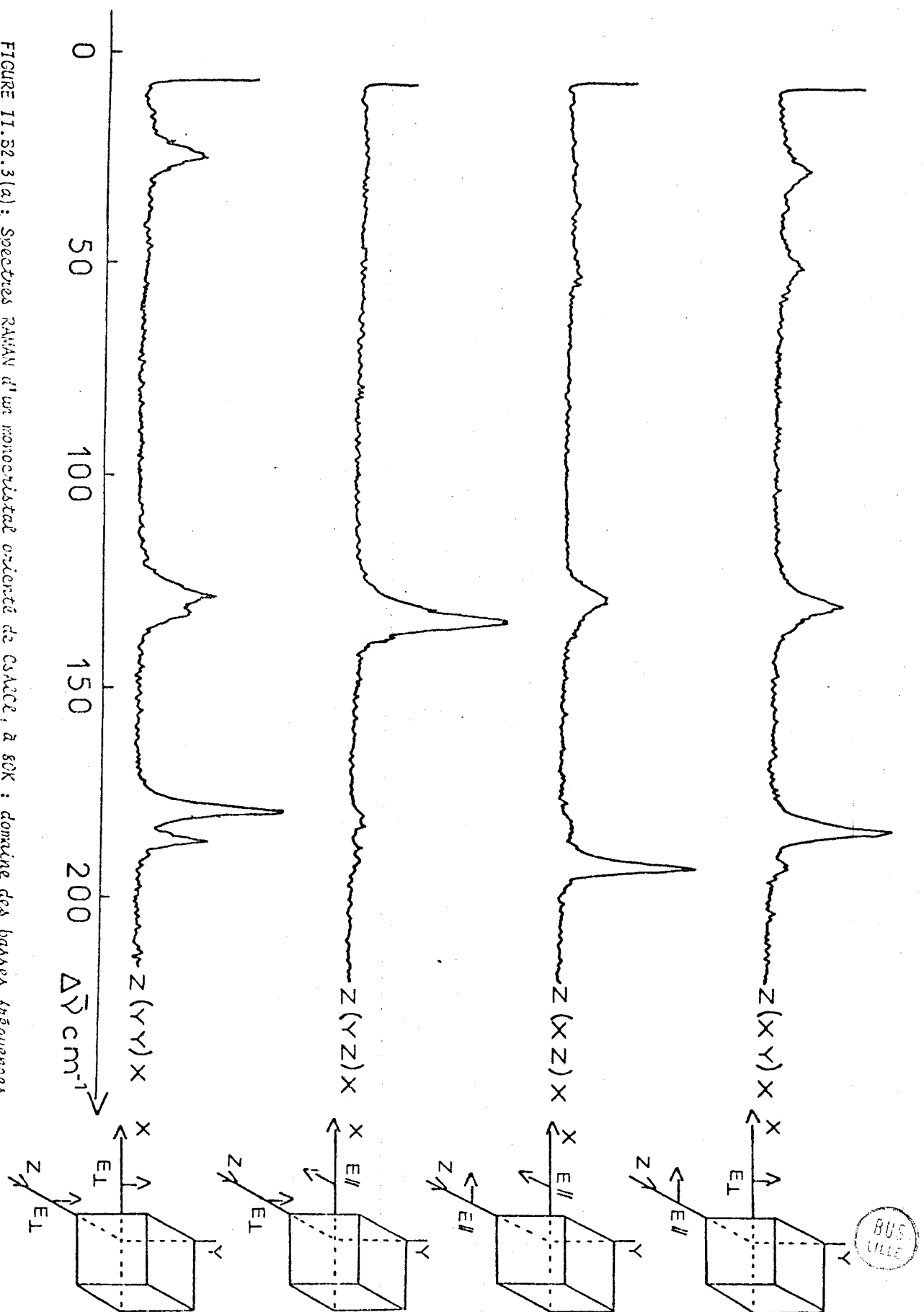
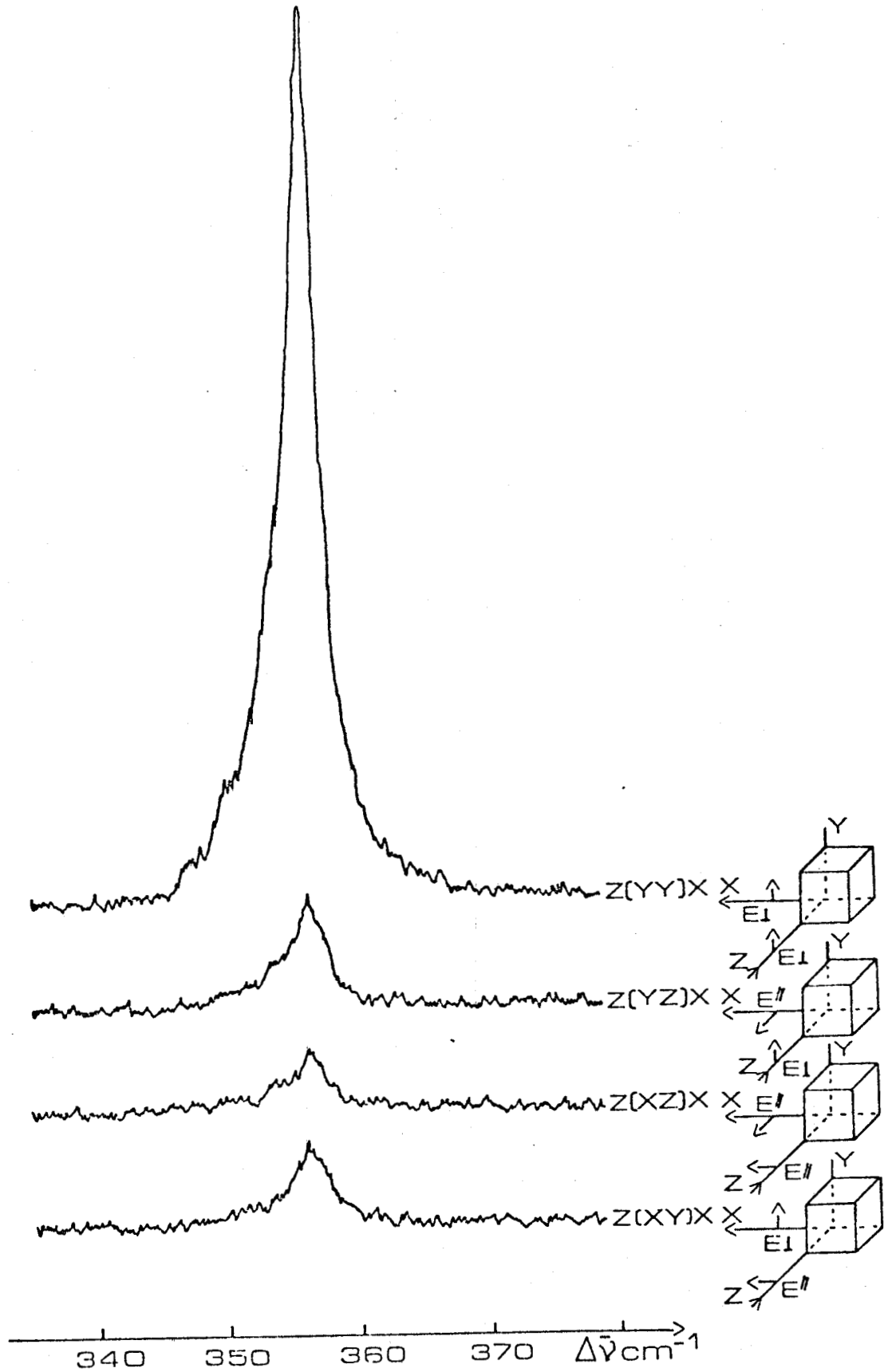


FIGURE 11.52.3(a) : Spectres RAMAN d'un monocristal orienté de CaHCl , à 80K ; domaine des basses fréquences
 (largeur spectrale de la fente : 1 cm^{-1} ; vitesse de balayage : $10 \text{ cm}^{-1}/\text{ms}$; atténuation : 20 mV)

BUS
LILLE



BIIS
LILLE

FIGURE II. B2.3(b) : Spectres RAMAN d'un monocristal orienté de CsAlCl₄ à 80K :

domaine de la bande ν_1 .

(largeur spectrale de la fente : 0,7cm⁻¹ ; vitesse de balayage : 10cm⁻¹/mn ; atténuation : 20mV)

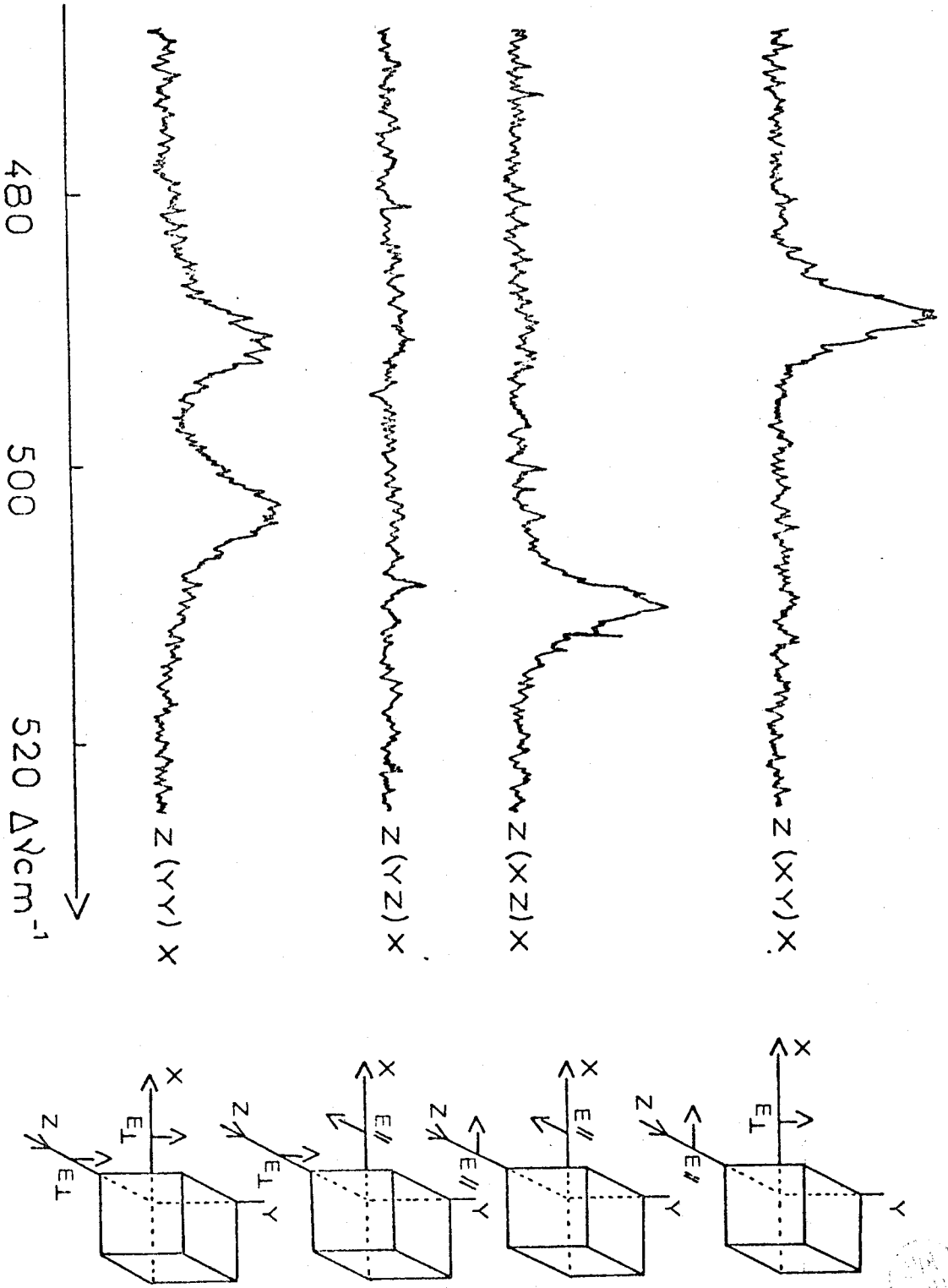


FIGURE 11.B2.3(c) : Spectres RAMAN d'un monocristal orienté de CsAlCl_4 à 80K : domaine de la bande ν_3
 (largeur spectrale de la source : 1cm^{-1} ; vitesse de balayage : $10\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$; atténuation : 10 mV)



révoient les 4 bandes caractéristiques de l'anion tétraédrique AlCl_4^- . Les valeurs des fréquences correspondantes sont voisines de celles trouvées par RYTTER et coll.⁴³ à propos de CsAlCl_4 fondu.

A 80K la bande relative à la vibration $\nu_2(\text{E})$ éclate en 2 composantes et celle relative à $\nu_4(\text{F}_2)$ en 2. Pour CsAlCl_4 nous observons également 3 composantes pour la ν_3 mais pour RbAlCl_4 cette bande est d'intensité trop faible et le phénomène n'est pas visible. En ce qui concerne la vibration $\nu_1(\text{A}_1)$, on peut constater l'existence d'épaulements du côté des basses fréquences que nous attribuons à l'effet isotopique du chlore. Les fréquences observées valent respectivement : 357, 355 et 351 cm^{-1} pour RbAlCl_4 et 357, 354, 351 et 348 cm^{-1} pour CsAlCl_4 . La variation moyenne entre deux fréquences consécutives est de 3 cm^{-1} environ. L'effet isotopique total (en passant de $\text{Al}^{35}\text{Cl}_4^-$ à $\text{Al}^{37}\text{Cl}_4^-$) calculé suivant la règle de TELLER et REDLICH¹¹⁵ est de 10,5 cm^{-1} , ce qui conduit à un écart entre les composantes de 2,6 cm^{-1} si l'on admet qu'elles sont régulièrement espacées. Les observations expérimentales sont en accord avec cette théorie.

b - Etat monocristallin

Etant donnée la similitude des spectres obtenus pour Cs et Rb nous ne détaillerons que les résultats relatifs à CsAlCl_4 . L'évolution entre 298K et 80K est faible mais se traduit par une meilleure résolution des bandes et l'apparition d'un mode externe supplémentaire. Nous avons donc utilisé les observations faites à 80K (figure II.B2.3) pour faire les attributions basées sur les principes exposés à propos de NH_4AlCl_4 , et rassemblées dans le tableau II . B2.6. Remarquons néanmoins que dans l'orientation $z(\text{yz})x$ l'intensité relative de la composante B_{3g} pour la vibration $\nu_2(\text{E})$ que nous observons à 132 cm^{-1} est anormalement élevée comparativement aux autres de même nature situées à 489 cm^{-1} pour $\nu_3(\text{F}_2)$ et 180 cm^{-1} pour $\nu_4(\text{F}_2)$. Nous pensons que ceci peut être dû à la superposition d'un mode externe situé dans la même gamme de fréquences.

2) *Etude des modes externes*

4 bandes relatives à des modes de réseau sont observées à 298K et elles se retrouvent à la même fréquence à 1 cm^{-1} près à 80K. Ces glissements très faibles

TABLEAU II.B2.6 : Valeurs des fréquences des vibrations RAMAN de Cs et RbAlCl₄ (en cm⁻¹)

fondu (réf.43)	CsAlCl ₄				RbAlCl ₄			Attributions (pour monocristaux)	
	polycristallin 298K	polycristallin 80K	monocristallin 298K	monocristallin 80K	polycristallin 298K	polycristallin 80K	monocristallin 298K		
483			510	510			505	$\left. \begin{array}{l} B_{2g} \\ A_g \\ A_g \\ B_{1g}, B_{3g} \end{array} \right\} \nu_3(F_2)$	
	503		503	503			497		
			488	491			488		
	485		489	489	486		486		
344	353		357	357			357	$\left. \begin{array}{l} A_g \\ A_g \\ A_g \\ A_g \end{array} \right\} \nu_1(A_1)$	
			354	354			355		
			351	351			351		
			348	348					
178	187		190	190			190	$\left. \begin{array}{l} B_{2g} \\ A_g \\ B_{1g} \\ B_{3g} \\ A_g \end{array} \right\} \nu_4(F_2)$	
			186	186			187		
				182	182	185			184
			181						184
			180		180 ?				184
			179			180			178
120	128		132	132			130	$\left. \begin{array}{l} B_{3g} \\ B_{1g} \\ A_g \\ B_{2g} \end{array} \right\} \nu_2(E)$	
			128	128			130		
				126	127	127			126
				127			125		125
			131					$\left. \begin{array}{l} A_g \\ B_{2g} \\ B_{1g} \\ B_{2g} \\ B_{2g} \\ A_g \end{array} \right\} \begin{array}{l} T AlCl_4^- \\ T Rb^+ \\ T AlCl_4^- \\ T AlCl_4^- \\ T AlCl_4^- \\ T Cs^+ \\ T AlCl_4^- \end{array}$	
						56 ?			
		48	48			49			
		33	34			36			
		26	25						
		22	23			23			



nous permettent de proposer l'attribution de ces fréquences à des modes de translation plutôt qu'à des modes de libration. Celles communes à CsAlCl_4 et RbAlCl_4 ont été attribuées à l'anion (tableau II.B2.6).

L'étude par spectroscopie RAMAN de Cs et RbAlCl_4 à l'état solide a fait l'objet d'une publication dans "Journal of RAMAN Spectroscopy"¹¹⁶.

B - 3 TETRACHLOROALUMINATE DE POTASSIUM

I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude préliminaire sur films indique que KAlCl_4 cristallise dans un système monoclinique. Les conditions de diffraction sont : $0\ k\ 0$: $k = 2n$ pour l'orientation normalisée, c'est-à-dire l'axe de symétrie suivant b, ce qui conduit aux 2 groupes spatiaux possibles $P2_1/m$ ou $P2_1$ (son homologue non centrosymétrique).

La détermination de la structure a été réalisée à partir de données enregistrées en septembre 74 à Eindhoven (Société Philips) à partir d'un cristal de dimensions importantes $\approx 0,5 \times 0,5 \times 0,3$ mm et de qualité médiocre. Les paramètres de la maille obtenus au diffractomètre automatique étaient les suivants :

$$a = 7,160(8) ; b = 10,472(4) ; c = 9,258(4) \text{ \AA} \quad \beta = 93,03(2)^\circ$$

Les caractéristiques de l'enregistrement étaient

- balayage $\omega - 2\theta$: vitesse en ω : $0,036^\circ \text{ s}^{-1}$
largeur en ω : $1,40^\circ$
 - intervalle angulaire d'enregistrement : $6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, octants $h\ k\ l$ et $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$
 - mode d'enregistrement : mode 1
 - taches de référence : $1\bar{2}0$ et $1\bar{3}0$ contrôlées toutes les 2 heures.
- 2112 réflexions indépendantes ont ainsi été obtenues et corrigées des effets de LORENTZ et de polarisation.

Le groupement tétraédrique AlCl_4 a été introduit pour le calcul des $|E_h^\pm|$.

1) Essai de résolution en $P2_1/m$

Les étapes de cet essai sont résumées dans les tableaux ci-dessous.

TABLEAU II.B3.1 : Distribution des $\langle |E_h^2| \rangle$ par groupes de parité

Groupes de parité	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	ensemble
$\langle E_h^2 \rangle$	0,8822	0,9474	1,0820	0,9739	1,0565	0,8905	1,1194	0,9942	0,9928
nombre de réflexions du groupe	1002	1026	996	1008	1000	1010	996	996	8034

La normalisation est correcte, néanmoins nous avons renormalisé ces valeurs à 1.

TABLEAU II.B3.2 : Distribution statistique des $|E_h^2|$

	expérimental	théorique	
		centrique	acentrique
$\langle E_h^2 \rangle$	0,9997	1,0000	1,0000
$\langle E_h^2 - 1 \rangle$	0,9397	0,9680	0,7360
$\langle E_h \rangle$	0,8122	0,7980	0,8860
pourcentage de $ E_h $ supérieurs à	2,7	0,5%	0,7%
	2,0	4,2%	4,6%
	1,0	32,4%	31,7%

Les tests indiquent une distribution centrique. Néanmoins les essais de résolution dans ce groupe $P2_1/m$ se sont tous soldés par des échecs, les solutions testées conduisant soit à des "tétraédres" où il manquait au moins un atome de chlore, soit à des anions $AlCl_4^-$ situés en position spéciale de multiplicité 2 (en $y = 1/4$), ce qui est incompatible avec le nombre de motifs par maille ($Z=4$). De plus la "figure de mérite" ABS FOM avait des valeurs particulièrement

faibles (entre 0,5784 et 0,8921). Nous avons donc repris la détermination dans le groupe non centrosymétrique $P2_1$.

2) Résolution en $P2_1$

TABLEAU II.B3.3 : Distribution des $\langle |E_h|^2 \rangle$ par groupes de parité.

Groupes de parité.	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	ensemble
$\langle E_h ^2 \rangle$	0,9355	0,9359	1,0665	0,9611	1,0412	0,9197	1,1032	0,9814	0,9920
nombre de réflexions du groupe	1002	1026	996	1008	1000	1010	996	996	8034

Après renormalisation de ces valeurs nous obtenons :

TABLEAU II.B3.4 : Distribution statistique des $|E_h|$

	Expérimental	théorique	
		centrique	acentrique
$\langle E_h ^2 \rangle$	0,9997	1,0000	1,0000
$\langle E_h ^2 - 1 \rangle$	0,9428	0,9680	0,7360
$\langle E_h \rangle$	0,8111	0,7980	0,8860
pourcentage de $ E_h $ supérieurs à	2,7	0,6%	0,7%
	2,0	4,1%	4,6%
	1,0	32,1%	31,7%

Les 150 valeurs de $|E_h|$ les plus fortes ($> 1,78$) et 853 relations $\Sigma 2$ ont été utilisées pour la procédure CONVERGE du programme MULTAN. 2 réflexions $\Sigma 1$ ont également été utilisées dans la base de départ.

TABLEAU II.B3.5 : Résultats de SIGMA2 et CONVERGE

Indices des réflexions.	$ E_h $	Phases (en degrés)	
408	3,27	180	réflexions $\Sigma 1$ (probabilité = 0,93) définissent fixe l'énantiomorphe l'origine ensemble de départ.
406	2,17	180	
160	2,86	45,135	
42 $\bar{7}$	2,39	45	
21 $\bar{3}$	2,00	360	
008	4,18	0,180	
23 $\bar{4}$	2,81	$\pm 45, \pm 135$	
44 $\bar{1}$	2,80	$\pm 45, \pm 135$	

TABLEAU II.B3.6 : Figures de mérite calculées par FASTAN

	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
Maxima	1,0553	$0,4379 \times 10^3$	23,60	2,9927
Minima	0,8851	$0,2455 \times 10^3$	14,67	0,4530
solution choisie	1,0553	$0,2458 \times 10^3$	14,72	2,9927

Parmi les 64 solutions calculées, celle choisie nous a permis de localiser l'ensemble des 12 atomes de l'unité asymétrique. L'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients de température isotropes puis anisotropes converge sans difficulté particulière jusqu'aux valeurs des indices $R=0,089$ et $R_w=0,119$

avec les 1654 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$. Ces valeurs élevées sont dues à la qualité médiocre du cristal et à ses dimensions trop importantes. Dans ces conditions l'ensemble du cristal n'est pas irradié de façon identique suivant l'orientation, ce qui entraîne des erreurs dans les intensités.

3) Affinement de la structure

Après l'acquisition d'un diffractomètre automatique par l'Université, nous avons réenregistré une autre série d'intensités à partir d'un cristal de meilleure qualité c'est à dire essentiellement de dimensions appropriées : $0,3 \times 0,25 \times 0,25$ mm. Malheureusement nous n'avons pas réussi à identifier les nombreuses faces du cristal (qui avait la forme d'une poire) toujours immergé dans le nujol à l'intérieur d'un capillaire de quartz. Aucune correction d'absorption n'a donc été effectuée plutôt que de faire des approximations trop grossières sur la forme du cristal ($\mu = 22 \text{ cm}^{-1}$), l'influence de cette absorption devant être faible d'après ce que nous avons vu précédemment avec CsAlCl_4 .

Les nouvelles dimensions de maille obtenues valent : $a = 10,481(9)$, $b = 7,183(5)$, $c = 9,273(5) \text{ \AA}$ et $\alpha = 93,10(3)^\circ$, les écarts par rapport au premier cristal étant dus à la mauvaise qualité de celui-ci.

Les conditions d'enregistrement de cette deuxième série de données étaient :

- balayage ω - 2θ : vitesse en ω $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$
 largeur en ω $1,60^\circ$
- intervalle angulaire d'enregistrement : $6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, octants $h k l$ et $\bar{h} \bar{k} \bar{l}$
- mode d'enregistrement : mode 1
- taches de référence : $\bar{1}13$, $21\bar{1}$, $20\bar{2}$ contrôlées toutes les 2 heures.

2247 réflexions indépendantes ont été ainsi mesurées. Parmi celles-ci les 1501 telles que $I > 3\sigma(I)$ ont été utilisées pour l'affinement des paramètres obtenus avec le premier jeu de données. Etant donnée de plus la similitude apparente de la structure avec celles de NO et $\text{NH}_4 \text{AlCl}_4$, nous avons permuté les axes \vec{a} et \vec{b} afin de faciliter la comparaison. La maille de KAlCl_4 sera donc décrite dans une orientation non normalisée avec l'axe 2_1 suivant \vec{a} , les cartes de symétrie de ce groupe s'écrivant : $x, y, z; 1/2 + x, \bar{y}, \bar{z}$

Nous obtenons ainsi en fin de convergence $R = 0,035$ et $R_w = 0,046$.

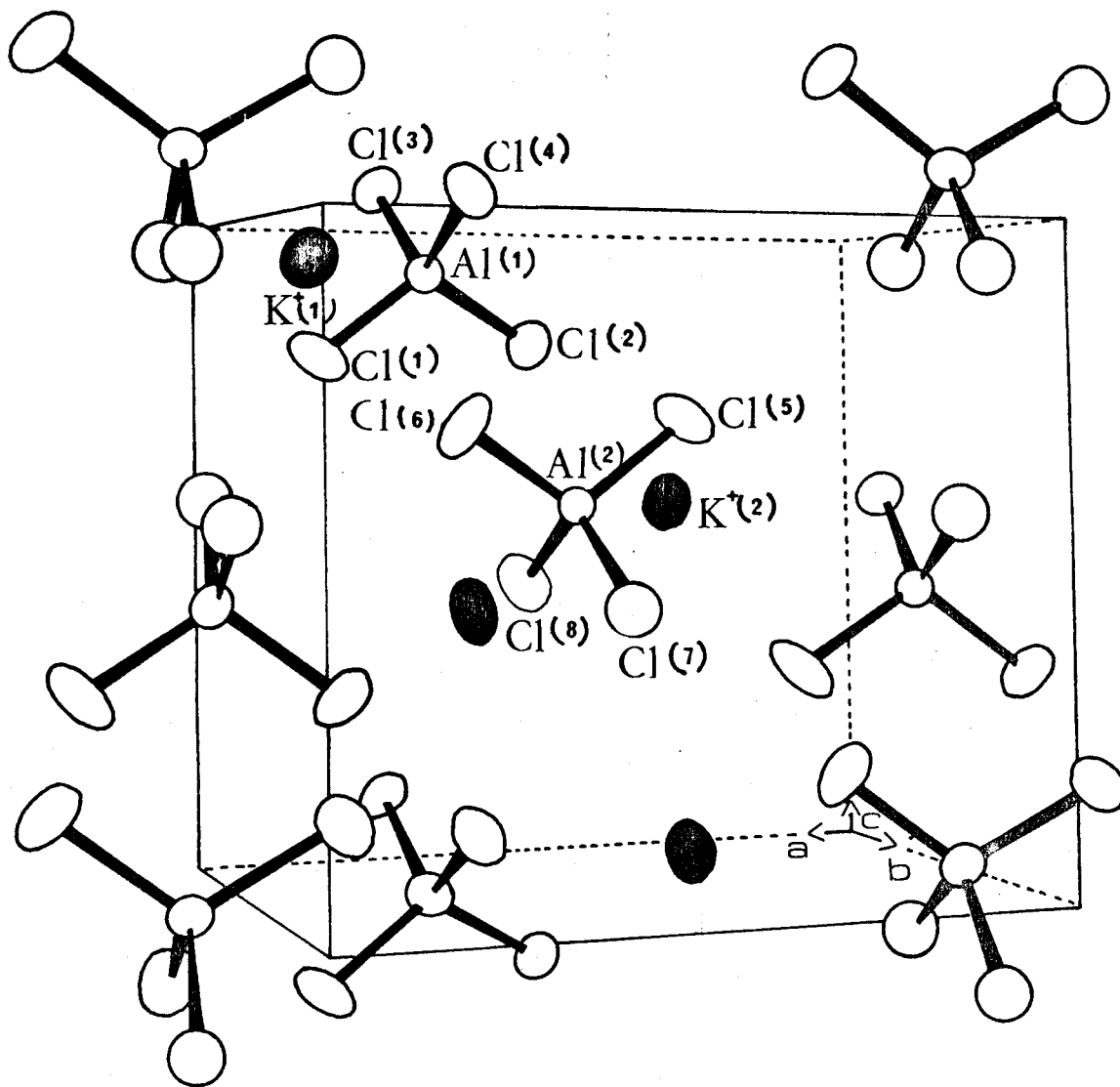


FIGURE II. B3.1 : Vue tridimensionnelle de la structure de $KAlCl_4$



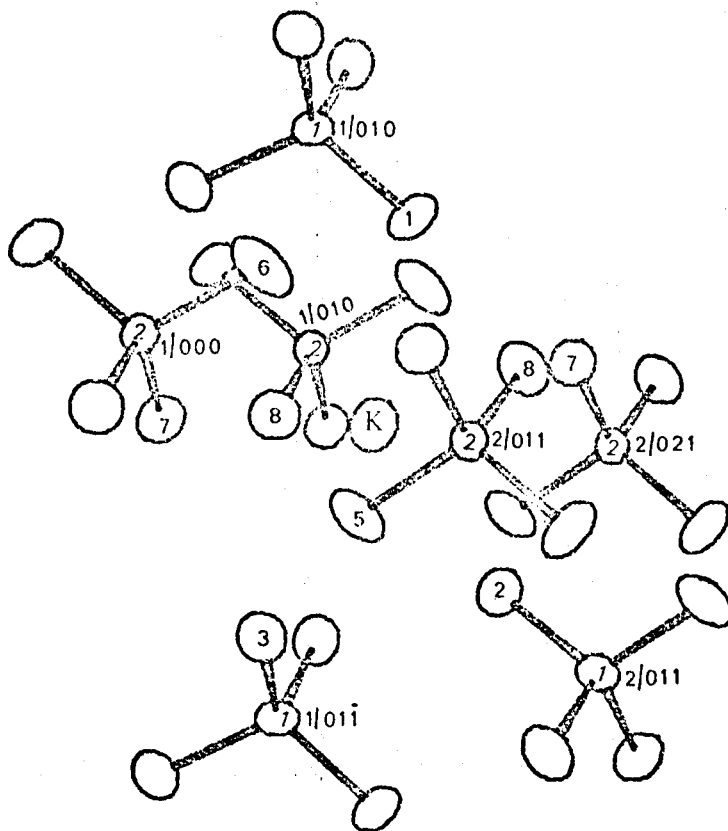


FIGURE 11. B3.2 : Environnement cationique de $K^+(22)$ dans $KAlCl_4$

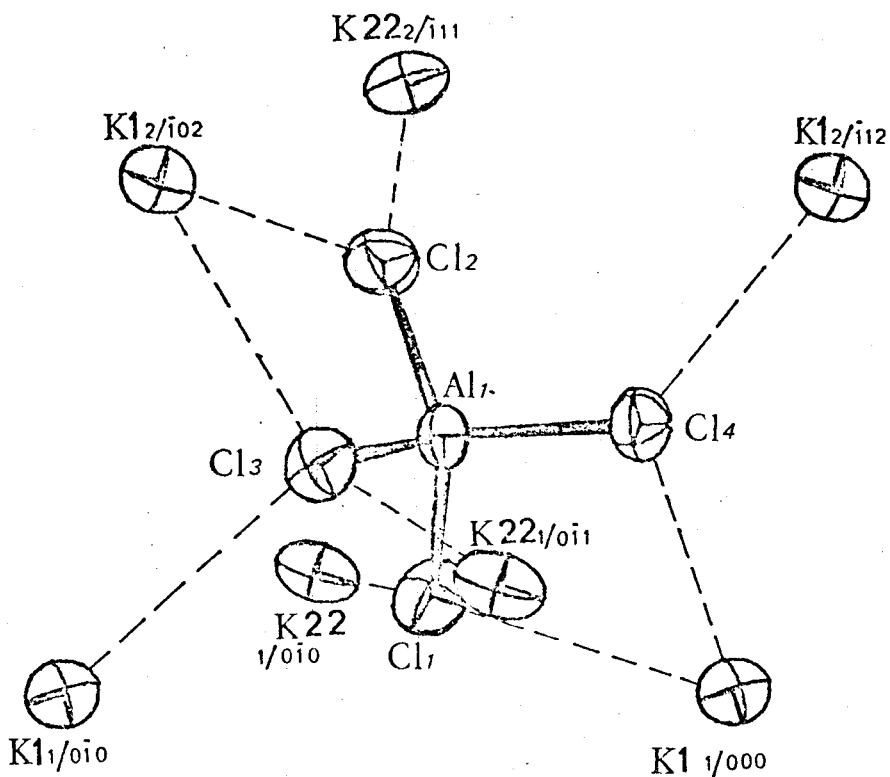


FIGURE 11. B3.3 : Environnement anionique (motif Al(1)) dans $KAlCl_4$



4) Description de la structure

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le tableau II.B3-7, les coefficients d'agitation thermique anisotrope dans le tableau II.B3.8, les distances et les angles intra anioniques dans le tableau II.B3.9 et les distances interioniques dans le tableau II.B3.10. La disposition des ions dans la maille est représentée sur la figure II.B3.1, l'environnement du cation K^+ (2) sur la figure II.B3.2 et celui de l'anion $Al(1)$ sur la figure II.B3.3.

TABLEAU II.B3.7 : Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) de $KAlCl_4$

	x/a	y/b	z/c
Al(1)	66476*	00684(49)	99364(37)
Cl(1)	82627(50)	02627(59)	79775(49)
Cl(2)	49136(40)	-05529(37)	82005(31)
Cl(3)	69143(44)	-21208(41)	107820(36)
Cl(4)	65197(46)	26563(44)	105837(45)
Al(2)	55648(15)	49178(51)	56406(38)
Cl(5)	39284(52)	46968(52)	69956(48)
Cl(6)	72303(42)	54093(50)	68917(39)
Cl(7)	53210(43)	71491(42)	42553(35)
Cl(8)	57180(46)	23409(40)	44228(44)
K^+ (1)	91778(46)	44414(43)	94521(48)
K^+ (2)	30495(45)	05277(50)	55656(49)

* coordonnée arbitraire fixant l'origine.

TABLEAU II.B3.8: Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) de $KAlCl_4$

	B_{eq}	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Al(1)	2,94	881(32)	1192(57)	737(42)	- 12(40)	55(29)	135(41)
C1(1)	5,25	1223(33)	2821(83)	1320(48)	-516(48)	591(36)	-102(52)
C1(2)	4,56	910(23)	2423(52)	1357(29)	74(29)	-210(22)	- 15(36)
C1(3)	4,28	1085(32)	1795(62)	1342(40)	- 94(40)	-227(29)	809(47)
C1(4)	4,70	1090(30)	1822(74)	1582(41)	-108(41)	252(34)	-373(53)
Al(2)	2,81	572(26)	1453(60)	866(37)	49(37)	25(26)	250(42)
C1(5)	4,85	1257(33)	2151(64)	1328(43)	-169(43)	625(35)	- 24(45)
C1(6)	6,51	1212(30)	3783(84)	1845(40)	523(40)	-858(30)	-233(53)
C1(7)	4,27	994(30)	1998(64)	1320(37)	- 13(31)	47(27)	735(46)
C1(8)	4,63	1195(35)	1553(64)	1549(41)	108(41)	191(35)	-381(48)
K^+ (1)	5,07	916(31)	2413(71)	1809(37)	- 98(31)	- 96(33)	53(55)
K^+ (2)	5,40	835(28)	3265(92)	1700(40)	-298(40)	-181(32)	188(61)

TABLEAU II.B3.9: Distances (en Å) et angles (en degrés) intraioniques de $KAlCl_4$

Al(1) - C1(1) 2,119(5)	C1(1) - C1(2) 3,567(7)	C1(1)- Al(1)-C1(2) 113,9(2)
C1(2) 2,136(4)	C1(1) - C1(3) 3,489(6)	C1(1)- Al(1)-C1(3) 110,0(2)
C1(3) 2,139(5)	C1(1) - C1(4) 3,418(6)	C1(1)- Al(1)-C1(4) 106,7(2)
C1(4) 2,140(5)	C1(2) - C1(3) 3,419(5)	C1(2)- Al(1)-C1(3) 106,2(2)
	C1(2) - C1(4) 3,533(5)	C1(2)- Al(1)-C1(4) 111,4(2)
	C1(3) - C1(4) 3,471(4)	C1(3)- Al(1)-C1(4) 108,4(2)
Al(2) - C1(5) 2,137(6)	C1(5) - C1(6) 3,500(7)	C1(5)- Al(2)-C1(6) 110,8(2)
C1(6) 2,115(5)	C1(5) - C1(7) 3,489(6)	C1(5)- Al(2)-C1(7) 110,0(2)
C1(7) 2,123(5)	C1(5) - C1(8) 3,411(6)	C1(5)- Al(2)-C1(8) 106,5(2)
C1(8) 2,122(5)	C1(6) - C1(7) 3,446(5)	C1(6)- Al(2)-C1(7) 108,8(2)
	C1(6) - C1(8) 3,474(5)	C1(6)- Al(2)-C1(8) 110,1(2)
	C1(7) - C1(8) 3,490(4)	C1(7)- Al(2)-C1(8) 110,6(2)



TABLEAU II.B3.10(a) : Environnements des cations K^+

$K^+(1) \dots Cl(4)$	2/012	3,222(6)	$K^+(2)$	2/011 ...	$Cl(8)$	1/010	3,197(6)
$Cl(6)$	1/000	3,235(6)			$Cl(2)$	2/011	3,255(6)
$Cl(4)$	1/000	3,264(6)			$Cl(8)$	2/011	3,285(6)
$Cl(3)$	2/002	3,319(6)			$Cl(1)$	1/010	3,311(6)
$Cl(5)$	2/012	3,329(6)			$Cl(7)$	1/000	3,311(6)
$Cl(1)$	1/000	3,370(6)			$Cl(5)$	2/011	3,338(6)
$Cl(3)$	1/010	3,594(6)			$Cl(7)$	2/021	3,566(6)
$Cl(2)$	2/002	3,714(5)			$Cl(3)$	1/01 $\bar{1}$	3,712(6)
$Cl(7)$	2/011	3,760(6)			$Cl(6)$	1/000	3,894(5)

Plus courte distance $K^+ \dots Al = 4,108 \text{ \AA}$

Code des positions équivalentes : 1 : x, y, z ; 2 : $1/2 + x, \bar{y}, \bar{z}$

$K(1)$ est en position 1

Pour faciliter la comparaison avec les autres sels, $K^+(2)$ est en position 2/011. Pour simplifier l'écriture dans les autres tableaux, cette position est écrite $K^+(22)$ par la suite.

TABLEAU II.B3.10(b) : Environnement de l'anion $Al(1)Cl_4^-$ dans $KAlCl_4$

$Cl(1)$	{	$K^+(1)$	1/000	3,370	$Cl(3)$	{	$K^+(22)$	1/0 $\bar{1}$ 1	3,712
		$K^+(22)$	1/0 $\bar{1}$ 0	3,311			$K^+(1)$	1/0 $\bar{1}$ 0	3,594
$Cl(2)$	{	$K^+(1)$	2/ $\bar{1}$ 02	3,714			$K^+(1)$	2/ $\bar{1}$ 02	3,319
		$K^+(22)$	2/ $\bar{1}$ 11	3,255					$K^+(1)$
					$Cl(4)$	{	$K^+(1)$	2/ $\bar{1}$ 12	3,222

TABLEAU II.B3.10(c) : Environnement de l'anion $Al(2)Cl_4^-$

Cl(5)	{	$K^+(22)$	$2/\sqrt{111}$	3,338	Cl(7)	{	$K^+(22)$	1/000	3,311
		$K^+(1)$	$2/\sqrt{112}$	3,329			$K^+(1)$	$2/\sqrt{111}$	3,760
							$K^+(22)$	$2/\sqrt{121}$	3,566
Cl(6)	{	$K^+(1)$	1/000	3,235	Cl(8)	{	$K^+(22)$	$1/0\bar{1}0$	3,197
		$K^+(22)$	1/000	3,896			$K^+(22)$	$2/\sqrt{111}$	3,285

Chaque tétraédre $AlCl_4^-$ est légèrement déformé en distances et en angles. La figure de coordination des cations K^+ est difficile à définir : chaque K^+ est entouré de 6 Cl situés à des distances comprises entre 3,20 et 3,40 Å. Mais on trouve également un autre atome de chlore à environ 3,60 Å et deux autres à moins de 3,90 Å (tableau II.B3.10) (l'atome d'Al le plus proche se trouve à 4,108 Å de K^+). La plus courte distance $K^+ - Cl$ (3,197 Å) est légèrement supérieure à celle observée dans KCl (3,139 Å)¹¹⁶.

Il est à remarquer que l'arrangement des deux motifs dans l'unité asymétrique est tel que la somme des coordonnées de deux atomes correspondants est pratiquement constante :

$$x_{K^+(1)} + x_{K^+(2)} = x_{Al(1)} + x_{Al(2)} = x_{Cl(1)} + x_{Cl(5)} = \text{etc...} = C_1$$

$$y_{K^+(1)} + y_{K^+(2)} = \text{-----} = C_2$$

$$z_{K^+(1)} + z_{K^+(2)} = \text{-----} = C_3$$

avec $\langle C_1 \rangle = 1,22079$ (0,00640)

$\langle C_2 \rangle = 0,49361$ (0,01097)

$\langle C_3 \rangle = 1,50173$ (0,00749)

< > signifie valeur moyenne et les nombres entre parenthèses indiquent les écarts maximum par rapport aux valeurs moyennes. Nous constatons ainsi que cette structure est proche d'une structure centrosymétrique $P2_1/m$ dans laquelle les coordonnées x', y', z' du motif unique $KAlCl_4$ seraient déduites de celles x, y, z du premier motif de la structure $P2_1$ (atomes $K^+(1), Al(1) \dots$) au moyen de la transformation :

$$x' = x - 0,11040$$

$$y' = y + 0,25169$$

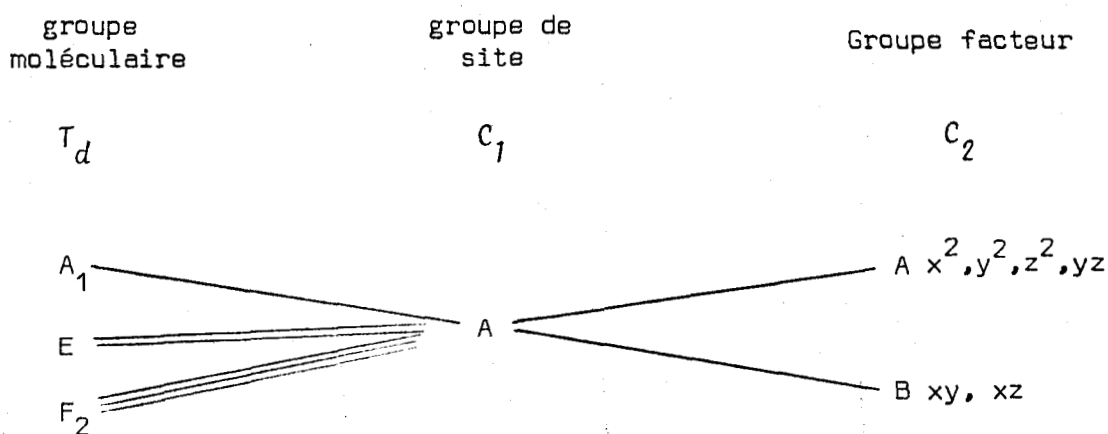
$$z' = z - 0,25086$$

Néanmoins si nous appliquons cette transformation et que nous attribuons à chaque atome le coefficient de température isotrope équivalent de l'atome correspondant dans le groupe $P2_1$ (calculé à partir des β_{ij}), nous obtenons une valeur de l'indice $R = 0,33$ et les paramètres ne s'affinent pas.

II - ETUDE RAMAN

Le cristal utilisé pour cette étude avait la forme d'un bâtonnet d'environ $10 \times 3 \times 3$ mm, l'axe d'allongement étant l'axe \vec{b} et les faces du cristal du type (100) (010) et (001) (avec l'axe 2_1 suivant \vec{a}). Le groupe spatial $P2_1$ en notation d'HERMANN -MAUGUIN correspond à C_2^2 en notation de SCHOENFLIES. Les corrélations groupe moléculaire - groupe de site - groupe facteur s'écrivent (tableau II.B3 -11).

- TABLEAU II. B3. 11 -



D'après ces corrélations et l'expression du tenseur de polarisabilité, les spectres obtenus sur monocristal en utilisant la convention de PORTO devraient être identiques deux à deux. Les enregistrements obtenus (fig. II.B3.4) montrent à l'évidence qu'il n'en est pas ainsi et donc que le cristal de $KAlCl_4$ ne se comporte pas de cette manière.

1) Détermination de la symétrie apparente du cristal

Nous avons alors "pris le problème à l'envers" et cherché le ou les groupes facteurs compatibles avec les résultats expérimentaux. Les 4 spectres de la fi-

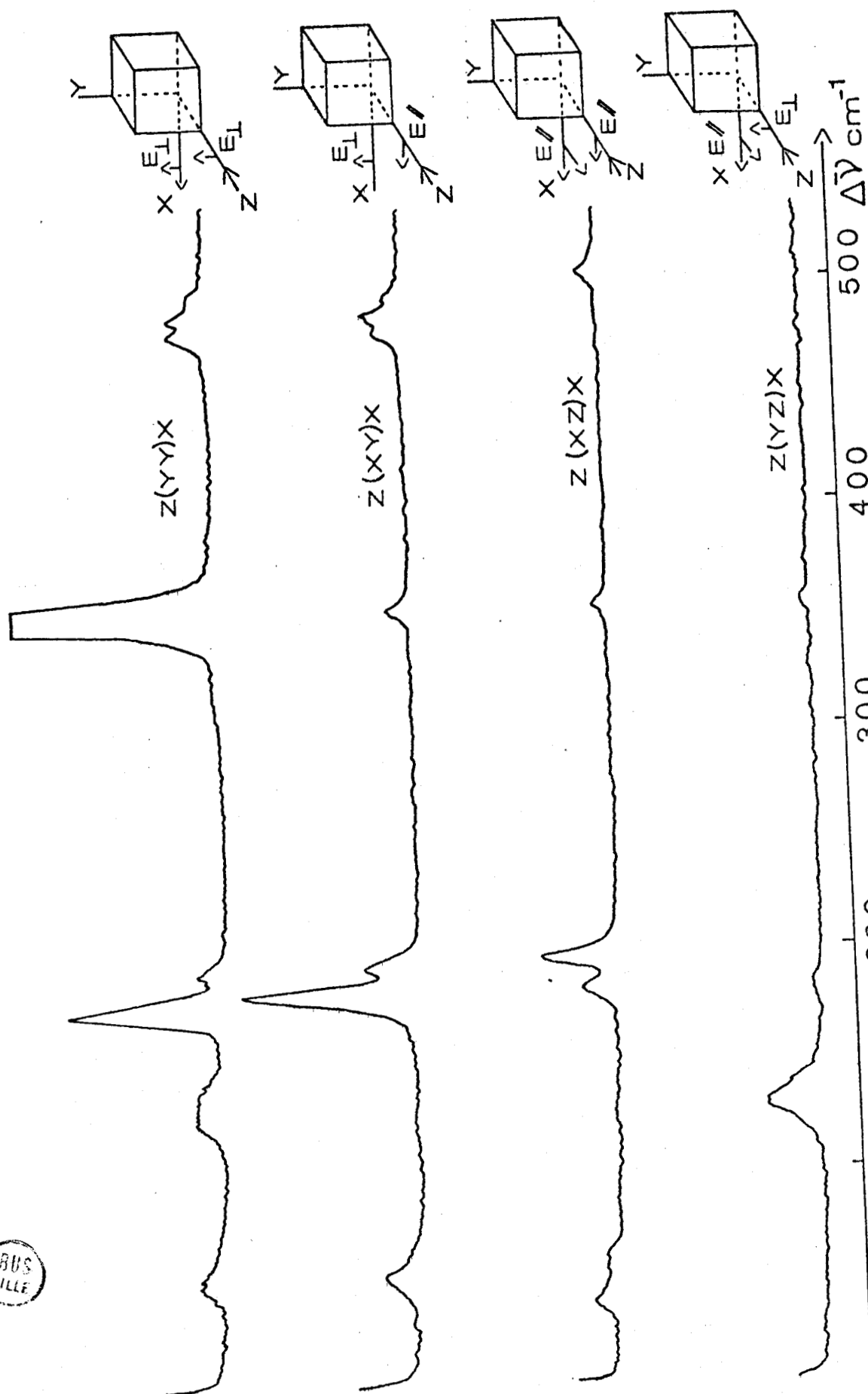


FIGURE II.B3.4 : Spectres RAMAN d'un monocristal orienté de $KAlCl_4$ à 298K

(largeur spectrale de la fente : 2 cm^{-1} ; vitesse de balayage : $25\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$; atténuation : 100 mV)

gure II. B3. 4 étant différents, nous pouvons en effet penser qu'il existe au moins 4 modes normaux de vibration distincts. Les groupes facteurs se limitent dès lors à D_{2h} , D_2 et C_{2v} tous relatifs à un système orthorhombique.

Dans l'hypothèse du groupe D_{2h} le seul site possible pour l'anion $AlCl_4^-$ d'après la multiplicité de la maille (4) est C_2 (structure type NH_4 , Rb et Cs $AlCl_4$). Les corrélations indiquent alors (tableau II. B1-9) que l'on doit s'attendre au maximum à 2 composantes d'espèce B_{1g} pour la bande relative à la fréquence $\nu_3(F_2)$ et à une de même espèce pour la vibration $\nu_2(E)$. Or nous en observons trois pour la ν_3 et aucune pour la ν_2 dans l'orientation $z(xy)x$ qui garde intactes les intensités des modes de cette espèce. L'hypothèse du groupe D_{2h} est donc à rejeter.

Avec le groupe facteur C_{2v} l'aluminium étant dans un site C_1 , les corrélations indiquent que l'on doit s'attendre à 4 composantes de type A_1 , A_2 , B_1 , B_2 pour la $\nu_1(A_1)$, 8 pour la ν_2 et 12 pour ν_3 et ν_4 . Ceci également ne correspond pas à l'observation.



Reste donc l'hypothèse du groupe facteur D_2 . Si nous revenons alors aux intensités de diffraction X, nous remarquons que les taches correspondant aux réflexions $0\ k\ 0$ et $0\ 0\ l$ n'existent avec une intensité notable que pour des valeurs paires des indices k et l . Lorsque k et l sont impairs toutes les réflexions sont très faibles. (tableau II.B3.12).

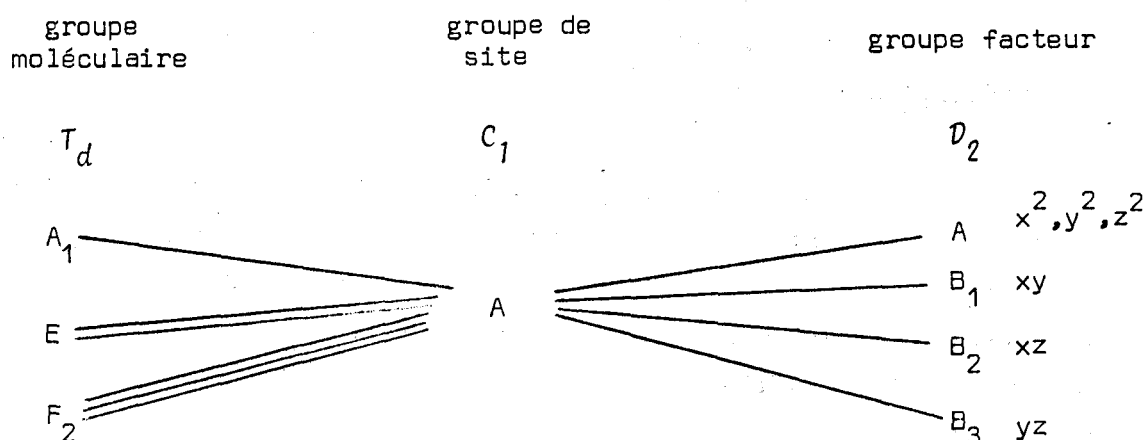
- TABLEAU II. B3. 12 : Intensités des réflexions du type $0\ k\ 0$ et $0\ 0\ l$

h	k	l	I	$\sigma(I)$	h	k	l	I	$\sigma(I)$	h	k	l	I	$\sigma(I)$
0	10	0	25	62	0	2	0	108882	4360	0	0	7	0	41
0	9	0	9	57	0	1	0	13	16	0	0	8	93160	3824
0	8	0	357	62	0	0	1	47	23	0	0	9	0	46
0	7	0	41	45	0	0	2	92886	3719	0	0	10	357	57
0	6	0	587	56	0	0	3	25	49	0	0	11	0	51
0	5	0	30	37	0	0	4	873	55	0	0	12	18	65
0	4	0	226680	9085	0	0	5	23	26	0	0	13	0	62
0	3	0	233	34	0	0	6	33795	1373					

Ceci est caractéristique de l'existence d'axes hélicoïdaux d'ordre 2 (axes Z_1) suivant les directions (010) et (001). L'angle α de la maille monoclinique s'écartant peu de l'angle droit, on peut donc dire que la symétrie apparente du cristal $KAlCl_4$ pour la diffusion RAMAN correspond à celle d'un système orthorhombique de groupe spatial $P2_12_12_1$ (D_2^4). Remarquons d'ailleurs que ce groupe est celui de $NaAlCl_4$ ³³. Nous reviendrons sur ce sujet dans le chapitre III consacré à la comparaison des structures.

Avec cette symétrie le dénombrement des modes normaux de vibration est effectué à partir des corrélations du tableau II. B3. 13.

- TABLEAU II. B3. 13 -



2) Etude des modes internes de vibration.

A 298K le spectre de diffusion RAMAN d'un échantillon polycristallin présente les 4 bandes caractéristiques de l'ion $AlCl_4^-$. Elles se situent entre 465 et 515 cm^{-1} pour celle relative à la fréquence ν_3 d'espèce F_2 , à 354 cm^{-1} pour la ν_1 d'espèce A_1 , entre 160 et 215 cm^{-1} pour la ν_4 d'espèce F_2 et entre 95 et 160 cm^{-1} pour la ν_2 d'espèce E. A titre de comparaison, rappelons les valeurs de ces fréquences dans le sel fondu : 487, 350, 182 et 122 cm^{-1} respectivement d'après ØYE et coll⁴¹.

La figure II. B3. 5 reproduit le spectre bien résolu obtenu à température de l'azote liquide. Les attributions ont été rendues possibles par mesure des taux de dépolarisation des raies à partir des spectres sur monocristal orienté

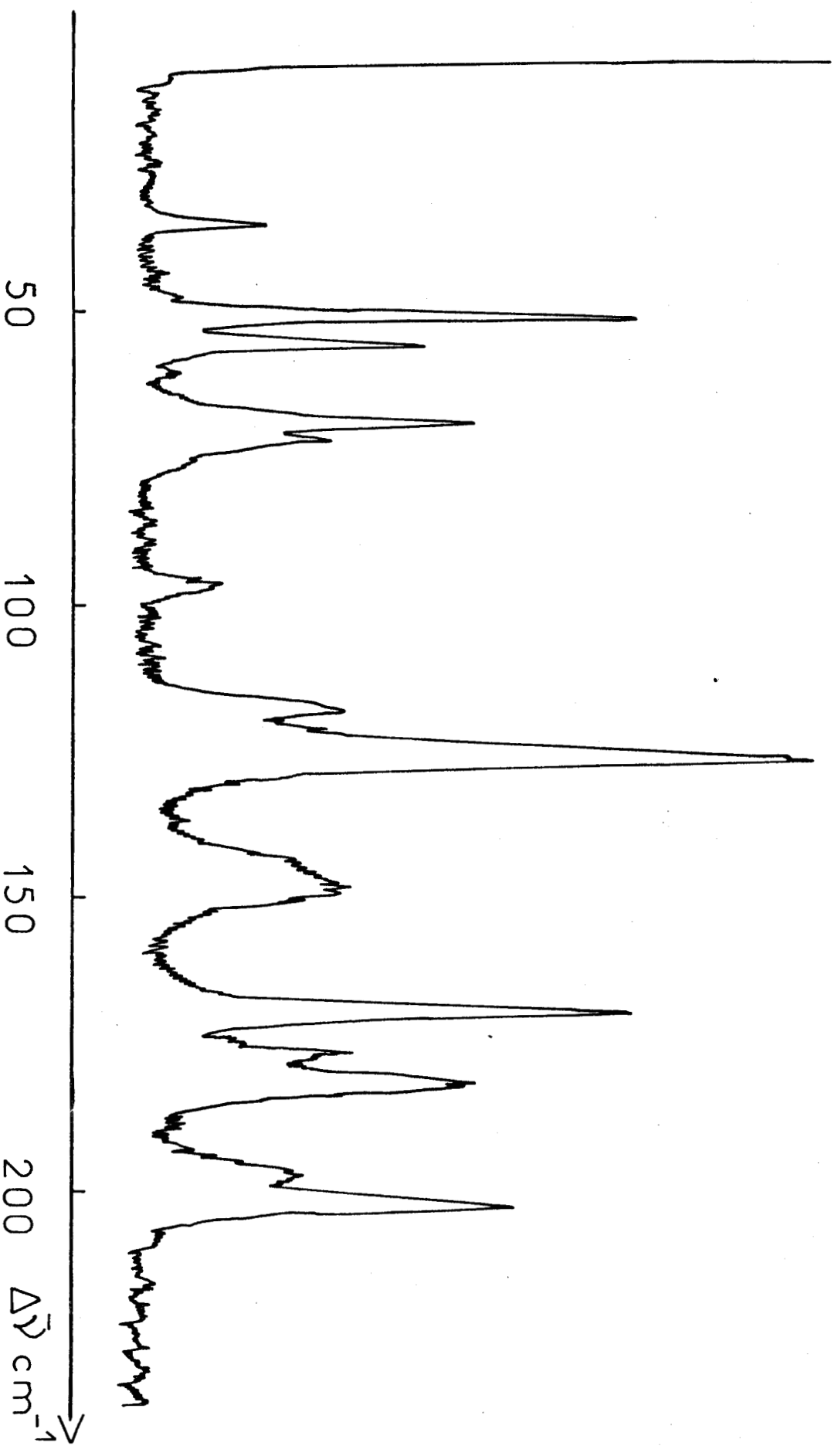


FIGURE 11. B3.5(a) : Spectre RAMAN d'un échantillon polycristallin de $KAlCl_4$ à 80K : domaine des basses fréquences
(largeur spectrale de la fente : 1 cm^{-1} ; vitesse de balayage : $10\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$; atténuation : 20 mV)

BUS
LILLE

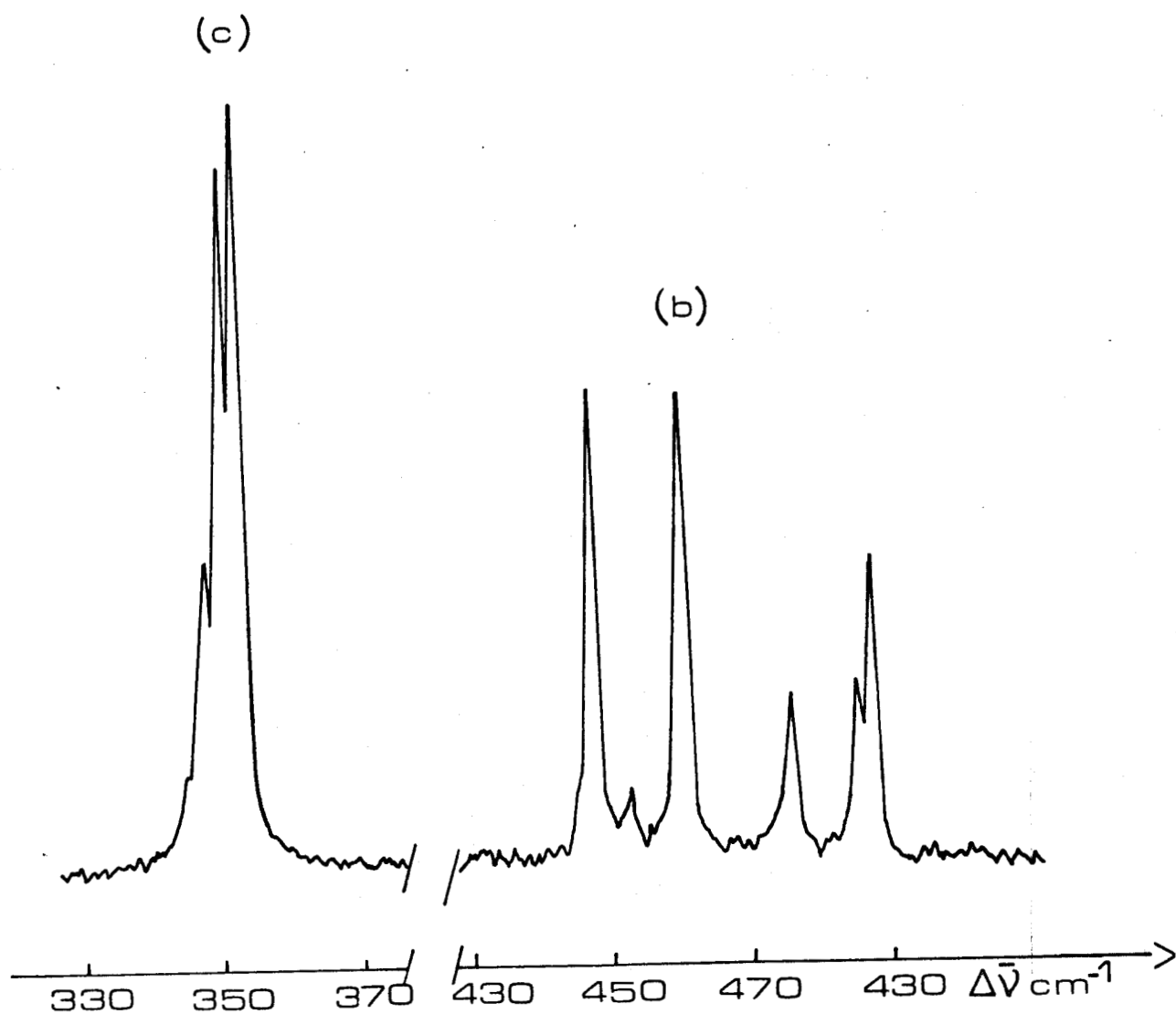


FIGURE II.B3.5 (b et c) : Spectre RAMAN d'un échantillon polycristallin de $KAlCl_4$ à 80 K. (b) : domaine de la bande ν_3 ; (c) : domaine de la bande ν_1 (largeur spectrale de la fente : 1cm^{-1} pour (b), $0,7\text{cm}^{-1}$ pour (c) ; vitesse de balayage : $10\text{cm}^{-1}/\text{mn}$; atténuation : 20 mV)



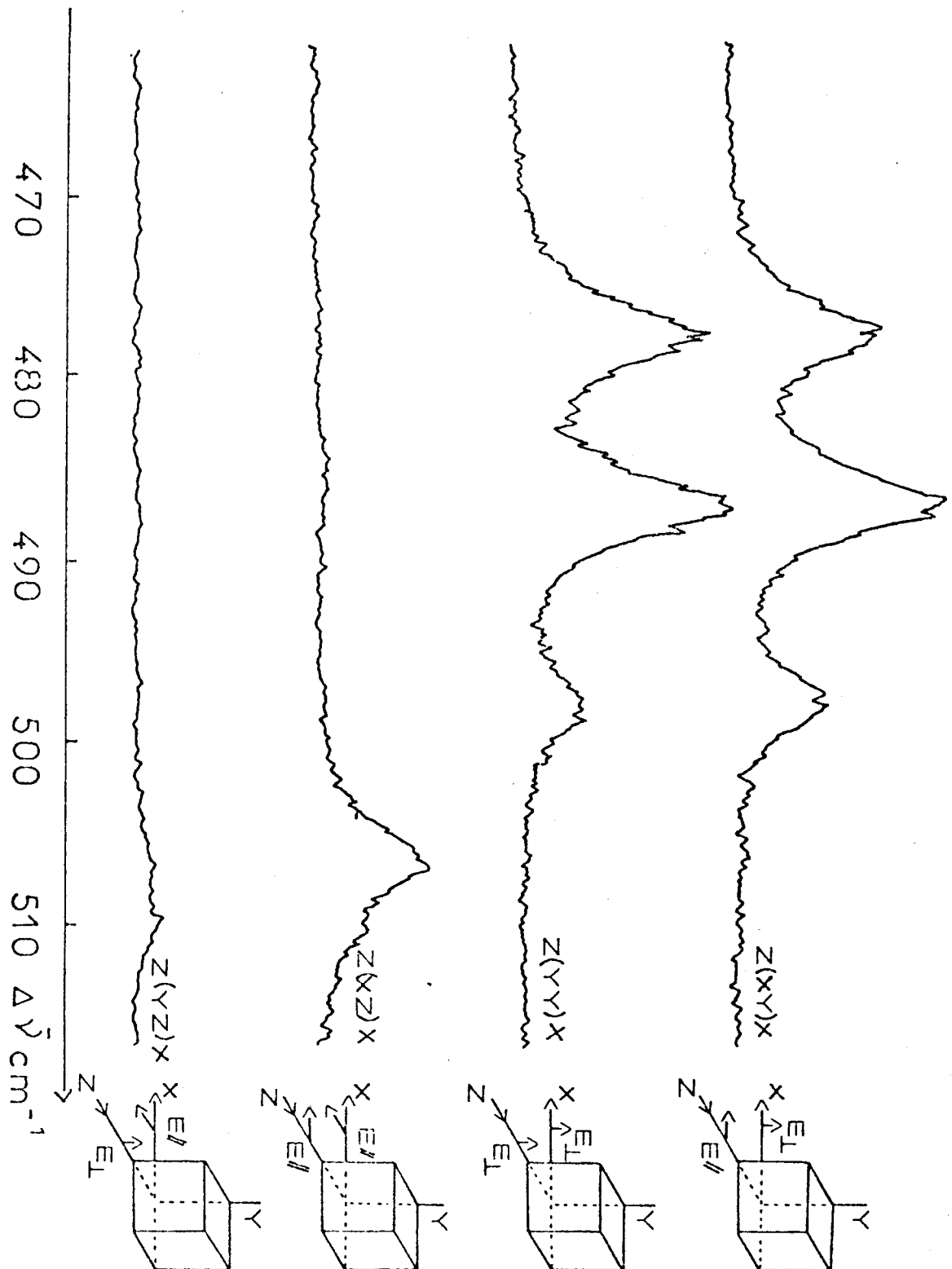
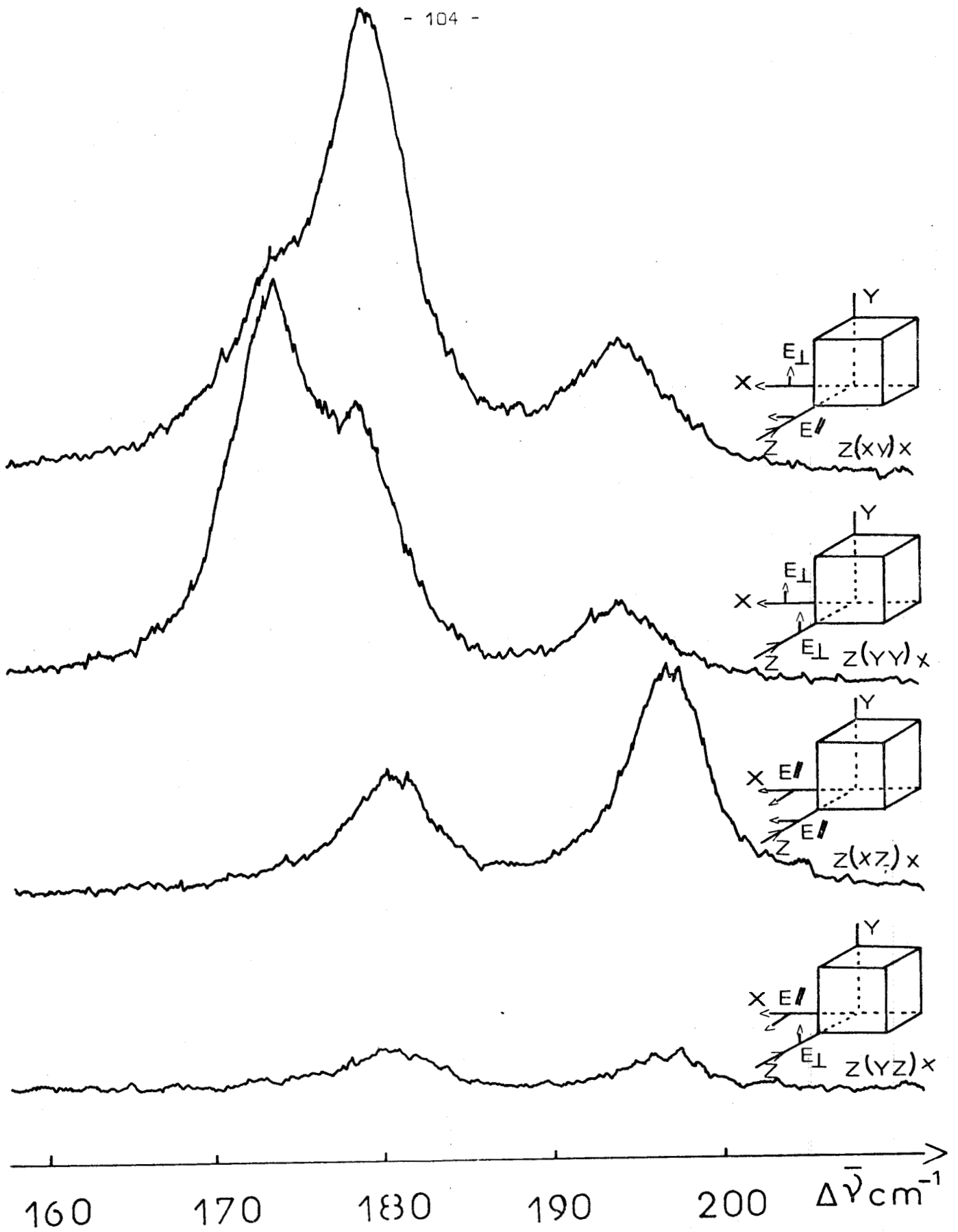



FIGURE 11. B3. 6 (a) : Spectres RAMAN d'un monocristal orienté de $KAlO_2$ à 220 K : domaine de la bande ν_3
 (largeur spectrale de la fente : 1 cm^{-1} ; vitesse de balayage : $5\text{ cm}^{-1}/\text{min}$; atténuation : 20mV)

BIS LILLE



 FIGURE II.B3.6(b): Spectres RAMAN d'un monocristal orienté de KAlCl_4 à 220K :
domaine de la bande ν_4
(largeur spectrale de la fente : 1 cm^{-1} ; vitesse de balayage : $5\text{ cm}^{-1}/\text{mn}$;
atténuation : 20 mV)

à 220K. Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser ces mesures à des températures inférieures, le cristal s'étant toujours détérioré malgré les précautions expérimentales.

A 80K dans le domaine spectral de la bande ν_1 , l'effet de site se traduit par l'éclatement en une raie fine à 170 cm^{-1} et deux doublets à $177-182$ et $197-202 \text{ cm}^{-1}$. Ces doublets manifestent l'effet de couplage intermoléculaire.

Dès 298 K, la bande spectrale large et peu intense correspondant à la fréquence ν_3 d'espèce F_2 possède 4 maxima à $478, 487, 496$ et 505 cm^{-1} . Les spectres du monocristal orienté, visibles sur la figure II. B3.6(a), montrent que les 3 premiers sont relatifs aux espèces non discernables A et B_1 et le dernier aux espèces B_2 et B_3 . Nous pouvons identifier de la même manière les différentes composantes de la bande $\nu_4(F_2)$ à l'aide des spectres de la figure II. B3.6(b).

La bande relative à la fréquence ν_{21} d'espèce E est large et non résolue à 298K. Elle présente un maximum à 126 cm^{-1} et un épaulement à 133 cm^{-1} . L'évolution du profil de cette bande lors du refroidissement permet de déceler la superposition d'un mode externe de libration avec les modes internes.

A 80K, par effet de site nous observons un éclatement en deux bandes dont seule celle située vers les basses fréquences présente deux composantes distinctes par effet de couplage. La seconde n'est pas résolue à cause du mode externe qui a glissé de 133 à 148 cm^{-1} entre 298K et 80K.

Enfin, dans le domaine de la bande ν_1 , nous voyons à 80K un quadruplet (fig. II. B3.5). Nous pensions initialement que ces 4 composantes à $352, 349, 347$ et 345 cm^{-1} traduisaient l'effet du couplage intermoléculaire. Mais la mesure du taux de dépolarisation suivant les différentes combinaisons à 220 K montre que dans ce cas les maxima se situent rigoureusement à la même valeur de fréquence. Ceci est donc incompatible avec l'attribution des raies du quadruplet aux modes A, B_1 , B_2 et B_3 . Nous interprétons ce phénomène comme étant la visualisation de l'effet isotopique du chlore déjà rencontré précédemment mais beaucoup plus net que dans le cas de Rb et CsAlCl_4 . Une mesure précise des valeurs des fréquences donne : $351,7 - 349,3 - 346,9$ et $344,5 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à un écart de $2,4 \text{ cm}^{-1}$ dans tous les cas, en bon accord avec la théorie¹¹⁷. Néanmoins l'intensité relative de crête de la raie à $351,7 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Al}^{35}\text{Cl}_4^-$) apparaît anormalement élevée si l'on se réfère aux rapports d'intensités attendus pour l'anion isolé. L'abondance isotopique naturelle étant de l'ordre de 75 % de ^{35}Cl pour 25% de

^{37}Cl , nous devrions en effet obtenir les proportions suivantes :

$$[\text{Al}^{35}\text{Cl}_4]^- = 31,6\%$$

$$[\text{Al}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}]^- = 42,2\%$$

$$[\text{Al}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2]^- = 21,1\%$$

$$[\text{Al}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3]^- = 4,7\%$$

$$[\text{Al}^{37}\text{Cl}_4]^- = 0,4\%$$

De telles anomalies d'intensités relatives sont assez fréquentes et ont été signalées par exemple pour des composés moléculaires tétraédriques tels que SiCl_4 (GRIFFITH et PAO¹¹⁷ (1967)) ; TiCl_4 (GRIFFITH¹¹⁸ (1968)) ; CH_3Cl (KROTO et TEIXEIRA-DIAS¹¹⁹ (1970)) ; CFCl_3 (KROTO et TEIXEIRA-DIAS¹¹⁹, SHURVELL¹²⁰ (1973)) ; CCl_3CN (CLASE et KROTO¹²¹) (1968)) ; et POCl_3 (OLIE et STUFKENS¹²² (1976)).

Elles sont expliquées dans tous les cas par des interactions intermoléculaires qui font que les atomes de chlore n'ont pas le même environnement et ne sont donc plus équivalents. Ces interactions affectent les constantes de forces MCl , M étant l'élément central de l'édifice tétraédrique, et entraînent des glissements de fréquences ν_s (M-Cl) pour certaines conformations isotopiques d'où les modifications d'intensités observées¹²².

Dans notre cas nous pouvons noter la dissymétrie de l'environnement des atomes de chlore, l'atome Cl(3) dans le motif Al(1) étant sous l'influence de 3 cations K^+ au lieu de 2 pour les autres Cl (tableau II. B3. 10(b) et (c)). Il en est de même pour l'atome Cl(7) dans le second motif Al(2). Cette dissymétrie ne nous semble pas *a priori* différente de celle relative au Cl(2) dans les structures de type Pnma (NH_4 , Cs et RbAlCl_4) mais dans ces sels l'effet isotopique est beaucoup moins net (Rb et Cs) ou absent (NH_4) ce qui interdit toute comparaison valable des intensités des composantes. Il faut noter également que les données structurales de KAlCl_4 ont été obtenues à 298K, température où l'effet isotopique n'est pas observable car il ne se manifeste que vers 80K. Bien qu'au cours du refroidissement de 290 à 80K les spectres de diffusion RAMAN de KAlCl_4 ne semblent présenter aucune discontinuité susceptible de traduire une variation polymorphique et qu'il est donc raisonnable de supposer que l'environnement anionique n'est pas modifié, une étude de la structure du composé à 80K serait très utile,

TABLEAU II. B3.14 : Valeurs des fréquences et attributions des vibrations de $KAlCl_4$

Fondu (réf.41)	298K	80K	attributions
	505	513 } 511 } B_2, B_3	$\nu_3(F_2)$
487	496	501 } A, B_1	
	487	485 }	
	478	478 }	
		472 }	
		352 } $A Al^{35} Cl_4$	
350	354	349 } $A Al^{35} Cl_3^{37} Cl$	
		347 } $A Al^{35} Cl_2^{37} Cl_2$	
		345 } $A Al^{35} Cl^{37} Cl_3$	
	192	202 } A, B_1, B_2, B_3	$\nu_4(F_2)$
	181	197 }	
182		182 }	
		177 } A, B_1	
		170 }	
122	133	148 } A, B	$\nu_2(E)$
	126	144 }	
		128 }	
		125 }	
	133 ?	~ 148 L	
		97 T	
	66	72 L	
		69 T	
	55	61 ? T	
		55 L	
	40	51 T	
	25	35 T	



Au moment de la rédaction de ce mémoire, le diffractomètre n'étant pas équipé du dispositif de refroidissement nécessaire, nous n'avons pu réaliser cette étude. Nous nous proposons de la faire dès que possible et de reprendre alors cette question de l'effet isotopique.

3) Etude des modes externes de vibration.

Les modes de réseau actifs en diffusion RAMAN doivent être

- pour les modes de libration $3A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3$
- pour les modes de translation $6A + 6B_1 + 6B_2 + 6B_3$

auxquels nous devons retrancher les 3 modes acoustiques inactifs de types $B_1 + B_2 + B_3$.

Nous avons déjà signalé la présence d'un mode de libration vers 148 cm^{-1} (à 80K) dans le domaine de fréquence de la vibration $\nu_2(E)$. D'autres modes externes sont également visibles à 35, 51, 61 (?), 69, 72 et 97 cm^{-1} (à 80K). Les glissements vers les hautes fréquences de certaines raies au cours du refroidissement permettent de les attribuer à des modes de libration.

Toutes les valeurs des fréquences des raies observées à 298K et 80K ainsi que les attributions proposées sont regroupées dans le tableau II. B3.14.

L'étude RAMAN de KAlCl_4 a été publiée dans "Canadian Journal of Spectroscopy"¹²³ et la structure X dans "Acta crystallographica"¹²⁴.

B - 4 - TETRACHLOROALUMINATE DE SODIUM

I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le cristal utilisé avait la forme d'un parallélépipède rectangle de dimensions approximatives $0,25 \times 0,25 \times 0,30 \text{ mm}$. Les paramètres de la maille déterminés au diffractomètre automatique sont :

$$a = 10,322(3) \quad b = 9,886(3) \quad \text{et } c = 6,167(2) \text{ \AA}$$

Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par SCHEINERT et WEISS³⁶ dans le réaffinement de cette structure précédemment décrite par BAENZIGER³³.

Les caractéristiques de l'enregistrement des intensités étaient :

- . balayage ω -2 θ : vitesse en ω : $0,0205^\circ \text{ s}^{-1}$
 largeur en ω : $(1,5 + \tan \theta)^\circ$
- . intervalle angulaire d'enregistrement : $6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, octant h k l
- . mode d'enregistrement : mode 1
- . taches de référence : $2\bar{1}0$, 111 , $2\bar{1}2$ contrôlées toutes les 2 heures.

Parmi les 1334 réflexions indépendantes enregistrées, 1240 telles que $I > 2\sigma(I)$ ont été conservées.

Après correction des effets de LORENTZ et de polarisation, mais pas de l'absorption ($\mu = 19 \text{ cm}^{-1}$), 4 cycles d'affinement en partant des paramètres de BAENZIGER³³, avec un poids unitaire pour toutes les réflexions, réduisent la valeur de l'indice R à 0,036 en utilisant des coefficients d'agitation thermique anisotrope. 2 cycles supplémentaires avec le schéma de pondération : $w = 1/\sigma^2$ (F) conduisent aux valeurs finales R = 0,025 et $R_w = 0,039$.

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le tableau II. B4.1, les coefficients d'agitation thermique anisotrope dans le tableau II. B4.2, les distances et les angles intraioniques dans le tableau II. B4.3 et les distances interioniques dans le tableau II. B4.4. L'arrangement spatial des ions est représenté sur la figure II. B4.1.

- TABLEAU II. B4.1 : Coordonnées atomiques de NaAlCl_4 -

	x	y	z		x	y	z
Al	0,03774(6)	0,48571(6)	0,20707(9)	Cl(3)	-0,15367(5)	0,47743(6)	0,07458(9)
	0,0380(7)	0,4857(7)	0,2063(9)		-0,1531(6)	0,4772(5)	0,0747(8)
	0,039(30)	0,485(30)	0,204(40)		-0,152(10)	0,476(10)	0,077(20)
Cl(1)	0,03214(6)	0,49126(6)	0,55281(8)	Cl(4)	0,12274(5)	0,66497(5)	0,07337(9)
	0,0320(7)	0,4919(6)	0,5522(8)		0,1227(7)	0,6650(4)	0,0732(9)
	0,031(20)	0,490(<10)	0,552(<10)		0,121(20)	0,664(20)	0,077(10)
Cl(2)	0,14848(5)	0,31450(5)	0,10957(9)	Na ⁺	0,12534(15)	0,21353(12)	0,68878(23)
	0,1481(7)	0,3153(4)	0,1096(9)		0,1251(17)	0,2116(11)	0,6885(20)
	0,148	0,316(20)	0,105(10)		0,128(10)	0,207(10)	0,677(40)

Pour chaque atome nous donnons successivement nos valeurs, celle de SCHEINERT et WEISS³⁶ et celles de BAENZIGER³³ à titre de comparaison.

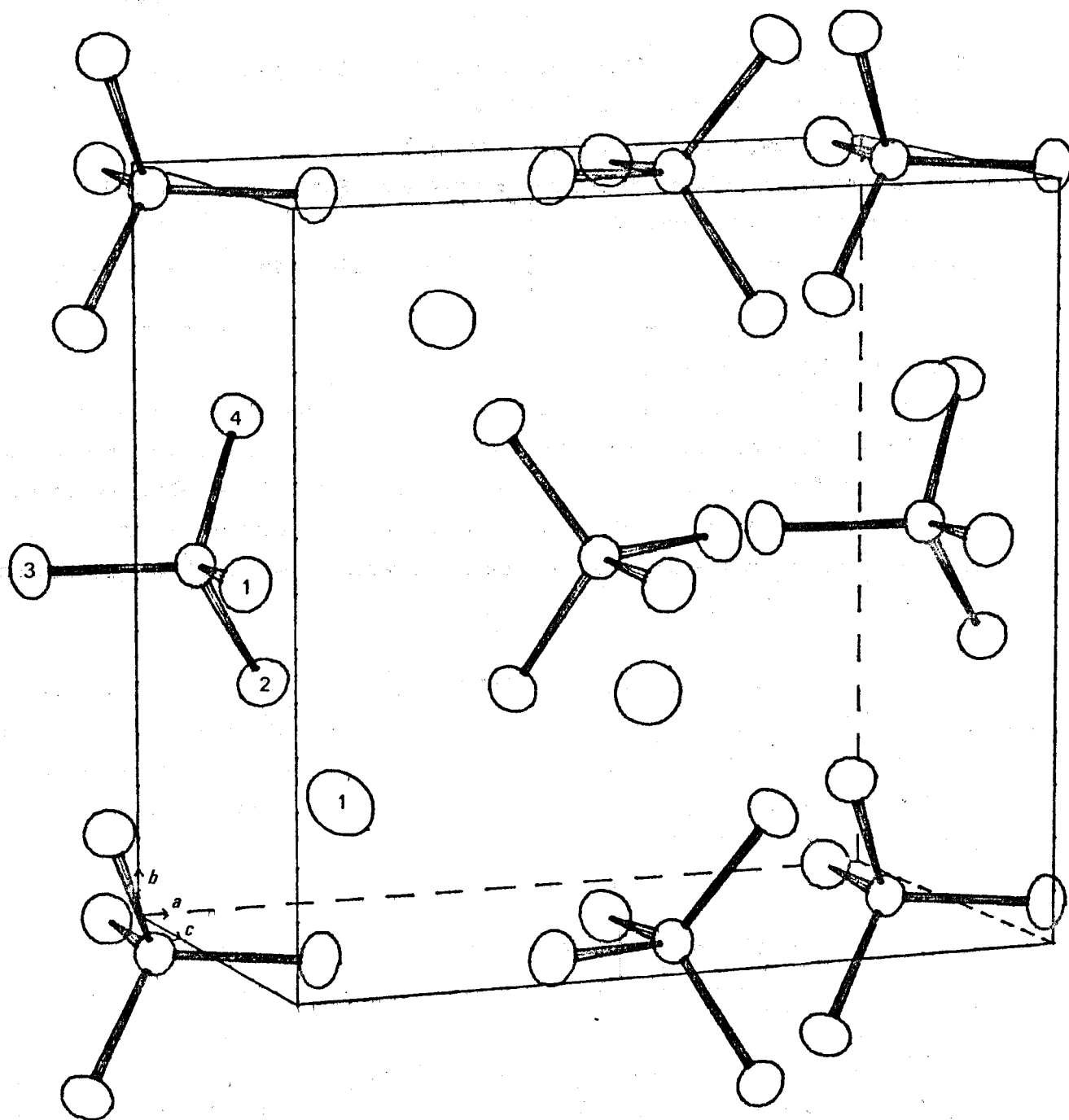


FIGURE II.B4.1 : Vue tridimensionnelle de la structure de NaAlCl_4



- TABLEAU II. B4.2 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope
(nos valeurs $\times 10^5$ et celles de SCHEINERT et WEISS $\times 10^4$)

	B_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Al	2,26	549(4)	654(5)	1233(13)	0(4)	- 5(6)	- 46(7)
		28(3)	42(6)	67(13)	0(4)	3(5)	- 16(8)
Cl(1)	3,14	904(5)	972(5)	1169(10)	-88(4)	- 51(5)	- 99(6)
		63(3)	62(5)	82(11)	9(4)	- 10(5)	- 11(8)
Cl(2)	3,26	809(4)	756(4)	2219(13)	154(4)	90(7)	-210(6)
		47(4)	45(3)	163(14)	11(3)	8(6)	- 25(8)
Cl(3)	3,21	596(4)	1081(5)	1888(11)	-107(4)	-237(6)	153(7)
		29(3)	70(5)	127(12)	- 12(3)	- 15(5)	8(8)
Cl(4)	3,14	761(4)	719(4)	2216(13)	- 86(4)	188(7)	98(6)
		45(3)	42(4)	174(15)	- 8(3)	16(6)	15(8)
Na ⁺	5,42	1438(13)	1334(13)	3229(32)	-208(12)	-107(24)	-666(18)
		122(10)	107(12)	259(36)	- 21(8)	3(15)	- 75(18)

- TABLEAU II. B4. 3 : Distances et angles intraioniques de $NaAlCl_4$ -
(successivement nos valeurs, celles de SCHEINERT et WEISS et celles de BAENZIGER)

Al-Cl(1)	2,134(1)	Cl(1) - Cl(2)	3,459(1)	Cl(1) - Al- Cl(2)	108,49(3)
	2,143(25)		3,464(25)		108,67(5)
	2,16		3,48		
Al-Cl(2)	2,129(1)	Cl(1) - Cl(3)	3,521(1)	Cl(1) - Al- Cl(3)	110,95(3)
	2,121(25)		3,523(25)		110,80(5)
	2,11		3,51		
Al-Cl(3)	2,140(1)	Cl(1) - Cl(4)	3,545(1)	Cl(1) - Al-Cl(4)	111,99(3)
	2,137(25)		3,551(25)		111,83(5)
	2,13		3,54		
Al-Cl(4)	2,142(1)	Cl(2) - Cl(3)	3,517(1)	Cl(2) - Al-Cl(3)	110,95(3)
	2,144(25)		3,507(25)		110,88(5)
	2,12		3,49		
		Cl(2) - Cl(4)	3,482(1)	Cl(2) - Al-Cl(4)	109,21(3)
			3,481(25)		109,38(5)
			3,46		
		Cl(3) - Cl(4)	3,403(1)	Cl(3) - Al-Cl(4)	105,24(3)
			3,403(25)		105,26(5)
			3,39		



- TABLEAU II. B4. 4 : Distances interioniques de NaAlCl_4 -

(nos valeurs, celles de SCHEINERT et WEISS, celles de BAENZIGER (pour certaines))

$\text{Na}^+ \dots \text{Cl}(2)$	1/001	2,791(2)	$\text{Na}^+ \dots \text{Cl}(4)$	4/0 $\bar{1}$ 0	3,066(2)
		2,811(35)			3,064(35)
		2,79	$\text{Cl}(1)$	4/0 $\bar{1}$ 1	3,164(2)
$\text{Cl}(3)$	4/0 $\bar{1}$ 0	2,859(2)			3,154(35)
		2,851(35)	$\text{Cl}(3)$	3/001	3,301(2)
$\text{Cl}(4)$	2/010	2,951(2)			3,301(35)
		2,965(35)			3,29
$\text{Cl}(1)$	1/000	3,028(2)	$\text{Cl}(2)$	1/000	3,717(2)
		3,057(35)			3,735(35)
					3,72

code des positions équivalentes :

1 : x, y, z ; 2: $1/2 - x, y, 1/2 + z$;

3 : $\bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z$

4 : $1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z}$

plus courte distance $\text{Na}^+ \dots \text{Al} = 3,724 \text{ \AA}$

Nos résultats sont évidemment très comparables à ceux de SCHEINERT et WEISS³⁶ publiés durant la rédaction de ce travail. Les différences portent essentiellement sur la précision des coordonnées et sur les coefficients de DEBYE WALLER (ces auteurs ont enregistré 514 réflexions avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$ (monochromateur LiF) sur un diffractomètre à 2 cercles STOE. Les réflexions ont été corrigées des effets de l'absorption par approximation de la forme irrégulière du cristal).

Nous pouvons remarquer que nos valeurs réduisent l'étalement des distances Al-Cl dans un même tétraédre, l'écart maximum devenant $0,013 \text{ \AA}$ (entre $\text{Al-Cl}(2)$ et $\text{Al-Cl}(4)$) au lieu de $0,023 \text{ \AA}$ pour ces mêmes liaisons³⁶, et au lieu de $0,05 \text{ \AA}$ entre $\text{Al} - \text{Cl}(1)$ et $\text{Al} - \text{Cl}(2)$ ³³.

Chaque ion Na^+ est entouré de 8 Cl appartenant à 6 tétraédres (tableau II. B4.4) mais les distances $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}$ s'étalent entre $2,791$ et $3,717 \text{ \AA}$, la plus courte étant pratiquement identique à celle observée dans NaCl ($2,814 \text{ \AA}$)¹¹⁶.

II - ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN

A température ambiante, un échantillon polycristallin préalablement purifié par fusion de zone, permet d'observer les 4 bandes caractéristiques de l'anion AlCl_4^- à des fréquences voisines de celles du sel fondu³⁹.

- un massif large de faible intensité comportant 3 maxima distincts à 467, 478 et 494 cm^{-1} et une composante à 513 cm^{-1} . Cette région spectrale est relative à la vibration $\nu_3(\text{F}_2)$
- une raie très intense à 349 cm^{-1} attribuable à la vibration $\nu_1(\text{A}_1)$
- deux bandes de moyenne intensité avec chacune 3 maxima à 170, 180 et 198 cm^{-1} et à 120, 122 et 139 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations $\nu_4(\text{F}_2)$ et $\nu_2(\text{E})$.

Le dénombrement théorique des modes normaux de vibration est réalisé grâce au tableau de corrélations détaillé précédemment à propos de KAlCl_4 ; l'étude d'un monocristal orienté permet l'attribution des diverses composantes observées (tableau II. B4.5) (figure II. B4.2).

- TABLEAU II. B4.5 : Attributions des vibrations de NaAlCl_4

fondu (réf.39)	298K			298K		
	494	$\text{A}, \text{B}_1, \text{B}_2$	} $\nu_3(\text{F}_2)$	83 ?	B_2	} Modes Externes
490	478	A, B_1		79	B_3	
	466	A, B_2		77	B_1, B_2	
351	349	$\text{A}, \text{B}_1, \text{B}_2, \text{B}_3$	76	A		
	200	B_1, B_3	66	A, B_1		
	199	A, B_2	53	A		
186	182	A	52	B_1		
	180	B_1, B_3	49	A		
	177	B_2	43	B_2		
	170	$\text{A}, \text{B}_1, \text{B}_2, \text{B}_3$	28	B_1		
	145	B_2	27	A		
	142	B_3				
121	138	B_1				
	129	B_2, B_3				
	120	$\text{B}_1, \text{B}_2, \text{B}_3$				
	119	A				

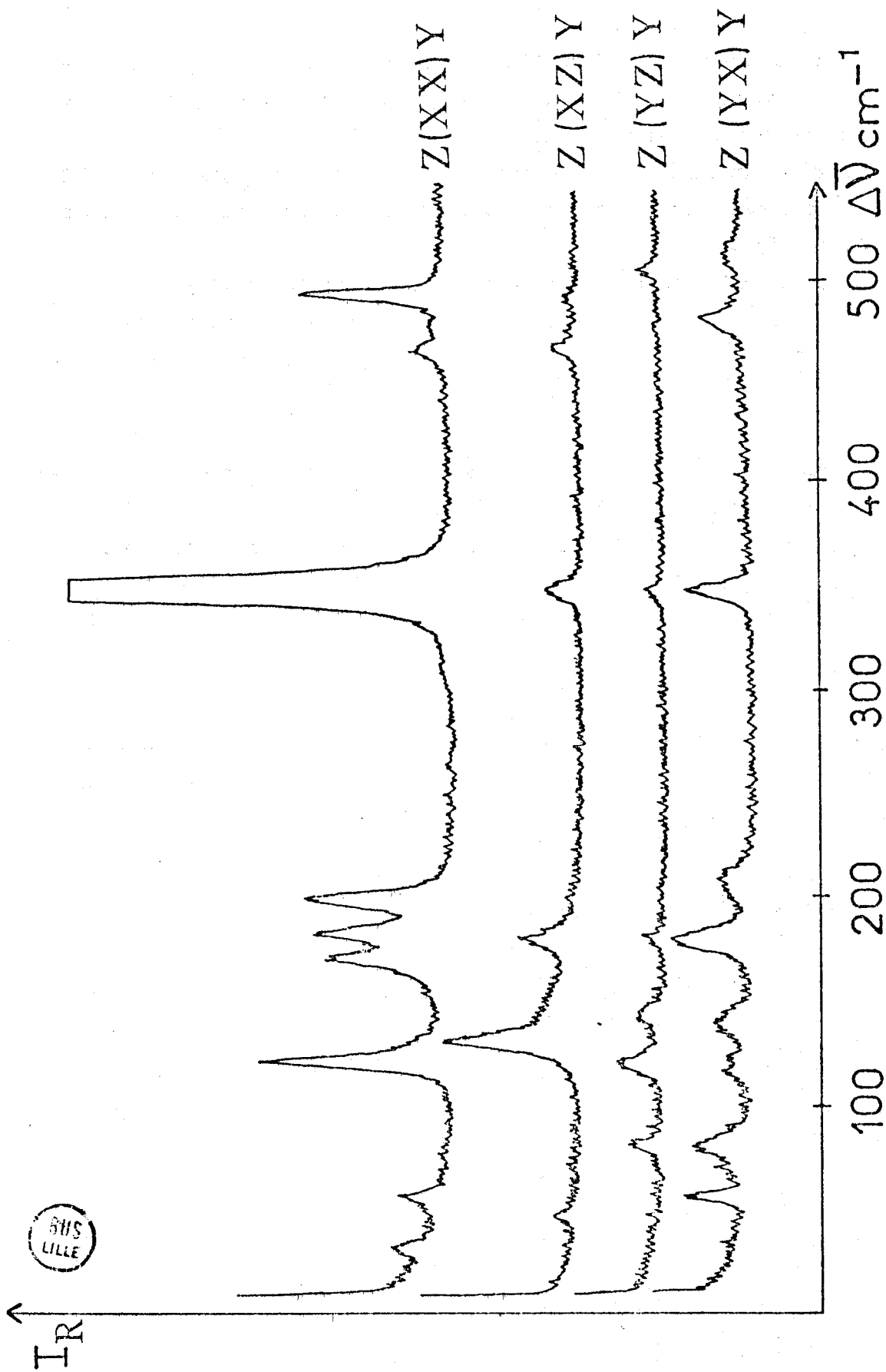


FIGURE II.B4.2 : Spectres RAVAN d'un monocristal orienté de NaAlCl₄ à 298K
 (largeur spectrale de la fente : 2,5 cm⁻¹ ; vitesse de balayage 50 cm⁻¹/ms ; atténuation : 10 mV)

Le groupe spatial $P2_12_12_1$ étant non centrosymétrique, les modes B sont à la fois actifs en absorption infrarouge et en diffusion RAMAN (tableau II.B4.6).

- TABLEAU II.B4.6 : Extrait de la table de caractères du groupe D_2

D_2	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	
A	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_1					$T_z \alpha_{xy}$
B_2					$T_y \alpha_{zx}$
B_3					$T_x \alpha_{yz}$

Pour ces espèces il peut donc exister des modes longitudinaux et transversaux optiques suivant que le phonon B, caractérisé par son vecteur d'onde \vec{k} colinéaire à la direction de la propagation, produit une variation du moment dipolaire de l'édifice parallèle à \vec{k} (phonons purement longitudinaux LO) ou perpendiculaire à \vec{k} (phonons purement transversaux TO). Ces derniers sont observés en montage conventionnel: diffusion à 90° de la direction de la radiation excitatrice; les premiers le sont en rétrodiffusion : diffusion dans une direction colinéaire avec celle de la radiation excitatrice. Ainsi pour les orientations respectives $x(yx)y$ ou $y(xy)x$ (qui lui est équivalente), $z(xz)x$ ou $x(zx)z$ et $x(yz)y$ ou $y(zy)z$, les modes B_1 , B_2 et B_3 sont purement TO. Ils sont par contre purement LO pour les combinaisons $z(xy)\bar{z}$ ou $z(yx)\bar{z}$, $y(zx)\bar{y}$ ou $y(xz)\bar{y}$ et $x(zy)\bar{x}$ ou $x(yz)\bar{x}$.

La figure II. B4.3 représente à titre d'exemple les spectres obtenus à 298K suivant diverses orientations laissant inchangées les intensités relatives des modes B_2 . Les différences obtenues dans l'allure des bandes ne paraissent pas très importantes et ne permettent donc pas de caractériser nettement les modes LO et TO.

Le refroidissement du monocristal fait malheureusement apparaître une fluorescence de plus en plus importante qui rend rapidement les spectres inexploitable. L'étude spectroscopique est donc limitée à la température ambiante.

Il faut signaler l'anomalie rencontrée dans les intensités des raies relatives à la vibration de fréquence $\nu_2(E)$: ses 2 modes A ont une intensité prati-

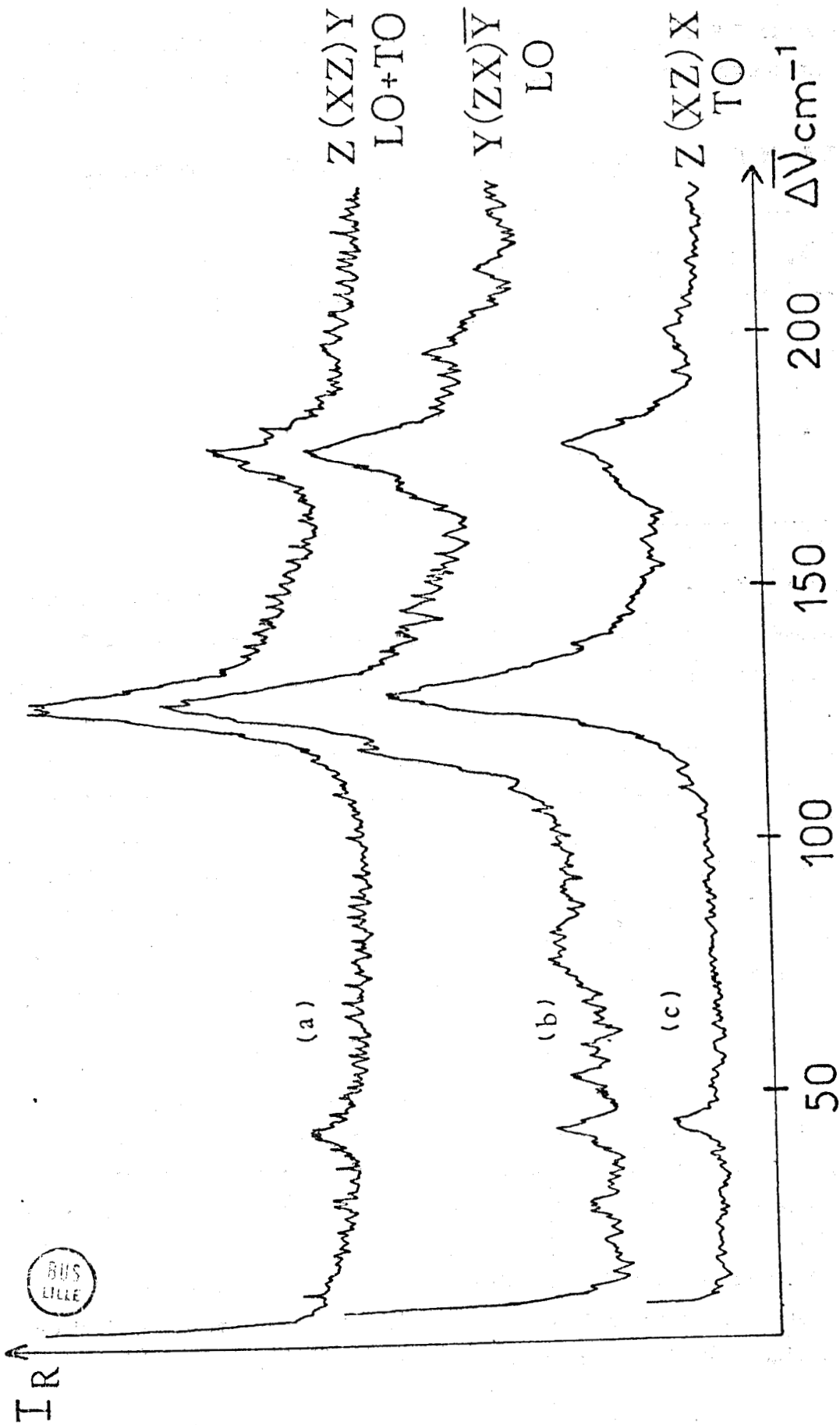


FIGURE II.54.3: Entregistrements des modes B_2 relatifs aux bandes ν_2 et ν_4 selon différentes orientations
(largeur spectrale de la fente : $2,5 \text{ cm}^{-1}$; vitesse de balayage $50 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$; atténuation : 100 mV)

quement nulle dans l'orientation x(zz)y (tenseur de polarisabilité en zz) contrairement à ce que nous voyons pour les orientations x(yy)z et y(xx)z (tenseurs en yy et xx respectivement) (figure II. B4.4). De pareilles anomalies sont observées également pour les modes A relatifs aux bandes de type F₂. L'intensité des raies RAMAN étant proportionnelle au carré des coefficients du tenseur de polarisabilité, nous avons essayé d'interpréter ceci en composant les 4 tenseurs "moléculaires AlCl₄⁻" dans la maille primitive selon la méthode décrite par MATHIEU et POULET¹²⁵ (technique dite du transfert du tenseur RAMAN).

Pour l'ion isolé de symétrie T_d, dans un repère défini par les axes principaux d'inertie de cet ion, le tenseur relatif à la vibration de fréquence ν₁(A₁) (mode d'élongation totalement symétrique) est de la forme:

$$T_{\nu_1}(\text{AlCl}_4^-) \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad \text{pour la composante A.}$$

En ce qui concerne la vibration doublement dégénérée ν₂(E), ces tenseurs, pour les mêmes composantes A, ont pour expressions (tables de WILSON¹²⁶)

$$\begin{pmatrix} b + \sqrt{3}c & 0 & 0 \\ 0 & b - \sqrt{3}c & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} c - \sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & c + \sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & -2c \end{pmatrix}$$

E₁ E₂

A partir des coordonnées atomiques dans la maille cristallographique, nous pouvons calculer la matrice R des cosinus directeurs reliant ces axes moléculaires aux axes d'observation (ceux de la maille) :

$$R = \begin{pmatrix} 0,72 & -0,33 & 0,61 \\ 0,59 & 0,75 & -0,23 \\ -0,36 & 0,57 & 0,74 \end{pmatrix} \quad \text{pour l'anion AlCl}_4^- \text{ en position } x, y, z$$

Cette matrice R permet d'exprimer le tenseur T₁ dans ce système cristallographique :

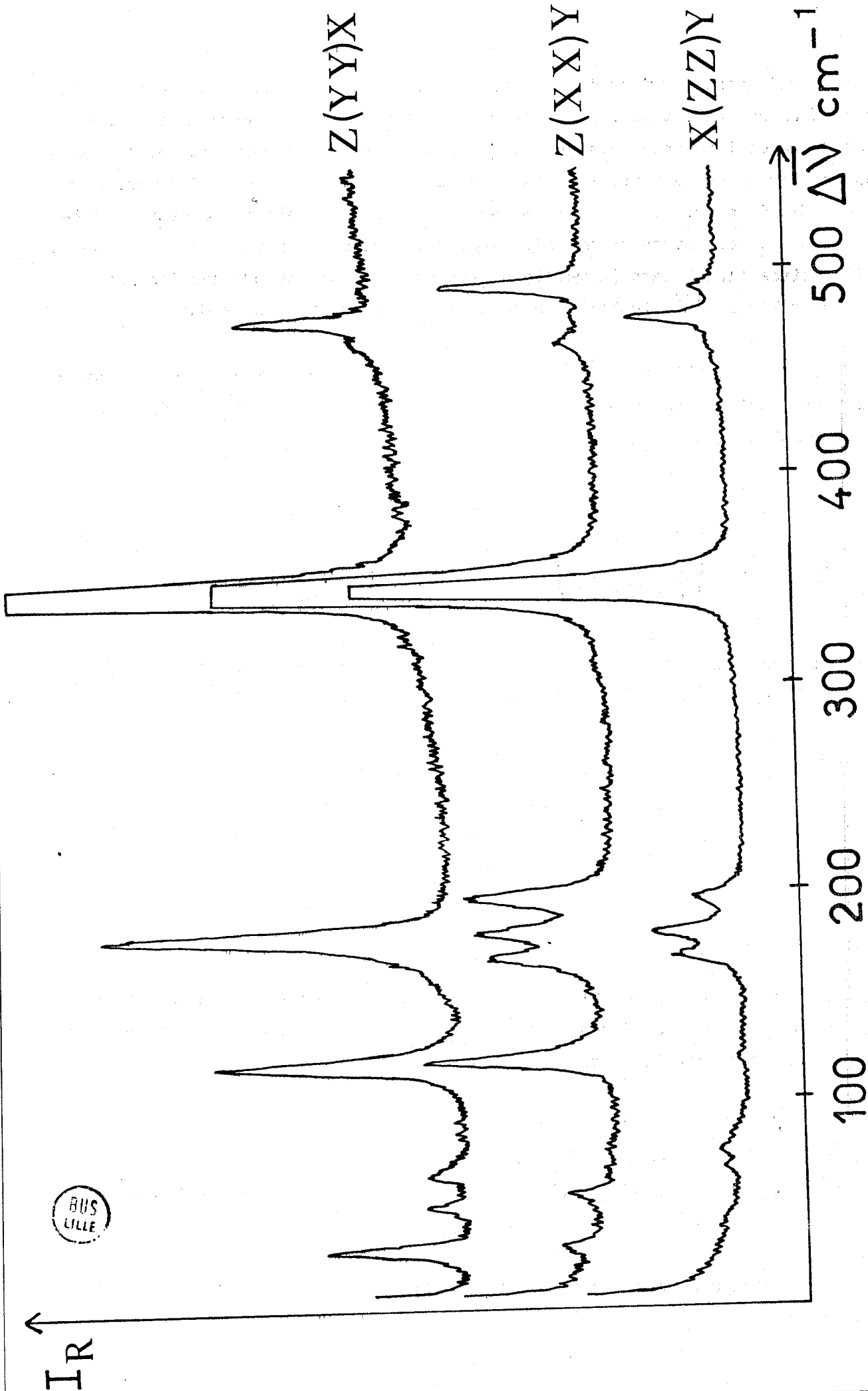


FIGURE II. B4.4 : Mise en évidence des modes A du spectre RAMAN de NaAlCl₄ suivant différentes orientations (largeur spectrale de la fente : 2,5 cm⁻¹ ; vitesse de balayage : 50 cm⁻¹/m ; atténuation : 100 mV)

BUS
LILLE

$$T'_1 = R^{-1} T R$$

Les opérations de symétrie de la maille sont celles relatives aux 3 axes C_2 parallèles respectivement à chacun des axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , ce qui permet d'écrire :

$$T'_2 = (C_2^Z)^{-1} T'_1 (C_2^Z) \quad \text{avec} \quad C_2^Z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$T'_3 = (C_2^Y)^{-1} T'_1 (C_2^Y) \quad \text{avec} \quad C_2^Y = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$T'_4 = (C_2^X)^{-1} T'_1 (C_2^X) \quad \text{avec} \quad C_2^X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Toutes ces opérations ont pour caractère + 1 (tableau II. B4.6) donc

$$T'_A = T'_1 + T'_2 + T'_3 + T'_4$$

ceci nous donne pour la bande $\nu_1(A_1)$

$$\begin{pmatrix} 2a & 0 & 0 \\ 0 & 1,98a & 0 \\ 0 & 0 & 2a \end{pmatrix}$$

et pour la bande $\nu_2(E)$

$$\begin{pmatrix} 1,22 + 0,34\sqrt{3} c & 0 & 0 \\ 0 & 0,06b - 0,9\sqrt{3}c & 0 \\ 0 & 0 & -1,3b + 0,58\sqrt{3}c \end{pmatrix} \quad \text{et}$$

$$\begin{pmatrix} 1,22c - 0,34\sqrt{3} b & 0 & 0 \\ 0,06c + 0,9\sqrt{3} b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1,3c - 0,58\sqrt{3} b \end{pmatrix}$$

Nous justifions ainsi le fait expérimental que pour la bande $\nu_1(A_1)$ les composantes A_{xx} , A_{yy} et A_{zz} aient des intensités relatives pratiquement identiques, mais nous constatons que pour la bande $\nu_2(E)$, il est impossible, dans le cadre de la théorie utilisée, d'obtenir simultanément l'extinction des 2 composantes A lorsqu'interviennent les coefficients en zz des tenseurs. Cette méthode est donc insuffisante pour rendre compte des anomalies observées. D'autres investigations sont en cours pour essayer de les interpréter.

BUS
LILLE



FIGURE II. B5.1 : Spectre Raman du solvate $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ à 298K
(a) : largeur spectrale de la fente : $2,5 \text{ cm}^{-1}$; vitesse de balayage : $50 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$; atténuation : 100 mV
(b) : largeur spectrale de la fente : $3,5 \text{ cm}^{-1}$; vitesse de balayage : $10 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$; atténuation : 50 mV

B - 5 - TETRACHLOROALUMINATES DE LITHIUM

I - ETUDE DU SOLVATE $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3 \text{SO}_2$

Nous n'avons pu, jusqu'à présent, isoler des monocristaux de ce solvate car ils ne sont stables que sous leur tension de vapeur de SO_2 et leur isolement présente donc de grandes difficultés. Par contre il est relativement aisé de prélever rapidement un agglomérat de cristaux, ce qui nous a permis de réaliser l'étude RAMAN de ce sel solvaté.

Le spectre obtenu à 298K est représenté sur la figure II. B5. 1. Nous y reconnaissons à la fois les fréquences caractéristiques de SO_2 et celles de l'anion AlCl_4^- (tableau II. B5.1).

- TABLEAU II.B5.1 - Spectre Raman de $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3 \text{SO}_2$

Fréquences (en cm^{-1})	attributions
1315	$\nu_3 \text{SO}_2$
1169	$\nu_1 \text{SO}_2$
539	} $\nu_2 \text{SO}_2$
523	
499	} $\nu_3 \text{AlCl}_4^-$
486	
349	$\nu_1 \text{AlCl}_4^-$
178	$\nu_4 \text{AlCl}_4^-$
147	mode externe ?
127	$\nu_2 \text{AlCl}_4^-$
87	} modes externes
46	
27	

La vibration d'élongation antisymétrique ν_3 de SO_2 est observée à 1315 cm^{-1} , celle d'élongation symétrique ν_1 à 1169 cm^{-1} et celle de déformation ν_2 , qui se présente sous forme d'un doublet, à 539 et 523 cm^{-1} . Nous pouvons comparer ces fréquences à celles trouvées par ANDERSON et SAVOIE¹²⁷ pour SO_2 pur liquide

à 225 K : 1334 cm^{-1} pour ν_3 , 1145 cm^{-1} pour ν_1 et 524 cm^{-1} pour ν_2 . Les glissements de fréquence observés rendent compte des modifications subies par les constantes de force par suite des interactions subies dans le solide.

Par contre, nous retrouvons les fréquences caractéristiques de l'anion tétraédrique AlCl_4^- peu affectées : 349 cm^{-1} pour ν_1 , 486 et 499 cm^{-1} pour ν_3 , 178 cm^{-1} pour ν_4 et 127 cm^{-1} pour ν_2 , valeurs très proches de celles observées dans les tétrachloroaluminates fondus (tableau II. A2).

Nous pouvons donc supposer que c'est le cation Li^+ qui est solvaté dans le composé $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3 \text{SO}_2$. Nous retrouvons là une conclusion identique à celle que nous avons formulée à propos des tétrachloroaluminates alcalino-terreux solvatés par SOCl_2 : $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 2 \text{SOCl}_2$; $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 1 \text{SOCl}_2$; $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 2 \text{SOCl}_2$ (MAIRESSE⁵¹). Ce résultat est également semblable à celui de REEDIJK et GROENEVELD²⁵ relatif aux sels solvatés par CH_3CN : $\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_n^{\text{P}+} (\text{M}'\text{Cl}_4)^-$ avec $\text{M}' = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ et Fe ; ou encore aux sels solvatés par le benzène : $\text{C}_6\text{H}_6\text{CuAlCl}_4$ et $\text{C}_6\text{H}_6\text{AgAlCl}_4$ (TURNER et AMMA¹²⁸ 1966 ; SOURISSEAU¹²⁹ 1969).

Une tentative de classification des complexes contenant SO_2 , à l'aide des données de spectroscopie moléculaire, a été faite récemment par BYLER et SHRIVER¹³⁰ (1976) parallèlement à leur étude de $\text{SbF}_5 - \text{SO}_2$. Ces auteurs, s'appuyant sur des travaux récents suscités par les recherches antipollution, remarquent que la différence Δ entre les 2 fréquences d'élongation S - O (ν_3 et ν_1) est toujours inférieure à la valeur de Δ dans SO_2 liquide ($\approx 190 \text{ cm}^{-1}$) lorsque SO_2 est lié par l'atome de soufre, alors qu'elle est supérieure à 190 cm^{-1} lorsque la coordination se fait par un oxygène comme dans $\text{F}_5\text{Sb-O-S-O}$ ($\Delta = 220 \text{ cm}^{-1}$). Mais dans tous les composés utilisés pour cette comparaison, l'anhydride est un ligand lié de façon covalente à l'atome métallique central. Il semble que l'on ait plutôt dans $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ des interactions ion-dipôle entre le cation Li^+ et les molécules polaires de SO_2 ($\mu = 1,60 \text{ D}$) comme semblent le suggérer les spectres de diffusion RAMAN. La valeur Δ trouvée = 146 cm^{-1} ne peut donc être comparée aux précédentes.

De plus malheureusement, nous ne connaissons pas d'autres exemples relatifs à la solvatation d'un cation alcalin par SO_2 . Nous pouvons néanmoins remarquer la similitude de composition du solvate avec la famille des hydrates du type $\text{LiA} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_3, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{BF}_4$ etc...) (ADAMS¹³¹ 1974). Dans ces hydrates, chaque molécule d'eau se comporte comme un bidentate par ses 2 doublets libres sur l'oxygène, de façon à entourer octaédriquement Li^+ . Il

est possible que l'on ait le même type de coordination avec SO_2 bidentate par ses 2 oxygène très électronégatifs. Nous espérons arriver à isoler ce solvate pour confirmer cette hypothèse par une étude en diffraction X.

II - ETUDE DU SEL NON SOLVATE

1) Etude par diffraction x

a - détermination de la structure

Les dimensions approximatives du cristal utilisé étaient de 0,35 x 0,30 x 0,30 mm. L'étude préliminaire sur clichés de WEISSEBERG confirme que le système est monoclinique (SEMENENKO et coll.⁵), et indique que les conditions d'existence des réflexions sont les suivantes : $h\ 0\ l : h = 2n$ et $0\ k\ 0 : k=2n$. Le groupe spatial est donc le groupe centrosymétrique $P2_1/c$ qui ne figure pas dans les indications de SEMENENKO et coll.⁵.

Les paramètres de la maille déterminés au diffractomètre automatique sont :
 $a = 7,007(3)$ $b = 6,504(4)$ $c = 12,995(10)\text{Å}$ $\beta = 93,32(5)^\circ$

Les conditions d'enregistrement des intensités étaient

- . balayage ω - 2θ largeur en ω : 1°
vitesse en ω : $0,04^\circ\ \text{s}^{-1}$
- . intervalle angulaire d'enregistrement : $6^\circ \leq 2\theta \leq 62^\circ$; octants $h\ k\ l$,
 $h\ k\ \bar{l}$, $\bar{h}\ \bar{k}\ l$ et $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$
- . mode d'enregistrement : mode 1
- . taches de références : $1\bar{1}\bar{3}$, $01\bar{2}$ et $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$ contrôlées toutes les 2 heures.

Les intensités ont été corrigées des effets de LORENTZ-polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée ($\mu = 20\ \text{cm}^{-1}$). Après élimination des extinctions dues à la symétrie du groupe spatial et moyenne des équivalentes, 1867 réflexions indépendantes ont ainsi été obtenues dont 1434 telles que $I > 2\sigma(I)$.

Les diverses étapes de la détermination de la structure à l'aide du MULTAN sont détaillées ci-dessous .

- TABLEAU II.B5.2 : Distribution des $\langle |E_h^{\rightarrow}|^2 \rangle$ par groupes de parité -

Groupes de parité	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	ensemble
$\langle E_h^{\rightarrow} ^2 \rangle$	1,0593	0,5681	1,3123	0,6401	0,7516	1,5700	0,6054	1,4910	0,9933
nombre de réflexions du groupe.	924	954	912	928	784	804	924	936	7166

On remarque les écarts très importants suivant les groupes de parité. Ces valeurs ont donc été renormalisées.

- TABLEAU II. B5.3 : Distribution statistique des $|E_h^{\rightarrow}|^2$

	expérimental	théorique	
		centrique	acentrique
$\langle E_h^{\rightarrow} ^2 \rangle$	0,9998	1,0000	1,0000
$\langle E_h^{\rightarrow} ^2 - 1 \rangle$	0,9989	0,9680	0,7360
$\langle E_h^{\rightarrow} \rangle$	0,7949	0,7980	0,8860
pourcentage de $ E_h^{\rightarrow} $ supérieurs à	{ 2,7 2,0 1,0	1,1%	0,7%
		5,3 %	4,6%
		29,5%	31,7%
		0,1%	1,8%
		36,8%	

150 valeurs de $|E_h^{\rightarrow}|$ ($\geq 1,80$) et 1200 relations $\Sigma 2$ ont été utilisées pour la détermination de la structure.

- TABLEAU II. B5.4 : Résultats de SIGMA2 et CONVERGE

Indices de la réflexion	$ E_h^* $	Phases (en degrés)	type de réflexion
1 3 $\bar{3}$	3,41	360	définissent l'origine
5 8 0	3,17	360	
4 1 0	2,94	360	
3 4 3	3,21	0,180	ensemble de départ
9 3 5	3,20	0,180	
6 1 2	2,95	0,180	
2 1 6	2,90	0,180	
2 0 $\bar{6}$	2,86	0,180	

- TABLEAU II. B5.5 : Figures de mérite calculées par FASTAN

	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
maxima	0,8515	$0,2154 \times 10^3$	59,69	2,0000
minima	0,2889	$0,9372 \times 10^2$	23,62	0,6120
solution choisie	0,8515	$0,2154 \times 10^3$	23,62	2,0000

Les valeurs de ABS FOM sont faibles. Ceci est dû à l'existence de "trous" dans le processus de CONVERGE qui font que 42 réflexions ont des valeurs de $\alpha_h^* = 0$. Ce phénomène se produisant dès le début du processus d'élimination, nous avons néanmoins laissé se dérouler le programme sans modification. Parmi les 32 solutions ainsi calculées par FASTAN, 16 sont différentes et celle choisie nous a permis de localiser les atomes de l'anion $AlCl_4^-$. L'affinement de leurs posi-

tions avec 1000 réflexions en utilisant des facteurs de DEBYE WALLER isotropes puis anisotropes conduit à un indice R de 13%. Une série de FOURIER différence révèle alors le cation Li^+ . L'affinement converge ensuite jusqu'aux valeurs $R = 0,029$ et $R_w = 0,035$ pour les 1434 réflexions telles que $I > 2\sigma(I)$ avec des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes.

b- description de la structure

Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le tableau II. B5.6, les coefficients d'agitation thermique anisotrope dans le tableau II. B5.7, les distances et les angles intra anioniques dans le tableau II. B5.8. et les environnements cationique et anionique dans le tableau II. B5.9. La disposition relative des ions dans la maille est représentée en perspective sur la figure II. B5.2, l'entourage de Li^+ sur la figure II. B5.3 et celui de AlCl_4^- sur la figure II. B5.4.

- TABLEAU II. B5.6 : Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) de LiAlCl_4

	x	y	z
Al	70588(7)	32198(8)	89924(4)
Cl(1)	69400(6)	18329(8)	104695(3)
Cl(2)	80902(6)	62835(7)	92849(4)
Cl(3)	92580(6)	18160(8)	81372(3)
Cl(4)	43947(6)	31364(7)	81280(3)
Li^+	15688(54)	98308(65)	36658(29)

- TABLEAU II. B5.7 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)

	B_{eq}	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Al	2,19	969(10)	1520(12)	311(3)	- 80(9)	16(4)	- 10(5)
Cl(1)	3,13	1729(11)	2091(12)	364(2)	-453(9)	20(4)	179(4)
Cl(2)	2,93	1410(10)	1408(9)	530(3)	-157(8)	-127(4)	- 2(4)
Cl(3)	3,07	1146(9)	2366(13)	443(3)	144(8)	92(4)	-225(5)
Cl(4)	2,91	1085(9)	2080(12)	448(3)	- 11(8)	-140(4)	-145(4)
Li^+	4,50	1878(86)	3030(125)	696(28)	32(81)	17(39)	171(47)

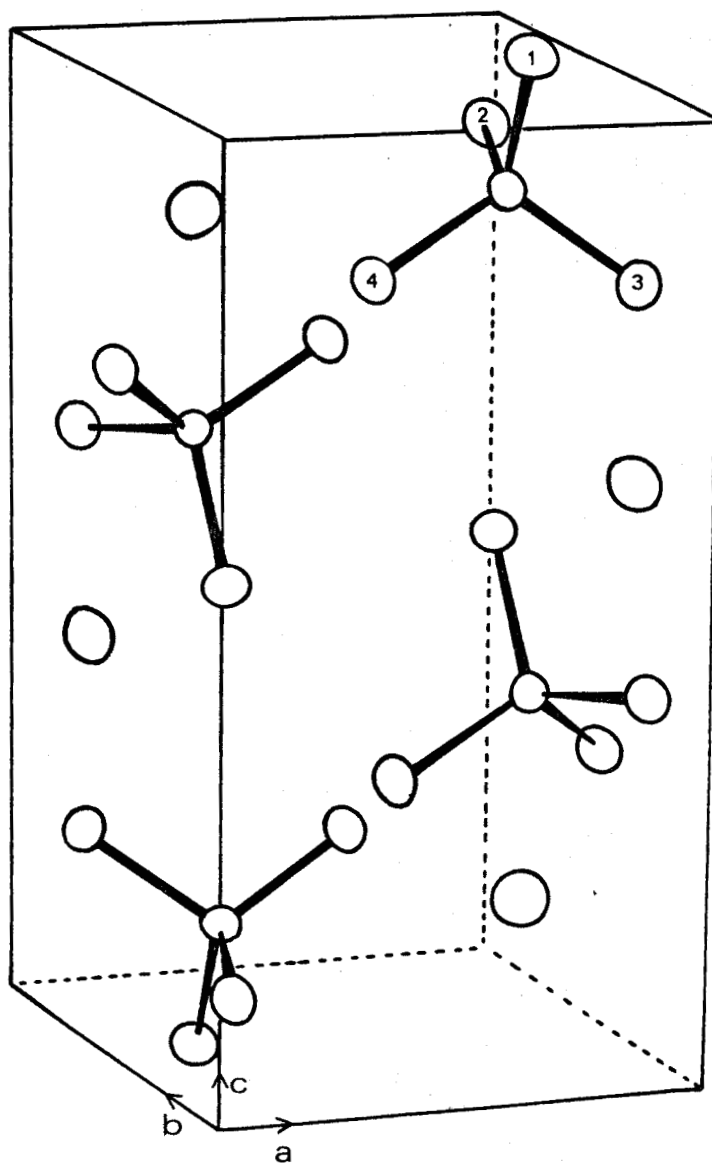


FIGURE II.B5.2 : Vue tridimensionnelle de la structure de LiAlCl_4



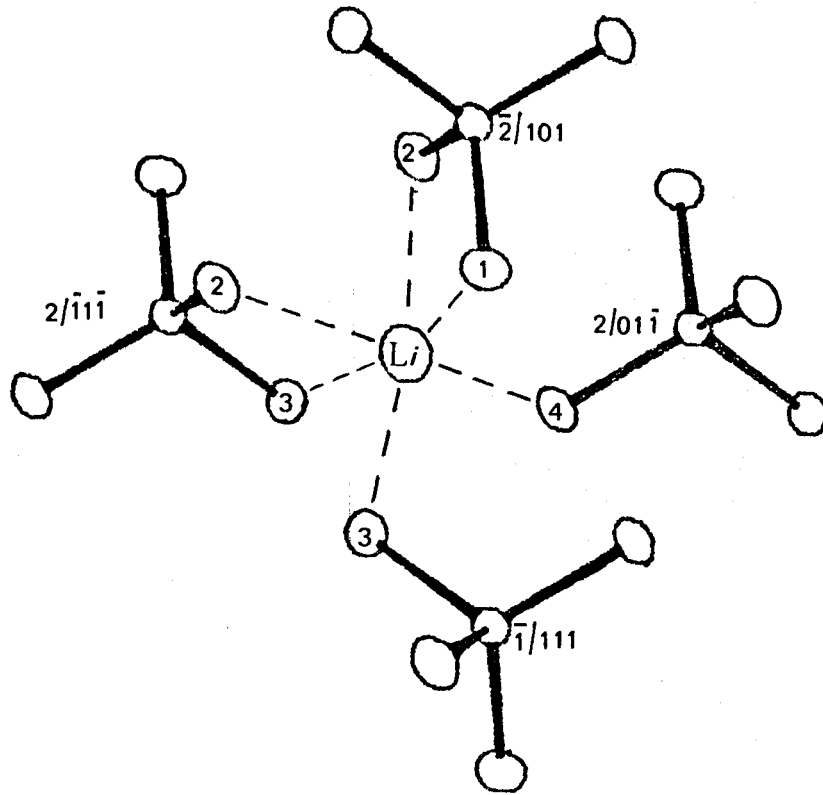


FIGURE II.B5.3 : Environnement cationique dans LiAlCl_4

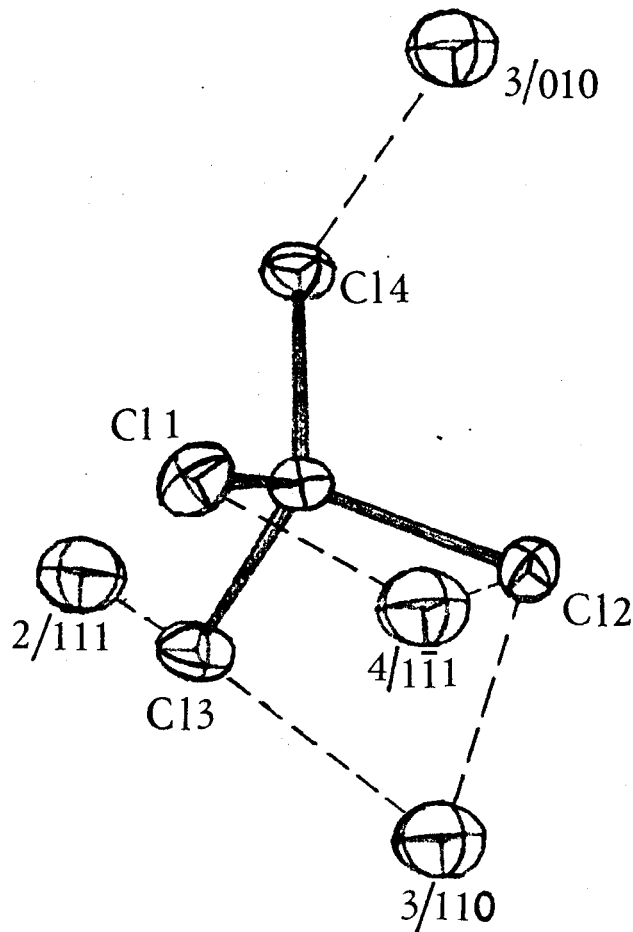


FIGURE II.B5.4 : Environnement anionique dans LiAlCl_4

- TABLEAU II. B5.8 : Distances (Å) et angles (degrés) intra ioniques

Al - Cl(1) 2,127(1)	Cl(1) - Cl(2) 3,397	Cl(1) - Al - Cl(2) 105,32(3)
Al - Cl(2) 2,146(1)	Cl(1) - Cl(3) 3,521	Cl(2) - Al - Cl(3) 110,63(3)
Al - Cl(3) 2,154(1)	Cl(1) - Cl(4) 3,540	Cl(1) - Al - Cl(4) 112,80(3)
Al - Cl(4) 2,123(1)	Cl(2) - Cl(3) 3,388	Cl(2) - Al - Cl(3) 103,96(3)
	Cl(2) - Cl(4) 3,564	Cl(2) - Al - Cl(4) 113,22(3)
	Cl(3) - Cl(4) 3,514	Cl(3) - Al - Cl(4) 110,46(3)

- TABLEAU II. B5.9 : Environnements cationique et anionique

Li ⁺ ... Cl(1) $\bar{2}/101$ 2,454(4)	Cl(1)... Li ⁺ $\bar{2}/1\bar{1}1$ 2,454
Cl(4) $2/01\bar{1}$ 2,513(4)	Cl(2)... { Li ⁺ $2/110$ 2,709
Cl(3) $\bar{1}/111$ 2,611(4)	{ Li ⁺ $\bar{2}/1\bar{1}1$ 2,823
Cl(2) $2/\bar{1}1\bar{1}$ 2,709(4)	Cl(3)... { Li ⁺ $\bar{1}/111$ 2,611
Cl(3) $2/\bar{1}1\bar{1}$ 2,779(4)	{ Li ⁺ $2/110$ 2,779
Cl(2) $\bar{2}/101$ 2,823(4)	Cl(4)... Li ⁺ $2/010$ 2,513

Plus courte distance Li⁺... Al = 3,308 Å

Code des positions équivalentes :

1: x,y,z; $\bar{1}$: \bar{x},\bar{y},\bar{z} ; 2 : x, 1/2 - y , 1/2 + z ; $\bar{2}$: \bar{x} , 1/2 + y, 1/2 - z

Cette disposition des ions est telle que chaque cation Li⁺ est entouré octaédriquement par 6 atomes de chlore appartenant à 4 anions AlCl₄⁻, l'octaédre de coordination étant nettement déformé (tableau II. B5.10). La plus courte distance Li⁺ ... Cl (2,454 Å) est légèrement inférieure à celle observée dans LiCl (2,566 Å)¹¹⁶.

- TABLEAU II. B5.10: Coordination octaédrique de Li⁺ (en degrés) -

Cl(1) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(2)2 91,03	Cl(2)2... Li ⁺ ... Cl(4)2 163,75
Cl(1) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(2) $\bar{2}$ 79,83	Cl(2) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(3) $\bar{1}$ 170,51
Cl(1) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(3) $\bar{1}$ 98,71	Cl(2)2... Li ⁺ ... Cl(3) $\bar{1}$ 89,25
Cl(1) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(3)2 164,48	Cl(2) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(4)2 93,51
Cl(1) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(4)2 102,94	Cl(3)2... Li ⁺ ... Cl(3) $\bar{1}$ 90,24
Cl(2) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(2)2 80,67	Cl(3)2... Li ⁺ ... Cl(4)2 95,95
Cl(2) $\bar{2}$... Li ⁺ ... Cl(3)2 90,00	Cl(3) $\bar{1}$... Li ⁺ ... Cl(4)2 88,60
Cl(2)2 ... Li ⁺ ... Cl(3)2 76,23	

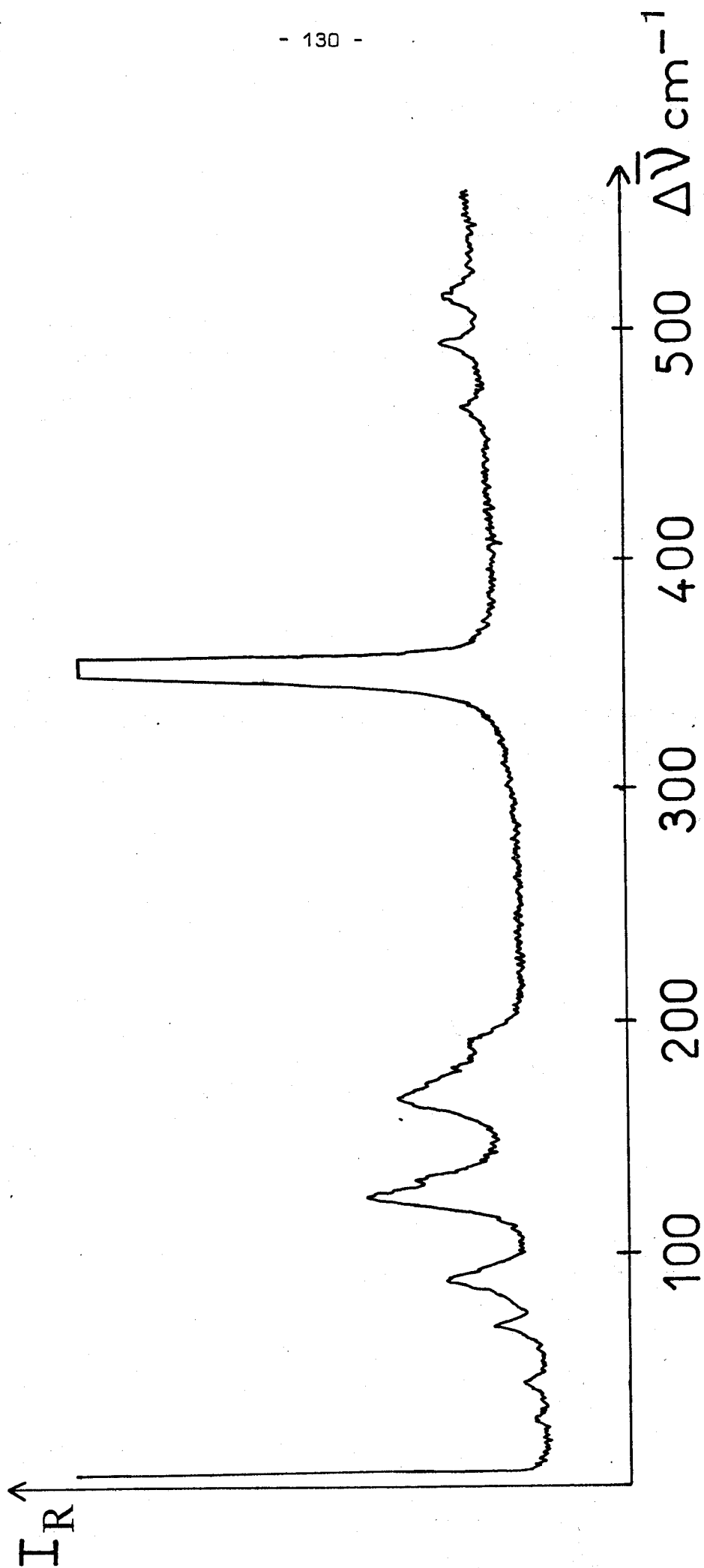


FIGURE II.85.5 : spectre RAMAN de LiAlCl_4

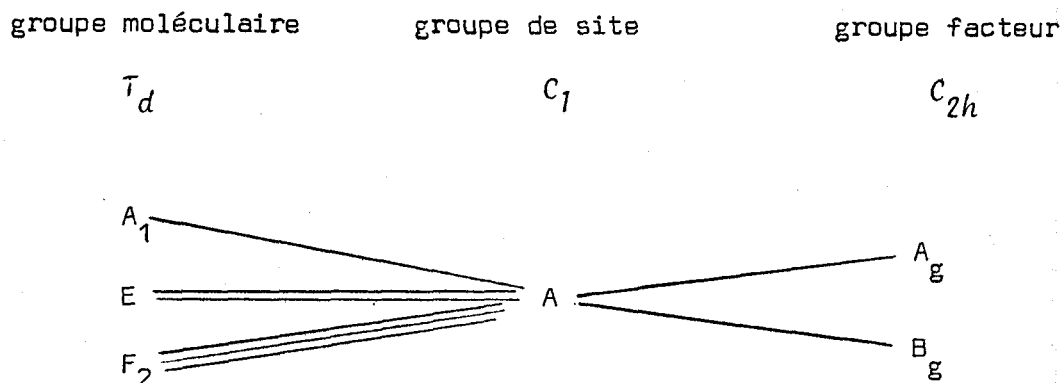
BUS
LILLE

De cet environnement il résulte que les 4 atomes de chlore de l'anion ne sont pas structuralement équivalents : Cl(1) et Cl(4) sont en interaction avec un seul cation Li^+ tandis que Cl(2) et Cl(3) le sont avec deux. Ceci entraîne une distortion du tétraédre anionique se traduisant par l'allongement des liaisons Al-Cl(2) et Al - Cl(3) (2,146 et 2,154 Å) par rapport à Al - Cl(1) et Al - Cl(4) (2,127 et 2,123 Å) et des déformations angulaires en particulier pour Cl(2) - Al - Cl(3): 103,96°.

2) Etude par spectroscopie RAMAN

En l'absence de monocristaux il est impossible de repérer les différentes espèces des modes normaux de vibration prévues par la théorie des groupes étant donné la symétrie de site (C_1 pour tous les atomes) et le groupe facteur correspondant au groupe spatial $P2_1/c$ (C_{2h}^5) : C_{2h} (tableau II. B5.11)

- TABLEAU II. B5.11 -



Le spectre obtenu à 298K est représenté sur la figure II.B5.5 et les valeurs des fréquences reportées dans le tableau II. B5.12. Nous remarquons l'effet isotopique du chlore, très net, et les importants glissements en fréquences des composantes de la vibration ν_3 . Il faut noter que cet éclatement en 3 composantes de la bande correspondant à cette vibration ν_3 a été observé sur le sel fondu à 170-200°C par RYTTER et coll.⁴³ qui relèvent les fréquences 473, 498 et 512 cm^{-1} . RYTTER et ØYE⁴⁴ expliquent cette levée de dégénérescence et ces glissements par des interactions existant entre Li^+ et certains atomes de chlore de l'anion ce qui entraîne un couplage vibrationnel. Nous avons effectivement montré par diffraction X que des interactions fortes $\text{Li}^+ \dots \text{Cl}$ existaient à l'état solide et expliquaient les déformations du tétraédre anionique. Nous reviendrons sur ce sujet dans le chapitre suivant .

La structure X de LiAlCl_4 a été décrite dans "Crystal Structure Communications"¹³² .

TABEAU II.B5.12: Fréquences RAMAN d'un échantillon polycristallin de LiAlCl_4

Fréquences observées (en cm^{-1})		ATTRIBUTIONS	
298K	80K		
518	525	} ν_3	
496	500		
467	466		
352	354	} ν_1	
	352		$\text{Al}^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}$
	350 (ep)		$\text{Al}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2$
	347(ep)		$\text{Al}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_3$
192	194	} ν_4	
1 67	179		
	168		
	153	mode de libration	
123	134	} ν_2	
	128		
	123		
91	94	} Modes de réseau (libration et translation)	
82(e)	86		
70	76		
47	54		
31	35		



COMPARAISON DES STRUCTURES

DES TETRACHLOROALUMINATES

- C H A P I T R E III -

A - CORRECTION DES DISTANCES INTERATOMIQUES EN TENANT COMPTE DES EFFETS DUS
A L'AGITATION THERMIQUE ET COMPARAISON DES DISTANCES Al-Cl

Nous nous proposons de comparer les différentes distances Al-Cl
-à l'intérieur d'un même tétraèdre AlCl_4^- .
- entre différents tétraèdres AlCl_4^- cristallographiquement indépendants dans
un même cristal (KAlCl_4) .
- entre différents tétraèdres appartenant à divers sels (évolution en fonction
du cation associé).

Pour pouvoir réaliser cette comparaison, il est auparavant nécessaire
d'examiner l'agitation thermique des atomes considérés de façon plus systéma-
tique.

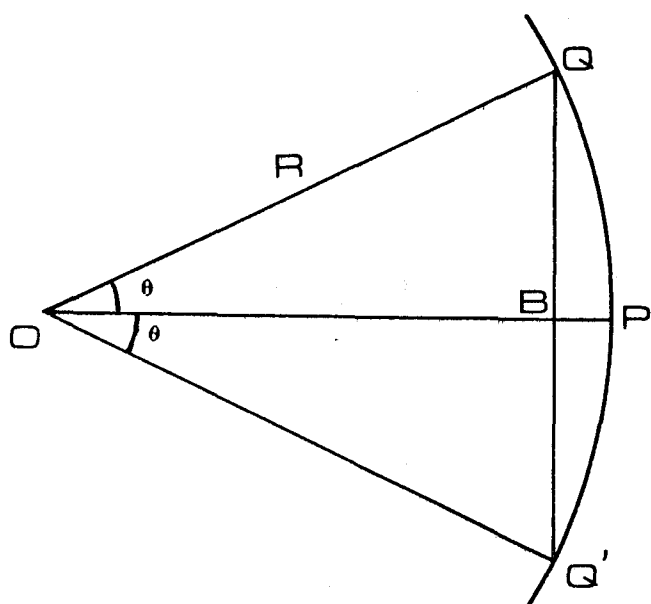
A - 1 - FONDEMENTS THEORIQUES.

I - GENERALITES

Les coordonnées atomiques résultant de l'affinement représentent le
maximum ou centroïde d'une distribution de densité de diffusion se produisant

sous les effets combinés de la structure atomique et du déplacement thermique. Les distances interatomiques sont calculées à partir de ces "positions atomiques", mais cette estimation n'est valable que dans la mesure où l'on peut négliger les petits déplacements thermiques. Ceci n'est vrai en toute rigueur qu'à basse température, si l'on "fige" la structure. Par contre, à température ordinaire, l'oscillation angulaire d'une molécule par exemple, peut conduire à une diminution apparente des distances intramoléculaires. Considérons en effet un atome dont la position d'équilibre est P. Si la molécule effectue uniquement des mouvements de translation, le point de densité électronique maximum demeure en P (Figure III A.1)

FIGURE III A1 - Raccourcissement apparent de la longueur d'une liaison chimique dû au phénomène d'oscillation



Si par contre la molécule effectue de petites oscillations autour de O de façon telle que l'atome soit déplacé le long de l'arc Q'PQ, une erreur positionnelle est alors introduite. Supposons pour simplifier que l'atome passe la moitié du temps dans la position Q et l'autre moitié dans la position Q', la densité moyenne sera alors maximale en B et l'atome apparaîtra trop proche de O d'une distance $BP = R (1 - \cos \theta) \approx 1/2 R \theta^2$ pour θ petit et exprimé en radians (CRUICKSHANK 1956)¹³³. Pour chiffrer cet écart, si $\theta = 10^\circ$ et $R = 2 \text{ \AA}$, l'erreur est de $0,03 \text{ \AA}$

BUSING et LEVY (1964)¹³⁴ ont examiné de façon assez générale les effets de l'agitation thermique des atomes sur les longueurs de liaisons estimées à partir des coordonnées atomiques déduites de l'affinement. Ils ont montré tout d'abord qu'en dehors de toute hypothèse sur les mouvements relatifs de deux atomes, on pouvait définir de façon rigoureuse les bornes inférieure et supérieure de la distance interatomique considérée. De plus ces auteurs ont formulé la fonction permettant d'exprimer la relation entre les déplacements de deux atomes individuels ("the joint distribution") dans trois cas particuliers assez simples :

- mouvement de "chevauchement" ("riding" motion)
- mouvement non corrélé
- mouvement de libration moléculaire

Ceci leur permet ensuite d'effectuer les corrections nécessaires.

Avant d'examiner en détail ces différentes corrections, nous allons tout d'abord rappeler brièvement les principes de la description du mouvement d'une molécule considérée comme un bloc rigide.

II - MOUVEMENT DE BLOC RIGIDE D'UNE MOLECULE DANS UN CRISTAL

CRUICKSHANK dès 1956 a tout d'abord exprimé le mouvement de bloc rigide d'une molécule dans le cristal à l'aide de deux tenseurs symétriques : l'un pour la libration L et l'autre pour la translation T , les 3 axes de libration étant supposés cosécants. Plusieurs publications (dont celles de HIRSHFELD, SANDLER et SCHMIDT en 1963¹³⁵, PAWLEY en 1963¹³⁶, CRUICKSHANK, JONES et WALKER¹³⁷ en 1964) ont signalé que ce traitement s'avérait souvent inadéquat et la raison en a été donnée par SCHOMAKER et TRUEBLOOD¹³⁸ en 1968. Ces auteurs ont montré qu'il était nécessaire d'introduire un tenseur supplémentaire appelé S (screw) afin de rendre compte des corrélations entre libration et translation. Dans le cas le plus

général si le site occupé par la molécule dans le cristal est suffisamment peu symétrique, S possède huit composantes (l'un de ses éléments diagonaux étant arbitraire), et le mouvement complexe de la molécule considérée comme bloc rigide, est décrit à l'aide de six mouvements simples non corrélés : les trois translations usuelles, plus trois mouvements hélicoïdaux suivant trois autres axes mutuellement perpendiculaires mais non sécants. Si le site occupé par la molécule possède une certaine symétrie, les composantes de S , en totalité ou en partie, sont sujettes à des restrictions, comme les composantes de L et T qui elles sont soumises aux mêmes restrictions que celles de U (donc de β) (LEVY¹³⁹). Ainsi, pour un site de symétrie $\bar{1}$ (centre de symétrie) S est nul et le traitement est identique à celui de CRUICKSHANK.

Deux avantages résultent de l'introduction de ce tenseur S :

- l'accord entre les tenseurs de vibration atomique individuelle : U observés (dont les paramètres sont déduits des β obtenus lors de l'affinement) et ceux calculés par la méthode d'analyse utilisée : U calculés, résulte d'une procédure linéaire de moindres carrés.
- cet accord est indépendant de l'origine choisie, bien que les composantes des tenseurs T et S varient suivant celle-ci. Or les corrections des distances interatomiques dans une molécule soumise à un mouvement de bloc rigide, dépendent uniquement du tenseur de libration L qui lui, est indépendant de l'origine choisie.

Les coefficients U_{ij} correspondant aux facteurs de température anisotropes des atomes individuels doivent en fait être les composantes cartésiennes de U repérées par rapport à un système d'axes orthogonaux.

Dans le programme TLS ce système est tel que le premier axe est parallèle à \vec{a} , le second à $\vec{c} \wedge \vec{a}$, le troisième à \vec{c}^* . SCHOMAKER et TRUEBLOOD ont montré que ces coefficients U_{ij} pouvaient s'écrire sous la forme :

$$U_{ij} = G_{ijkl} L_{kl} + H_{ijkl} S_{kl} + T_{ij}$$

G et H sont exprimés en fonction des coordonnées atomiques x, y, z et leurs valeurs ont été tabulées. Nous donnons à titre d'exemple deux rangées de ce tableau.

		G _{ijkl}						H _{ijkl}								
kl		11	22	33	23	31	12	11	22	33	23	31	12	32	13	21
ij																
11		0	z ²	y ²	-2yz	0	0	0	0	0	0	-2y	0	0	0	2z
12		0	0	-xy	xz	yz	-z ²	-z	z	0	0	x	0	-y	0	0

ce qui conduit à

$$U_{11} = z^2 L_{22} + y^2 L_{33} - 2 yz L_{23} - 2yS_{31} + 2z S_{21} + T_{11}$$

$$U_{12} = -xy L_{33} + xz L_{23} + yz L_{31} - z^2 L_{12} - z S_{11} + z S_{22} + xS_{31} - y S_{32} + T_{12}$$

Dans le cas général il faut donc déterminer les 20 paramètres que sont les composantes des tenseurs T, L, S (6 pour T, 6 pour L, et 8 pour S) à l'aide de 6n données (n étant le nombre d'atomes du bloc, 6 valeurs de U_{ij} par atome). Ceci est réalisé en minimisant la somme des carrés des différences entre les U_{ij} dérivés des β introduits, et ceux calculés à partir des paramètres trouvés pour le bloc rigide. La qualité de l'accord est exprimée par la valeur de ΔU_{ij} racine carrée de l'écart quadratique moyen.

Le calcul des valeurs propres et des vecteurs propres de T et L conduit alors aux amplitudes quadratiques moyennes des déplacements suivant les axes principaux et aux cosinus directeurs de ces axes (de translation et de libration respectivement). Afin d'éliminer le caractère arbitraire des composantes de T et S dû au choix de l'origine, et afin de reporter différents résultats de

façon univoque, le tenseur \mathcal{S} est ensuite symétrisé par un changement d'origine.

L'obtention des amplitudes et des cosinus directeurs des axes de libration en particulier, permet ensuite d'effectuer les corrections de distances en utilisant la formulation de BUSING et LEVY que nous allons décrire.

III - CORRECTIONS DE DISTANCES INTERATOMIQUES SELON BUSING ET LEVY

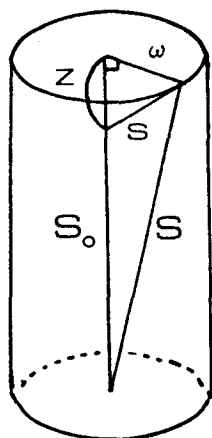
Soit \vec{s} la séparation instantanée de 2 atomes

\vec{s}_0 la séparation des positions moyennes des 2 atomes

$\rho(\vec{s}-\vec{s}_0) \equiv \rho(s)$ la fonction représentant la distribution de la séparation des 2 atomes.

On considère un système de coordonnées cylindriques dont l'origine est en $s = 0$, l'axe z du cylindre étant la direction de \vec{s}_0 . (Fig. III A 2)

FIGURE III A 2



$$\text{On a donc } \vec{s} = \vec{s}_0 + \vec{s} \quad (1)$$

$$\text{et } s = \{(s_0+z)^2 + w^2\}^{1/2} \quad (2)$$

\vec{w} et \vec{z} étant les composantes, radiale et axiale respectivement, de \vec{s} dans ce système ; \vec{w} est donc la projection dans le plan normal à la droite des positions moyennes, du vecteur déplacement relatif des deux atomes : \vec{s} .

Un développement de s en série de TAYLOR-MAC LAURIN conduit à $s = s_0 + z + w^2 / 2s_0 + \dots$ (3) en négligeant les termes suivants .

La séparation interatomique moyenne \bar{S} est obtenue en prenant la moyenne de S pour la distribution $\rho(\vec{s})$: $\bar{S} = S_0 + \bar{\omega}^2 / 2S_0 + \dots$ (4) car $\bar{Z} = 0$

Considérons maintenant $\vec{\omega}$ comme la différence des projections des déplacements instantanés $\vec{\omega}_A$ et $\vec{\omega}_B$ des 2 atomes A et B : $\vec{\omega} = \vec{\omega}_B - \vec{\omega}_A$ (5)

On obtient alors
$$\bar{\omega}^2 = \bar{\omega}_B^2 - 2 \overline{\vec{\omega}_B \cdot \vec{\omega}_A} + \bar{\omega}_A^2 \quad (6)$$

D'après un théorème de statistique, le second terme de la partie droite de cette égalité, est certainement compris entre 2 valeurs limites :

$$- (\bar{\omega}_B^2 \bar{\omega}_A^2)^{1/2} \leq \overline{\vec{\omega}_B \cdot \vec{\omega}_A} \leq (\bar{\omega}_B^2 \bar{\omega}_A^2)^{1/2} \quad (7)$$

En reportant dans l'égalité (6) on en déduit :

$$\omega_{\text{inf}}^2 \equiv \left[(\bar{\omega}_B^2)^{1/2} - (\bar{\omega}_A^2)^{1/2} \right]^2 \leq \bar{\omega}^2 \leq \left[(\bar{\omega}_B^2)^{1/2} + (\bar{\omega}_A^2)^{1/2} \right]^2 \equiv \omega_{\text{sup}}^2 \quad (8)$$

Les indices "inf" et "sup" désignent respectivement les valeurs inférieure et supérieure. L'expression (4) devient alors :

$$S_0 + \omega_{\text{inf}}^2 / 2S_0 \leq \bar{S} \leq S_0 + \omega_{\text{sup}}^2 / 2S_0 \quad (9)$$

ce qui définit les limites inférieure et supérieure de la séparation moyenne de deux atomes. Cette expression est valable quelle que soit la nature de la corrélation entre leurs déplacements.

BUSING et LEVY présentent également les expressions de $\bar{\omega}^2$ donc de \bar{S} dans quelques cas simples, expressions qui situent bien sûr les valeurs de \bar{S} à l'intérieur de l'intervalle défini ci-dessus.

1) Mouvement de "chevauchement" ("riding" motion)

Supposons que le vecteur séparation \vec{S} soit indépendant de la position de l'un des atomes A. Exprimons alors sa position en fonction de \vec{r}_A , déplacement de l'atome A par rapport à sa position moyenne, et \vec{r}_B défini de façon similaire. Dans ce cas l'atome B sera distribué suivant la convolution de la fonction de distribution du premier atome $\rho_A(\vec{r}_A)$, avec celle du vecteur séparation

$$\rho(\vec{s}) = \rho(\vec{r}_B - \vec{r}_A)$$

En effet, l'indépendance des vecteurs \vec{r}_A et $\vec{r}_B - \vec{r}_A$ implique que la fonction permettant de relier la distribution des atomes A et B s'écrive :

$$\rho_{\text{rel}}(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = \rho_A(\vec{r}_A) \rho(\vec{r}_B - \vec{r}_A) \quad (10)$$

et par suite

$$\rho_B(\vec{r}_B) \equiv \int d\vec{r}_A \rho_{\text{rel}}(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = \int \rho_A(\vec{r}_A) \rho(\vec{r}_B - \vec{r}_A) d\vec{r}_A \quad (11)$$

expression qui est le produit de convolution de ρ_A avec ρ

Une des propriétés des distributions convoluées est que les composantes quadratiques moyennes soient additives et donc

$$\bar{\omega}^2 = \bar{\omega}_B^2 + \bar{\omega}_A^2 \quad (12)$$

ce qui conduit à $\bar{S} = S_0 + (\bar{\omega}_B^2 + \bar{\omega}_A^2) / 2S_0$ (13)

Un tel "modèle" mathématique rend compte raisonnablement des situations réelles suivantes :

- un atome B plus léger qu'un atome A est lié à celui-ci. L'atome B peut être considéré alors comme "chevauchant" l'atome A plus lourd.
- A représente le centre de masse d'une molécule isolée relativement rigide et B représente un atome de cette molécule. B peut être décrit comme "chevauchant" le mouvement du centre de masse.

2) Mouvement non corrélé

Supposons maintenant que les positions des atomes A et B soient distribuées indépendamment l'une de l'autre. La fonction permettant de relier leurs distributions s'écrit alors :

$$\rho_{\text{rel}}(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = \rho_A(\vec{r}_A) \rho_B(\vec{r}_B) \quad (14)$$

Désignons par \vec{s} leur déplacement relatif : $\vec{s} = \vec{r}_B - \vec{r}_A$ (15)

La distribution de \vec{s} est donnée par

$$\begin{aligned} \rho(\vec{s}) &= \int \rho_{\text{rel}}(\vec{r}_A, \vec{s} + \vec{r}_A) d\vec{r}_A \\ \rho(\vec{s}) &= \int \rho_A(\vec{r}_A) \rho_B(\vec{s} + \vec{r}_A) d\vec{r}_A \quad (16) \end{aligned}$$

expression qui est le produit de convolution de ρ_A avec l'inversion de ρ_B par rapport à son origine. La même propriété des distributions convoluées précédemment invoquée donne cette fois :

$$\bar{\omega}^2 = \bar{\omega}_A^2 + \bar{\omega}_B^2 \quad (17)$$

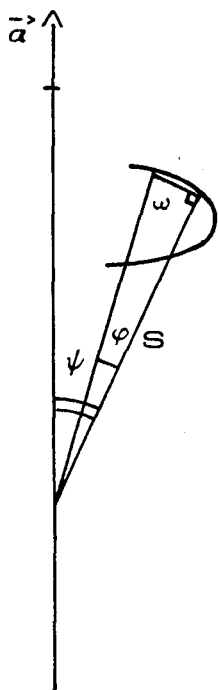
et par suite : $\bar{S} = S_0 + (\bar{\omega}_A^2 + \bar{\omega}_B^2)/2 S_0$ (18)

Cette description est relative aux mouvements de deux atomes sans interactions entre eux. Une approximation raisonnable de ce modèle est réalisée dans les cristaux moléculaires pour des atomes non liés (interactions du type VAN DER WAALS).

3) Mouvement de libration moléculaire d'une molécule rigide

Nous avons vu comment l'analyse des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes indépendants à l'aide des tenseurs T, L, S , permettait de définir les cosinus directeurs et les amplitudes quadratiques moyennes des trois axes de libration. Considérons l'un d'entre eux, défini par le vecteur

FIGURE III A 3



unitaire \vec{a} . Autour de cet axe, un groupe d'atomes oscille (Fig. III A.3). Désignons par \vec{S} un vecteur interatomique de ce groupe d'atomes. $\bar{\varphi}^2$ est l'amplitude quadratique moyenne de libration autour de cet axe \vec{a} , S_0 la valeur "observée" de la distance interatomique considérée. La "vraie" distance interatomique \bar{S} est supérieure à S_0 d'une certaine quantité qui dépend de $\bar{\omega}^2$, $\vec{\omega}$ étant la composante perpendiculaire à \vec{S} , du changement de \vec{S} produit par la faible rotation φ .

$$\frac{d\vec{S}}{d\varphi} = \vec{a} \wedge \vec{S} \quad (19) \text{ est également perpendiculaire à } \vec{S}.$$

Désignons par ψ l'angle subtendu par les vecteurs \vec{a} et \vec{S} . On en déduit $\bar{\omega}^2 = \bar{\varphi}^2 \bar{S}^2 \sin^2 \psi$ (20)

$$\text{et par suite } \bar{S} = S_0 + (\bar{\varphi}^2 \bar{S}^2 \sin^2 \psi) / 2S_0 \quad (21)$$

$$\text{soit } \bar{S} = S_0 + (\bar{\varphi}^2 S_0 \sin^2 \psi) / 2 \quad (22)$$

en substituant à \bar{S} la valeur S_0 qui lui est approximativement égale.

Dans le cas le plus général, le mouvement de bloc rigide comprend trois librations indépendantes. Les corrections étant additives, il suffit d'appliquer trois fois cette expression avec les grandeurs ψ et $\bar{\varphi}^2$ caractéristiques de chacun des axes.

4) Evaluation du terme correctif $\bar{\omega}^2$ en fonction des coefficients de température.

Les paramètres caractéristiques de la distribution atomique étant en fait accessibles sous forme de coefficients d'agitation thermique anisotrope, il est nécessaire d'évaluer le terme correctif $\bar{\omega}^2$ en fonction de ces valeurs.

A cet effet désignons par \vec{r} le déplacement instantané de l'atome par rapport à sa position d'équilibre (son centroïde); \vec{z} est la composante de \vec{r}

suivant la direction du vecteur interatomique \vec{S}_0 et $\vec{\omega}$ la composante perpendiculaire.

$$\text{On obtient ainsi } \omega^2 = r^2 - z^2 \quad (23)$$

Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont les éléments β_{ij} d'une matrice symétrique β ce qui s'écrit :

$$M = \sum_{ij=1}^3 \beta_{ij} h_i h_j \quad (24)$$

avec $h_i = h, k, l$

$$\text{ou en notation matricielle } M = \tilde{h} \beta h \quad (25)$$

expression dans laquelle la matrice colonne h représente les 3 axes de coordonnées réciproques h, k, l .

Soit g la matrice métrique de composantes $g_{ij} = \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$ (26), produit scalaire des vecteurs unitaires de la maille élémentaire.

La composante quadratique moyenne du déplacement de l'atome dans la direction correspondant à h s'écrit alors

$$\tilde{h} \beta h / 2 \pi^2 \tilde{h} g^{-1} h \quad (27)$$

Nous désirons obtenir cette valeur suivant la direction du vecteur interatomique de séparation \vec{S}_0 qui est décrit à l'aide des coordonnées atomiques observées donc des composantes S_{0i} dans la maille directe

$$\vec{S}_0 = \sum_{i=1}^3 S_{0i} \vec{a}_i \quad (28)$$

Les composantes des axes réciproques sont données par la matrice produit $g S_0$ où S_0 représente la matrice colonne de composantes S_{0i}

$$\text{D'où } z^2 = (g S_0) \beta (g S_0) / 2 \pi^2 S_0 g S_0 \quad (29) \text{ en notation matricielle}$$

ce qui s'écrit également

$$\bar{r}^{-2} = \sum_{i,j=1}^3 \beta_{ij} U_i U_j / 2\pi^2 \sum_{i=1}^3 S_{\cdot i} U_i \quad \text{en notation algébrique}$$

en posant $U_i = \sum_{k=1}^3 (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_k) S_{\cdot k}$ (31)

La valeur de \bar{r}^{-2} quant à elle est proportionnelle à la somme des valeurs propres, c'est-à-dire à la trace, de la matrice produit βg (BUSING et LEVY 1958¹⁴⁰) soit :

$$\bar{r}^{-2} = \text{Tr} (\beta g) / 2 \pi^2 \quad (32) \quad \text{en notation matricielle}$$

$$\bar{r}^{-2} = \sum_{i,j=1}^3 \beta_{ij} (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) / 2 \pi^2 \quad (33) \quad \text{en notation algébrique}$$

On en déduit ω^{-2} d'après l'expression (23) (= (32) - (29)).

Nous avons écrit un programme permettant de calculer ω^{-2} et les différents types de corrections précédemment décrits.

A - 2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

I - ANALYSE PAR LES TENSEURS T L S

Les résultats de l'analyse des mouvements d'agitation thermique individuels des atomes de l'anion AlCl_4^- par la méthode des tenseurs T L S

TABEAU III A 1

	Cosinus directeurs des axes d'inertie			Cosinus directeurs des liaisons Al-Cl dans l'ordre 1,2,3,4			$\frac{2}{\sqrt{I_j}}$ en Å ²	Ecart type	Axes principaux de translation T		Axes principaux de libration L					
	(A.Q.M) en Å		Cosinus directeurs	(A.Q.M) en degrés		Cosinus directeurs										
CsAlCl ₄	0,9994	0,0000	0,0344	0,7798	0,0000	-0,6260	0,0023	0,0039	0,19	0,0000	-1,0000	0,0000	7,7	0,0000	-1,0000	0,0000
	0,0000	1,0000	0,0000	-0,8875	0,0000	-0,4609	0,0006	0,0010	0,18	-0,0568	0,0000	-0,9984	6,3	0,6331	0,0000	-0,7740
NH ₄ AlCl ₄	-0,0344	0,0000	0,9994	0,0742	0,8042	0,5896			0,17	0,9984	0,0000	-0,0568	4,8	0,7740	0,0000	0,6331
	0,9987	0,0000	0,0506	0,7940	0,0000	-0,6080			0,20	0,0000	-1,0000	0,0000	7,7	0,7245	0,0000	-0,6893
NOAlCl ₄	0,0000	1,0000	0,0000	-0,8701	0,0000	-0,4929			0,18	-0,1851	0,0000	-0,9827	7,4	0,0000	1,0000	0,0000
	-0,0506	0,0000	0,9987	0,0536	0,8067	0,5886			0,16	0,9827	0,0000	-0,1851	6,2	0,6893	0,0000	0,7245
Bloc Al(1)	0,9340	0,0000	0,1780	0,8346	0,0000	-0,5509			0,21	0,0000	-1,0000	0,0000	6,5	0,8456	0,0000	-0,5339
	0,0000	1,0000	0,0000	-0,8181	0,0000	-0,5751			0,21	-0,0811	0,0000	-0,9967	5,8	0,0000	1,0000	0,0000
Bloc Al(2)	-0,1780	0,0000	0,9840	0,0052	0,8134	0,5817			0,18	0,9967	0,0000	-0,0811	5,5	0,5339	0,0000	0,8456
	0,7702	0,6375	0,0187	0,7587	0,0980	-0,5937			0,20	-0,9085	0,4037	-0,1074	6,3	-0,8148	-0,5200	-0,2563
Bloc Al(1)	-0,5704	0,6755	0,4672	-0,8510	0,1822	-0,4925			0,19	-0,2534	-0,7371	-0,6265	5,4	-0,5792	0,7105	0,3998
	0,2852	-0,3706	0,8339	0,1307	-0,7690	0,6257			0,17	-0,3321	-0,5420	0,7720	2,7	-0,0258	0,4752	-0,8801
Bloc Al(2)	0,7215	-0,5399	0,4336	-0,8025	-0,1061	0,5871			0,19	-0,0048	0,5498	0,8353	6,9	0,3596	-0,6162	-0,7006
	0,6342	0,7666	-0,1007	0,8253	0,1373	0,5477			0,18	0,1676	0,8239	-0,5414	5,1	0,8592	0,5115	-0,0088
NaAlCl ₄ *	-0,2780	0,3477	0,8954	-0,1204	0,7977	-0,6042			0,16	-0,9858	0,1374	-0,0961	4,6	0,3638	-0,5989	0,7134
	0,7522	-0,2874	0,5030	0,7050	-0,2824	-0,5370			0,18	-0,9824	-0,1598	-0,0968	4,0	-0,8256	-0,5562	-0,0945
LiAlCl ₄	0,5637	0,7377	-0,3638	-0,8272	-0,3848	-0,4095			0,17	0,1057	-0,0466	-0,9933	3,7	-0,785	0,4219	0,8239
	-0,3329	0,6109	0,7183	-0,0383	-0,3819	0,9234			0,15	0,1543	-0,9861	0,0624	3,3	-0,4185	0,7160	-0,5589
LiAlCl ₄	0,7514	0,2365	0,6161	-0,0914	-0,4241	0,9010			0,18	-0,3618	0,9319	-0,0273	4,4	0,7839	0,1354	0,6055
	-0,2309	0,9688	-0,0902	0,3265	0,9285	0,1768			0,16	0,2672	0,0756	-0,9607	3,5	0,3045	-0,9343	-0,1854
LiAlCl ₄	-0,6182	-0,0745	0,7825	0,7451	-0,4238	-0,5150			0,15	-0,8931	-0,3549	-0,2763	2,1	0,5410	0,3298	-0,7737
				-0,8487	-0,0255	-0,5282										

A.Q.M. : amplitude quadratique moyenne

* Toutes les valeurs relatives à NaAlCl₄ sont calculées à partir de la maille d'orientation non normalisée décrite dans le paragraphe suivant (C).



sont rassemblés dans le tableau III.A.1. Nous y avons également fait figurer les cosinus directeurs des axes principaux d'inertie et, à titre de comparaison, ceux des liaisons Al-Cl. Nous remarquons l'excellent accord obtenu avec les tétrachloroaluminates de sodium et de lithium. Le modèle de bloc rigide semble donc parfaitement adapté dans le cas de ces deux sels. En ce qui concerne les autres, l'accord est encore bon, ce qui signifie que la contribution du mouvement de bloc rigide est certainement importante. Remarquons également qu'il n'y a pas de correspondance entre les directions des axes principaux de libration et celles des liaisons Al-Cl. Ceci traduit le fait qu'aucune liaison Al-Cl ne joue un rôle particulier donc qu'aucune interaction particulière Cl ---- M⁺ n'existe. Autrement dit ceci confirme le caractère ionique de l'ensemble de ces structures. Cette caractéristique a également été prouvée par SCHEINERT et WEISS³⁶ grâce aux mesures de RMN et de RQN dans NaAlCl₄. Selon ces auteurs la valeur de la constante de couplage quadrupolaire nucléaire de ²³Na dans NaAlCl₄, ainsi que l'absence de relation simple entre les cosinus directeurs du tenseur GCE (gradient de champ électrique) au site de ²³Na d'une part et la coordination des ions Na⁺ dans le réseau de NaAlCl₄ d'autre part, indiquent également clairement le caractère ionique prédominant de cette structure.

II - CORRECTION DES DISTANCES (Al-Cl) ET DISCUSSION

La comparaison des seules distances d(Al-Cl) résultant de l'affinement (distances observées) semblerait indiquer qu'il existe une corrélation entre la taille du cation et la valeur moyenne de la distance d(Al-Cl) de l'anion correspondant, ces grandeurs variant en sens inverse (tableau III-A-2). Or l'augmentation de taille du cation va de pair avec celle de l'agitation thermique des atomes ... et avec celle de l'indice d'accord R .

TABLEAU III A 2 : Distances moyennes et coefficients d'agitation thermique isotrope dans les tétrachloroaluminates.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NO ⁺	NH ₄ ⁺	Cs ⁺
<Al-Cl>	2,137	2,135	2,129	2,119	2,117	2,119 ₅
<Cl-Cl>	3,49	3,49	3,47 ₅	3,46	3,46	3,46
<Beq>	3,01	3,30	4,48	5,78	6,56	6,78
R _ω	3,5 %	3,9 %	4,6 %	5,4 %	6,9 %	6,0 %

Les résultats de l'analyse TLS ont donc été utilisés pour corriger les distances Al-Cl des effets de l'agitation thermique. Nous avons aussi appliqué les corrections relatives au "mouvement de chevauchement" de BUSING et LEVY décrit précédemment, étant donné que l'agitation thermique de l'atome d'aluminium est toujours inférieure à celle des atomes de chlore. Nous avons fait figurer également les valeurs limites inférieures et supérieures définies par BUSING et LEVY (Tableau III-A-3). Nous constatons immédiatement que chacune des distances corrigées se situe à l'intérieur de l'intervalle ainsi défini, quel que soit le modèle utilisé (bloc rigide ou chevauchement). Chacun de ces deux modèles est donc physiquement acceptable.

Etant donnée la symétrie tétraédrique de l'anion AlCl_4^- , il faut remarquer que toutes les distances sont affectées du même terme correctif si l'on utilise le modèle de bloc rigide. Ce modèle est, nous l'avons vu, le mieux adapté pour Li et NaAlCl_4 . Les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de chlore des anions AlCl_4^- sont d'ailleurs du même ordre de grandeur dans ces structures. Il n'en est pas de même dans les autres sels pour lesquels les

TABLEAU III A 3 : Distances Al-Cl observées et corrigées (en Å) dans les différents sels.

	Distances observées Al-Cl (dans l'ordre 1-2-3-4) avec la moyenne	Valeurs limites		Valeurs corrigées	
		inférieures	supérieures	Mouv ^t de bloc rigide	Mouv ^t de chevau- chement
CsAlCl ₄	2,115 2,101 <2,119 ₅ > 2,131 (x2)	2,121 2,120 2,132	2,232 2,268 2,227	2,154 2,140 <2,158 ₅ > 2,170	2,141 2,157 <2,145 ₅ > 2,142
NH ₄ AlCl ₄	2,116 2,102 <2,117 ₅ > 2,126 (x2)	2,125 2,120 2,130	2,247 2,260 2,236	2,165 2,151 <2,166 ₅ > 2,175	2,150 2,155 <2,150> 2,147
NOAlCl ₄	2,121 2,104 <2,119> 2,125 (x2)	2,126 2,111 2,127	2,248 2,237 2,234	2,155 2,138 <2,153> 2,159	2,146 2,135 <2,141> 2,142
AlCl ₄	Al(1) 2,119 2,136 <2,133 ₅ > 2,139 2,140 <2,129>	2,123 2,138 2,141 2,142	2,226 2,224 2,240 2,239	2,143 2,161 <2,158> 2,164 2,164	2,141 2,151 <2,149 ₅ > 2,152 2,154 <2,147>
	Al(2) 2,137 2,115 <2,124> 2,123 2,122	2,140 2,124 2,125 2,126	2,238 2,239 2,218 2,216	2,168 2,146 <2,155> 2,154 2,153	2,154 2,148 <2,145> 2,136 2,141
NaAlCl ₄	2,129 2,142 <2,136> 2,140 2,134	2,130 2,143 2,141 2,135	2,198 2,208 2,210 2,207	2,142 2,155 <2,149> 2,153 2,147	2,138 2,150 <2,145> 2,149 2,142
LiAlCl ₄	2,127 2,146 <2,137 ₅ > 2,154 2,123	2,128 2,147 2,155 2,124	2,195 2,209 2,220 2,192	2,139 2,158 <2,149 ₅ > 2,166 2,135	2,136 2,153 <2,145> 2,162 2,130



écarts entre ces coefficients sont beaucoup plus importants surtout pour NH_4 et CsAlCl_4 (en particulier Cl(2)). Il nous semble donc préférable de retenir pour K, NO, NH_4 et CsAlCl_4 le second modèle (mouvement de "chevauchement").

Nous constatons alors que les valeurs moyennes des distances Al-Cl sont comprises pour toute cette famille, entre 2.141 (sel de nitrosyle) et 2.150 Å (sel d'ammonium) alors que les mêmes non corrigées sont comprises entre 2.117₅ et 2.137₅ Å. De même les valeurs extrêmes corrigées valent 2.135 Å (Al-Cl(4) dans Li et Al-Cl(2) dans NO) et 2.166 Å (Al-Cl(3) dans Li), contre 2.101 Å (Al-Cl(2) dans Cs) et 2.154 Å (Al-Cl(3) dans Li) aux valeurs non corrigées.

Les corrections effectuées conduisent donc pratiquement à la même valeur moyenne à un centième d'Angstrom près, voisine de celle obtenue par diffraction électronique en phase gazeuse : 2,16 Å, et tendent également à "niveler" les écarts à l'intérieur d'un même anion.

Il est utile de rappeler par ailleurs que la nature des cristaux étudiés nous a interdit de procéder dans la majorité des cas à des corrections d'absorption (à l'exception du sel de césium). Or il est reconnu que le fait de devoir négliger ces effets affecte principalement les paramètres d'agitation thermique (COPPENS¹⁴¹ 1969 ; KRATKY et DUNITZ¹⁴² ; MURRAY-RUST et MURRAY-RUST¹⁴³, PAYAN et HASER¹⁴⁴ 1976) qui sont justement à la base des corrections de distances intraioniques. De plus, même dans le cas du sel de césium où nous avons pu tenir compte des effets de l'absorption, l'agitation thermique est telle (9,20 Å² pour Cl(2)) que l'on doit être à la limite de validité des approximations : celles quadratiques conventionnelles pour les effets du mouvement thermique, ainsi que celles utilisées pour évaluer les termes correctifs par BUSING et LEVY¹³⁵. Les grandeurs que l'on obtiendrait à l'aide de mesures réalisées à basse température par exemple seraient certainement encore plus voisines tout au moins avec les cations les plus volumineux.

L'anion AlCl_4^- apparaît donc remarquablement constant en dimensions (longueur Al-Cl) quelle que soit la nature du cation alcalin associé. Ces résultats sont en accord avec les observations de SCHEINERT et WEISS³⁶ sur NaAlCl_4 et celles de MERRYMAN et COLL.¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ sur d'autres tétrachloroaluminates. Ces auteurs ont remarqué par RQN du ³⁵Cl que l'étalement des valeurs des constantes de couplage des différents atomes de chlore était faible, ce qu'ils attribuent aux faibles variations d (Al-Cl).

B - COMPARAISON DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN

Cette stabilité de l'anion AlCl_4^- se manifeste également en diffusion RAMAN, la valeur de la fréquence de la vibration d'élongation symétrique de la liaison Al-Cl ne variant que de quelques cm^{-1} (entre 349 cm^{-1} pour NaAlCl_4 et 356 cm^{-1} pour NH_4 et RbAlCl_4). Les fréquences des autres vibrations sont plus difficiles à comparer à cause des éclatements différents suivant les symétries de site rencontrées (tableau III-B-1). Il faut néanmoins remarquer que les domaines spectraux respectifs de chacune des vibrations sont très voisins. Lors du changement de cation les glissements les plus importants sont ceux relatifs aux modes ν_4 (F_2) de NOAlCl_4 (220 cm^{-1} au lieu de 185 en moyenne dans les autres sels) et ν_3 de LiAlCl_4 (plus de 50 cm^{-1} entre les composantes extrêmes).

TABLEAU III B 1 : Valeurs extrêmes des composantes des 4 modes normaux de vibration des tétrachloroaluminates alcalins.

(à 298 K, monocristaux sauf en ce qui concerne le sel de lithium polycristallin).

CsAlCl_4	RbAlCl_4	KAlCl_4	NaAlCl_4	LiAlCl_4	NH_4AlCl_4	NOAlCl_4	
506 à 484	505 à 486	505 à 478	494 à 466	518 à 485	503 à 485	470	$\nu_3(F_2)$
354	356	354	349	352	356	353	$\nu_1(A_1)$
179 à 189	178 à 190	181 à 192	170 à 200	167 à 192	184	220	$\nu_4(F_2)$
126 à 130	125 à 130	126 à 133	119 à 145	123 à 132	126	128	$\nu_2(E)$

A propos de ce dernier sel, comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre II, 3 composantes de la vibration d'élongation antisymétrique ν_3 sont déjà visibles dans le spectre de diffusion du composé fondu. RYTTER et ØYE ont montré, à l'aide d'un modèle très simplifié constitué d'une chaîne linéaire infinie ... Cl - Al - Cl ... Li ... Cl - Al - Cl ..., que l'introduction de la constante de force Li ... Cl dans un calcul de fréquences permettait de rendre compte qualitativement du phénomène observé. Il doit *a fortiori* en être de même à l'état solide.

Plusieurs auteurs dont ADAMS¹⁴⁷ (1967), CLARK¹⁴⁸ (1967) FINCH, GATES, RADCLIFFE, DICKSON et BENTLEY¹⁴⁹ (1970) ont signalé que le cation affectait les fréquences de vibration d'un anion halogéné à l'état solide, en indiquant toutefois que ce problème était très complexe ! En effet la seule manière de caractériser correctement ce type d'interaction serait de calculer les fréquences optiquement actives dans le cristal ainsi que le font SHIMANOUCI et ses collaborateurs¹⁵⁰⁻¹⁵¹. Ces calculs sont très compliqués et n'ont jusqu'à présent été réalisés que pour des sels dont les anions ont une symétrie élevée : octaédrique (K_2PtCl_6), plan carrée (K_2PtCl_4)¹⁵⁰ ou tétraédrique ($K_2Cd(CN)_4$)¹⁵¹, dans des systèmes cristallins également de grande symétrie (cubique ou quadratique). Ils prouvent néanmoins qu'il est nécessaire de faire intervenir un couplage vibrationnel entre l'anion et le cation antagoniste pour interpréter les spectres obtenus.

C - FILIATION DES ARRANGEMENTS SPATIAUX DANS LA FAMILLE DES TETRACHLOROALUMINATES ALCALINS ET PSEUDOALCALINS.

I - ARRANGEMENTS SPATIAUX

Si nous examinons la famille des fluoroborates (MBF_4), nous constatons que pour tous les cations Cs^+ , Rb^+ et K^+ les structures à température ambiante sont isomorphes : système orthorhombique et groupe spatial $Pnma$

(CLARK et LYNTON¹⁵² 1969, BRUNTON¹⁵³ 1968). De même les perchlorates de potassium $KClO_4$ (MANI¹⁵⁴ 1957 ; JOHANSSON et LINDQVIST¹⁵⁵ 1977) et d'ammonium NH_4ClO_4 ⁹⁴⁻⁹⁵ appartiennent également à ce groupe structural.

En ce qui concerne les tétrachloroaluminates alcalins, ces sels présentent d'abord une assez grande diversité d'arrangements spatiaux : depuis $Pnma$ (type $CsAlCl_4$) jusque $P2_1/c$ ($LiAlCl_4$) en passant par $P2_1$ ($KAlCl_4$) et $P2_1^2_1^2_1$ ($NaAlCl_4$). Si nous mettons à part $LiAlCl_4$ à cause du caractère spécial du lithium, premier élément de la colonne des métaux alcalins, nous remarquons que nous passons curieusement d'un système orthorhombique ($Pnma$) à un autre moins symétrique ($P2_1^2_1^2_1$) par l'intermédiaire d'un monoclinique ($P2_1$). Comme la multiplicité de ces différentes mailles est identique ($Z = 4$), il paraissait intéressant d'essayer de voir si cette diversité résultait de faibles déformations progressives ou au contraire d'arrangements différents. A cet égard, la comparaison des paramètres des mailles et de leurs volumes pouvait déjà fournir une indication intéressante (tableau III-C-1).

TABLEAU III C 1 : Paramètres (Å) et volumes des mailles.

	$LiAlCl_4$	$NaAlCl_4$	$KAlCl_4$	$NOAlCl_4$	NH_4AlCl_4	$RbAlCl_4$	$CsAlCl_4$
a	7,007 (3)	10,322 (3)	10,481 (9)	10,411 (8)	11,022 (6)	11,136 (10)	11,641 (8)
b	6,504 (4)	9,886 (3)	7,183 (5)	7,055 (3)	7,072 (3)	7,084 (6)	7,116 (5)
c	12,995 (10)	6,167 (2)	9,273 (5)	9,461 (5)	9,257 (9)	9,258 (9)	9,373 (7)
	$\beta=93,32(5)$		$\alpha=93,10(3)$				
v	591	629	698	695	722	731	776

De ce tableau, il ressort immédiatement la similitude des mailles des sels de Rb^+ et NH_4^+ (ce qui n'est pas surprenant étant donné que l'on a coutume d'assimiler l'ion NH_4^+ , du point de vue taille, à l'ion Rb^+), mais aussi entre K^+ et NO^+ . Nous avons déjà signalé cette parenté qui justifie le choix d'une orientation non normalisée de la maille $\text{P}2_1$ (axe 2_1 suivant a).

Il semblerait également qu'en permutant les axes b et c de NaAlCl_4 , on puisse parvenir à une maille voisine de celles des cations de taille supérieure. En fait, cette permutation ne révèle aucune ressemblance. Cette discontinuité entre KAlCl_4 et NaAlCl_4 nous paraissait d'autant plus surprenante que, comme nous l'avons vu précédemment (chapitre II), le cristal de KAlCl_4 se comporte en diffusion RAMAN comme si son groupe spatial était $\text{P}2_12_12_1$, qui est précisément le groupe spatial du sel de sodium. Un examen attentif des différentes projections réalisées après diverses combinaisons de permutations d'axes nous a permis de découvrir la filiation existant entre ces mailles (Na^+ et K^+).

Partant de NaAlCl_4 et de l'orientation conventionnelle utilisée par BAENZIGER³³ pour ce groupe orthorhombique (indices 1) : $a_1 > b_1 > c_1$, nous passons d'abord à un système d'axes (indices 2) tels que $a_2 = b_1$, $b_2 = c_1$ et $c_2 = a_1$ avec les changements d'indices de MILLER correspondants $h_2 = k_1$, $k_2 = l_1$ et $l_2 = h_1$. Nous transformons ensuite les coordonnées atomiques de telle manière que $x_2 = -y_1$, $y_2 = z_1$ et $z_2 = -x_1$ (changement d'émantiomorphes), ce qui entraîne pour les coefficients de DEBYE WALLER :

$$(\beta_{11})_2 = (\beta_{22})_1, (\beta_{22})_2 = (\beta_{33})_1, (\beta_{33})_2 = (\beta_{11})_1, (\beta_{12})_2 = -(\beta_{23})_1, (\beta_{13})_2 = (\beta_{12})_1,$$

$$(\beta_{23})_2 = -(\beta_{13})_1$$

De plus pour homogénéiser les numérotations atomiques, nous modifions les appellations de la manière suivante :

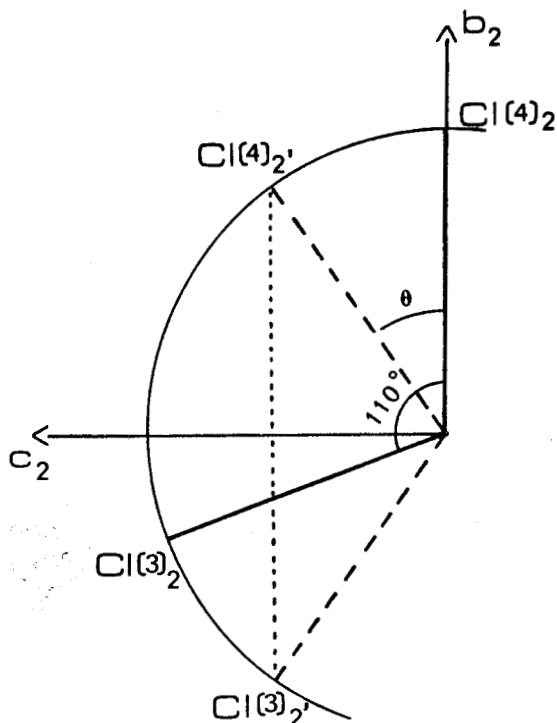
$$\text{Cl}(4)_2 \equiv \text{Cl}(1)_1, \quad \text{Cl}(1)_2 \equiv \text{Cl}(2)_1, \quad \text{Cl}(3)_2 \equiv \text{Cl}(3)_1 \quad \text{et} \quad \text{Cl}(2)_2 \equiv \text{Cl}(4)_1$$

Enfin sur les coordonnées de Na^+ , nous appliquons la carte de symétrie 2 du groupe $P2_12_12_1$: $1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z$, ce qui entraîne également l'inversion des signes pour $(\beta_{13})_2$ et $(\beta_{23})_2$

L'ensemble de ces transformations conduit à une nouvelle description de la structure du tétrachloroaluminate de sodium (Fig. III-C-1 et III-C-2) caractérisée par les valeurs rassemblées dans les tableaux III-C-1 et III-C-2. Il faut remarquer que les cartes de symétrie du groupe $P2_12_12_1$ ne sont pas modifiées par les permutations d'axes car chacun d'eux est situé de la même manière par rapport à l'origine.

Selon cette nouvelle orientation, la liaison Al-Cl (4) est pratiquement parallèle à celle de l'axe \vec{b} , et la liaison Al-Cl(3) parallèle à celle de l'axe \vec{c} dans la projection (100).

FIGURE III C 3



Nous avons remarqué alors qu'il suffisait de faire subir au motif anionique une rotation de $\theta = 35^\circ$ autour d'un axe parallèle à \vec{a} passant par l'atome d'aluminium (Figure III-C-3) pour que les atomes $\text{Cl}(4)_2$ et $\text{Cl}(3)_2$ viennent dans les positions $\text{Cl}(4)_2'$ et $\text{Cl}(3)_2'$, caractérisées par la même cote selon \vec{c} , cette disposition étant réalisée dans les composés de groupe spatial Pnma.

En tenant compte de la translation $y = -0,20707$ et $z = -0,96226$ nécessaire pour

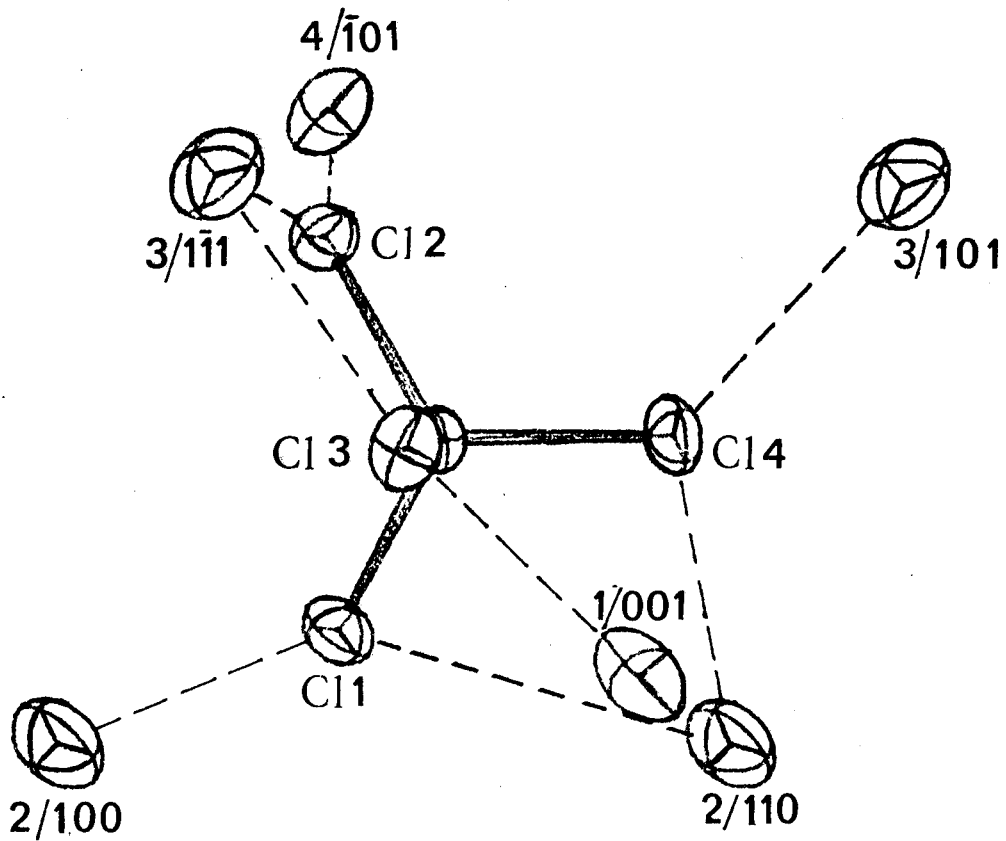


FIGURE III C.1 : Environnement anionique dans NaAlCl_4 (dans la nouvelle orientation de la maille)

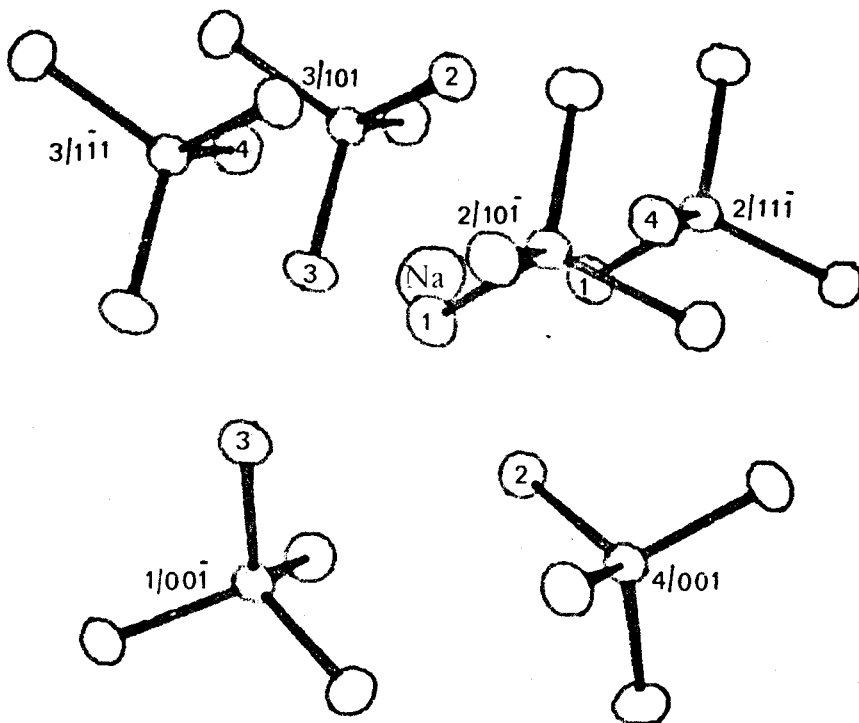


FIGURE III.C.2 : Environnement cationique dans NaAlCl_4 (dans la nouvelle orientation de la maille)



TABLEAU III C 1 (a) : Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) de NaAlCl_4

	x	y	z
Al	51429 (6)	20707 (9)	96226 (6)
Cl (1)	68550 (5)	10957 (9)	85152 (5)
Cl (2)	33503 (5)	7337 (9)	87726 (5)
Cl (3)	52257 (6)	7458 (9)	115367 (5)
Cl (4)	50874 (6)	55281 (8)	96786 (6)
Na^+	71353 (12)	31122 (23)	37466 (15)

TABLEAU III C 1 (b) : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) de NaAlCl_4

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Al	654 (5)	1233 (13)	549 (4)	46 (7)	0 (4)	5 (6)
Cl (1)	756 (4)	2219 (13)	809 (4)	210 (6)	154 (4)	-90 (7)
Cl (2)	719 (4)	2216 (13)	761 (4)	-98 (6)	-86 (4)	-188 (7)
Cl (3)	1081 (5)	1888 (11)	596 (4)	-153 (7)	-107 (4)	237 (6)
Cl (4)	972 (5)	1169 (10)	904 (5)	99 (6)	88 (4)	51 (5)
Na^+	1334 (13)	3229 (32)	1438 (13)	666 (18)	208 (12)	-107 (24)

BUS
LILLE

TABLEAU III C 2 : Environnements cationique et anionique (en Å)

Na ⁺ ...	Cl (1)	2/10 $\bar{1}$	2,791(2)	Cl(1)...	{ Na ⁺ 2/110	3,717
	Cl (3)	3/101	2,859 (2)		{ Na ⁺ 2/100	2,791
	Cl (2)	4/001	2,951 (2)	Cl(2)...	{ Na ⁺ 4/ $\bar{1}$ 01	2,951
	Cl (4)	2/11 $\bar{1}$	3,028 (2)		{ Na ⁺ 3/ $\bar{1}$ 11	3,066
	Cl (2)	3/101	3,066 (2)	Cl(3)...	{ Na ⁺ 1/001	3,301
	Cl (4)	3/1 $\bar{1}$ 1	3,164 (2)		{ Na ⁺ 3/ $\bar{1}$ 11	2,859
	Cl (3)	1/00 $\bar{1}$	3,301 (2)	Cl (4)...	{ Na ⁺ 2/110	3,028
	Cl (1)	2/11 $\bar{1}$	3,717 (2)		{ Na ⁺ 3/101	3,164

Code des positions équivalentes :

1 : x, y, z ; 2 : 1/2 - x, \bar{y} , 1/2 + z ; 3 : \bar{x} , 1/2 + y, 1/2 - z ;

4 : 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z} .

TABLEAU III C 3 : Coordonnées atomiques ($\times 10^5$), de la maille hypothétique de NaAlCl₄ obtenue par rotation du motif anionique.

	x ₂ '	y ₂ '	z ₂ '
Al	51429	20707	96226
Cl(1)	68550	23352	83814
Cl(2)	33503	17915	84681
Cl(3)	52257	-8522	107365
Cl(4)	50874	48491	108533



garder l'atome d'aluminium fixe au cours de cette rotation, les coordonnées atomiques dans cette maille hypothétique se déduisent donc de celles dans la maille réelle par la transformation

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

Nous obtenons ainsi les valeurs du tableau III-C-3 (indices 2')

Pour visualiser cette filiation structurale entre les sels Cs^+ , NH_4^+ , NO^+ , K^+ et Na^+ nous avons représenté sur les figures III-C-4 (a, b, c) les projections suivant les 3 axes cristallographiques des structures des sels Cs^+ , NH_4^+ , NO^+ et K^+ et sur les figures III-C-5 (a, b, c) celles de NH_4^+ , K^+ , Na^+ hypothétique et Na^+ .

Elles indiquent clairement qu'en dépit des modifications qui apparaissent lorsque l'on change de cation, le type d'empilement et la disposition relative anion-cation restent fondamentalement les mêmes lorsque l'on passe de Cs^+ à Na^+ .

En ce qui concerne NaAlCl_4 et LiAlCl_4 les différences de paramètres sont trop importantes pour que la comparaison de ces 2 structures soit encore significative (Fig. III-C-6 et III-C-7)

II - ENVIRONNEMENTS ANION-CATION

Ces modifications structurales résultent en fait de la taille respective de chacun des cations et se traduisent par des variations de coordinence. Nous avons rassemblé ces indications dans le tableau III-C-4

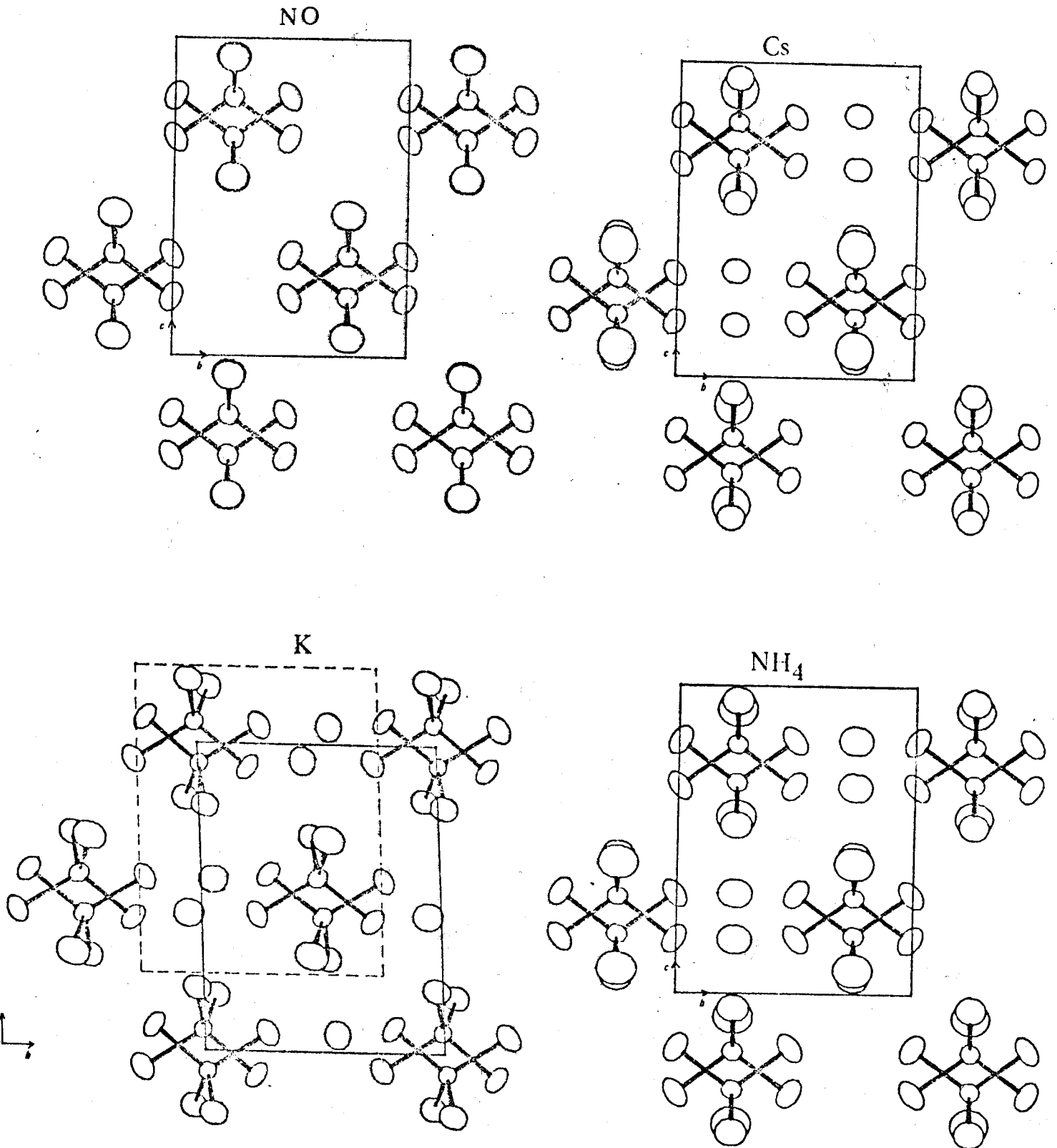


FIGURE III C. 4(a) : Projections suivant l'axe \vec{a} des structures des sels Cs^+ , NH_4^+ , NO^+ et K^+
 (pour K^+ en traits pleins la maille P2_1 ,
 en pointillés la pseudomaille $\text{P2}_1/m$
 pour NO^+ nous n'avons pas représenté le cation à cause du désordre).

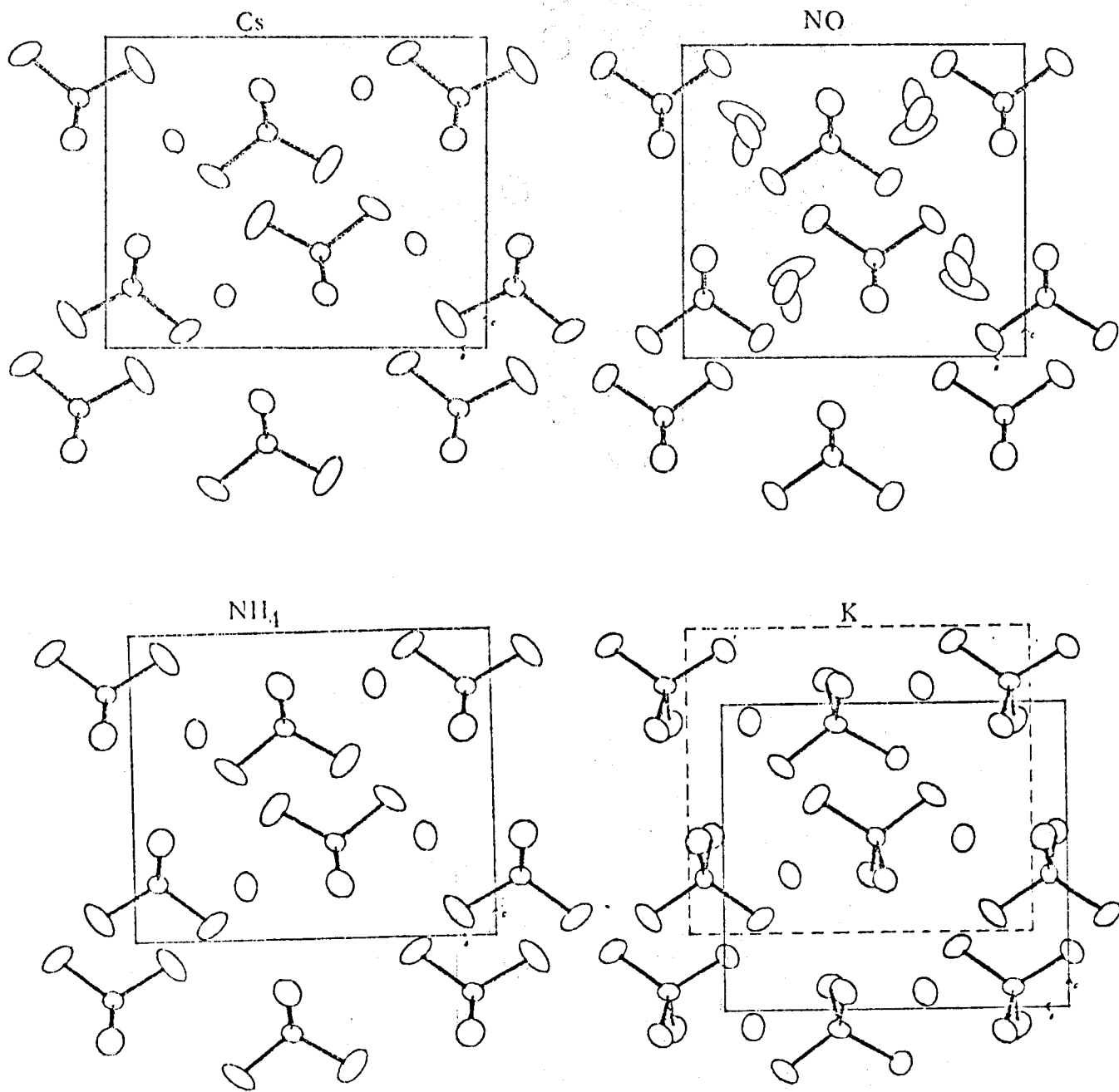


FIGURE III.C.4(b) : Projections suivant l'axe \vec{b} des structures des sels Cs^+ , NH_4^+ , NO^+ et K^+



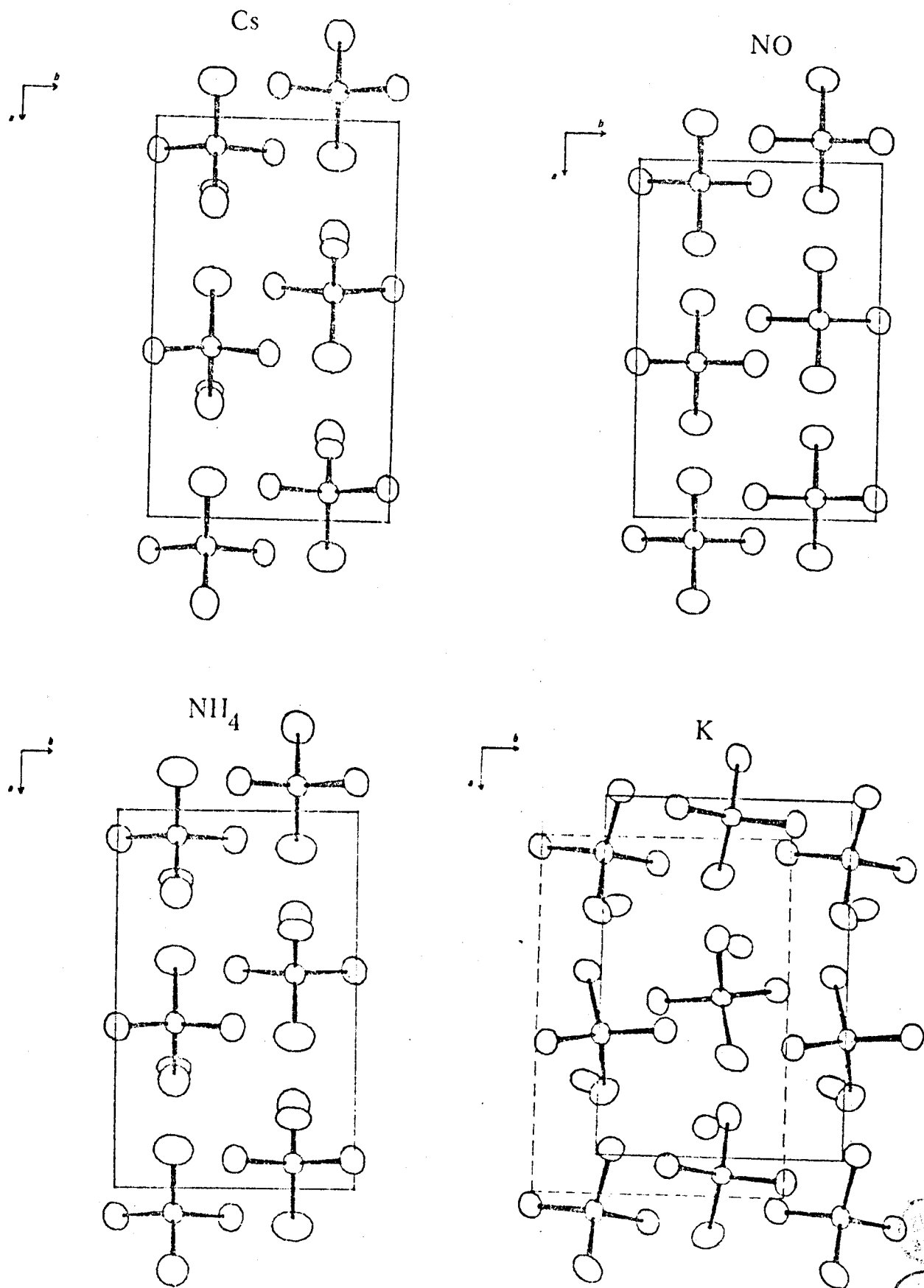
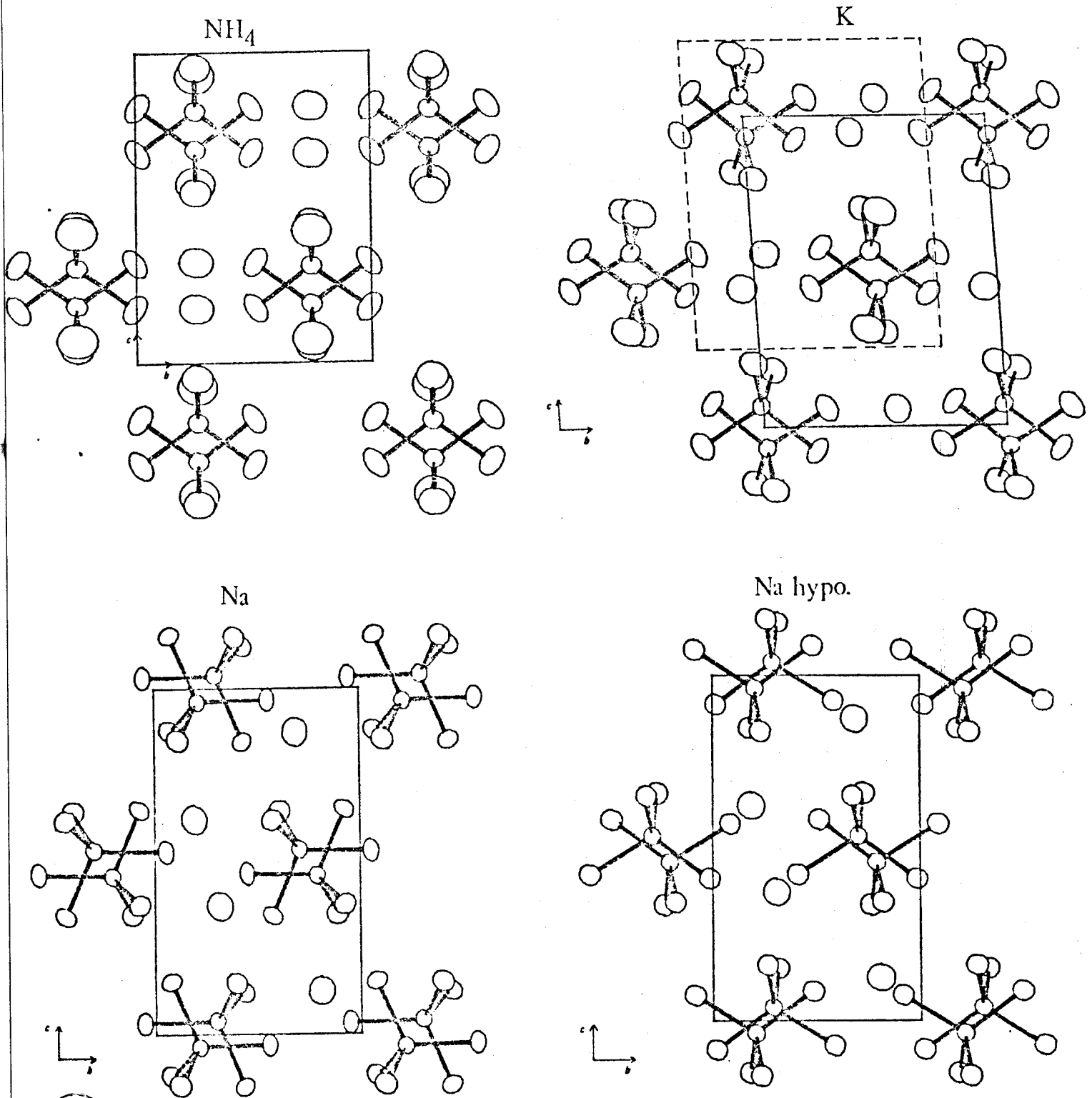


FIGURE III.C.4(c) : Projections suivant l'axe \vec{c} des structures des sels Cs^+ , NH_4^+ , NO^+ et K^+





BIS
LILLE

FIGURE III C.5(a) : Projections suivant l'axe \vec{a} des structures des sels NH₄⁺, K⁺, Na⁺ hypothétique et Na⁺

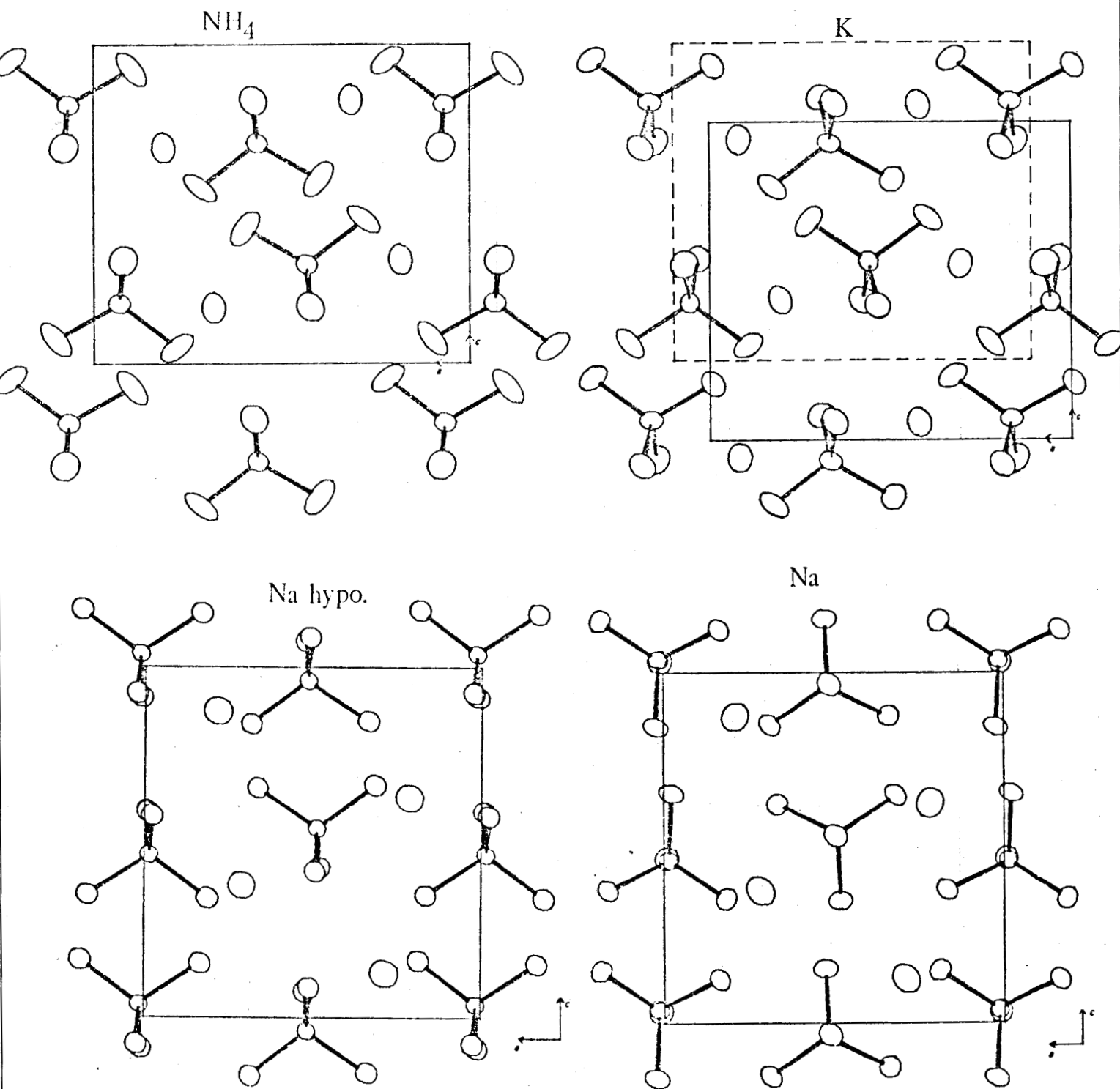


FIGURE III C. 5(b) : Projections suivant l'axe \vec{b} des structures des sels NH_4^+ , K^+ , Na^+ hypothétique et Na^+

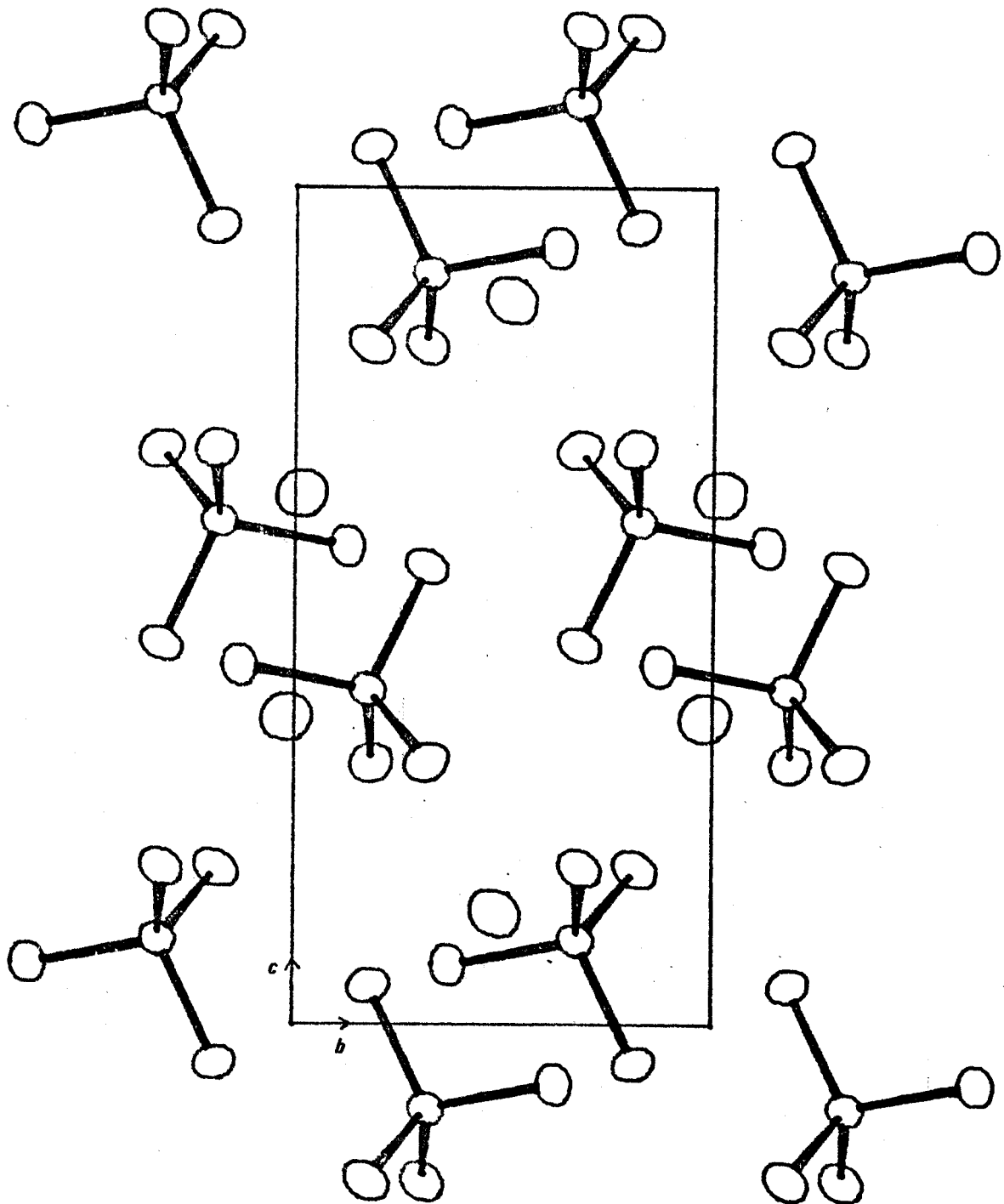


FIGURE III C.6 : Projection suivant l'axe \vec{a} de la structure de LiAlCl_4



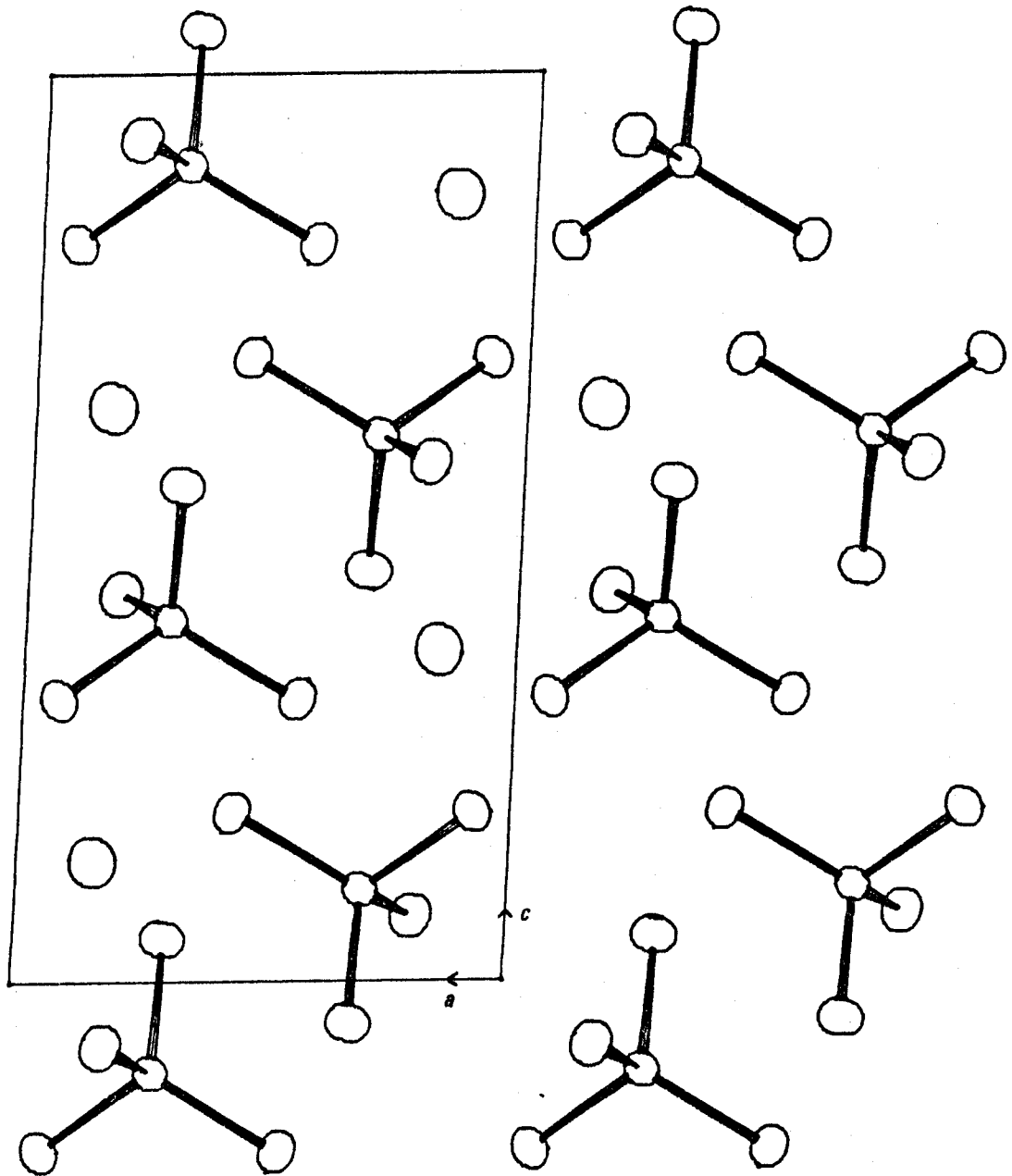


FIGURE III C.7: Projection suivant l'axe \vec{b} de la structure de LiAlCl_4

TABLEAU III C 4 : Coordination dans les tétrachloroaluminates

Environnement du cation		Environnement de l'anion	
	nombre d'atomes de chlore	nombre de tétraèdres AlCl_4	nombre de cations
Li^+	6	4	4
Na^+	8	6	6
K^+	9	7	7
NH_4^+	12	7	7
Cs^+	12	7	7

Nous voyons que l'on passe de la coordinence 4/4 pour Li^+ à 6/6 pour Na^+ et 7/7 pour les autres cations. Néanmoins K^+ n'est entouré que de 9 atomes de Cl au lieu de 12 pour NH_4^+ et Cs^+ , ce qui l'apparente d'avantage à NaAlCl_4 (8Cl). Mais ces *distinguos* sont assez formels car l'étalement des distances $\text{M} \dots \text{Cl}$ est important ainsi que nous le rappelons dans le tableau III-C-5

TABLEAU III C 5 : Comparaison des distances interioniques dans les tétrachloroaluminates

Cation	$d(\text{M}^+ \dots \text{Cl})$	$d(\text{M}^+ \dots \text{Cl}^-)$	$d(\text{M}^+ \dots \text{Cl})$	$d(\text{M}^+ \dots \text{Al})$
	min.	dans les chlorures MCl	max.	min.
Li^+	2,454	2,566	2,823	3,308
Na^+	2,791	2,814	3,717	3,724
K^+	3,200 *	3,139	3,894	4,108
NH_4^+	3,328		4,323	4,447
Cs^+	3,584	3,560	4,364	4,599

* valeur moyenne calculée pour les 2 ions K^+ cristallographiquement indépendants.

Un essai d'éclaircissement du problème de l'arrangement des ions dans un réseau a été réalisé récemment par O'KEEFFE¹⁵⁶. Cet auteur montre que l'image conventionnelle des ions empilés de façon compacte est erronée et qu'elle dissimule une différence fondamentale entre les structures ioniques d'une part et les structures métalliques (et celles des alliages) d'autre part. Il aboutit aux conclusions suivantes :

- a) pour un nombre de coordination donné dans les cristaux ioniques, la distance cation-anion est essentiellement constante.
- b) par suite de cette contrainte (a) la structure des cristaux dans lesquels les énergies électrostatiques prédominent est proche de celle présentant le volume maximum (ce qui correspond à une énergie électrostatique minimum et à une constante de MADELUNG maximum pour une distance interionique donnée).
- c) en conséquence de (b) les ions de même nature sont disposés de façon à être les plus éloignés les uns des autres. Cet arrangement est appelé "eutactique"

Cette nouvelle approche vérifiée sur plusieurs exemples relatifs à des ions monoatomiques, ressemble d'ailleurs par certains côtés à la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) de NYHOLM-GILLESPIE¹⁵⁷⁻¹⁵⁸ (étendue par JENKINS et WADDINGTON¹⁵⁹ 1975) relative à la disposition spatiale des ligands autour d'un atome central.

En ce qui concerne les tétrachloroaluminates, sels à anions complexes polyatomiques, il faut donc ajouter la contrainte supplémentaire que les Cl ne sont pas indépendants et l'arrangement spatial doit résulter d'un compromis entre de telles règles générales et l'existence de tétraédres. On comprend ainsi qu'il soit difficile de prévoir cet arrangement, mais le calcul des compacités des différentes structures peut nous fournir des indications intéressantes.

D - CALCUL DES COMPACITES

Si l'on essaie de calculer la compacité de chacune des structures on se heurte à plusieurs problèmes.

. le premier tient au fait que dans les sels ioniques $MAlCl_4$, les liaisons Al-Cl de l'anion ont évidemment un caractère covalent important étant donnée sa géométrie tétraédrique. Se pose donc un problème de choix pour la taille du chlore : faut-il utiliser le rayon ionique de Cl^- ou celui de VAN DER WAALS de Cl.

. le second provient de la notion même de rayon ionique. Les valeurs de PAULING¹⁶⁰ (1960), encore largement utilisées, conduisent de façon générale à des anions de tailles supérieures à celles de la plupart des cations ($Cl^- = 1,81$, $F^- = 1,36$ et $Na^+ = 0,95 \text{ \AA}$). Les travaux de TOSI¹⁶¹ (1964) ont apporté les preuves, aussi bien expérimentales que théoriques, que les valeurs des rayons ioniques (dans la mesure où ce concept garde une signification) étaient assez nettement différentes de celles de PAULING. Les données les plus cohérentes basées sur des théories récentes et sur des cartes expérimentales de densité électronique sont celles tabulées par SHANNON et PREWITT¹⁶² (1969) et SHANNON¹⁶³ (1976). Dans ces tables par exemple, pour une coordination 6, $O^{2-} = 1,26$, $F^- = 1,19$ et $Na^+ = 1,16 \text{ \AA}$. Mais les valeurs calculées sur ces bases ne sont valables en toute rigueur que pour des cations associés à des anions oxyde ou fluorure presque exclusivement.

Pour réaliser ce calcul nous avons donc dû faire plusieurs approximations que nous essaierons de justifier.

Tout d'abord les distances Al-Cl dans tous les sels, corrigées des effets de l'agitation thermique, sont pratiquement constantes nous l'avons vu et la valeur moyenne voisine de $2,15 \text{ \AA}$. Il en est de même pour les angles dont

la valeur moyenne est celle caractéristique d'un tétraédre non déformé. Nous avons donc utilisé comme modèle le même tétraédre régulier pour chacun des sels. En ce qui concerne le volume occupé par chaque chlore nous avons choisi le volume de VAN DER WAALS évalué par BONDI¹⁶⁴ (1964) avec $r = 1,75 \text{ \AA}$ (les ions Cl^- en contact dans LiCl sont séparés de $3,63 \text{ \AA}$ soit $r = 1,81 \text{ \AA}$). Avec cette valeur nous obtenons un tétraédre AlCl_4 constitué à l'aide de 4 Cl assimilés à des sphères tangentes non déformées. Remarquons que pour les structures les plus symétriques (groupe Pnma) où les sites cristallographiques des anions sont les miroirs $y = 1/4$ et $3/4$, nous retrouvons avec ce modèle très sensiblement la valeur du paramètre $b = 4 \times r_{\text{Cl}} = 7 \text{ \AA}$ ($7,055 \text{ \AA}$ dans NOAlCl_4), ce qui justifie la valeur de r_{Cl} .

Pour calculer le volume de VAN DER WALLS, reste à évaluer le rayon de l'atome d'aluminium. Nous avons choisi $r_{\text{Al}} = 1,25 \text{ \AA}$ qui correspond à un atome occupant tout l'espace laissé au centre du tétraédre. Cette valeur est à rapprocher de celle proposée par VAN VECHTEN et PHILLIPS¹⁶⁵ (1970) pour le rayon covalent de l'aluminium en coordination tétraédrique : $1,23 \text{ \AA}$. Le choix du rayon de l'atome central d'Al influe d'ailleurs peu sur le volume occupé par l'ensemble de l'édifice tétraédrique tant qu'il reste voisin de $1,25 \text{ \AA}$.

La figure III-D-1 représente un plan de symétrie du tétraédre AlCl_4^- ainsi défini.

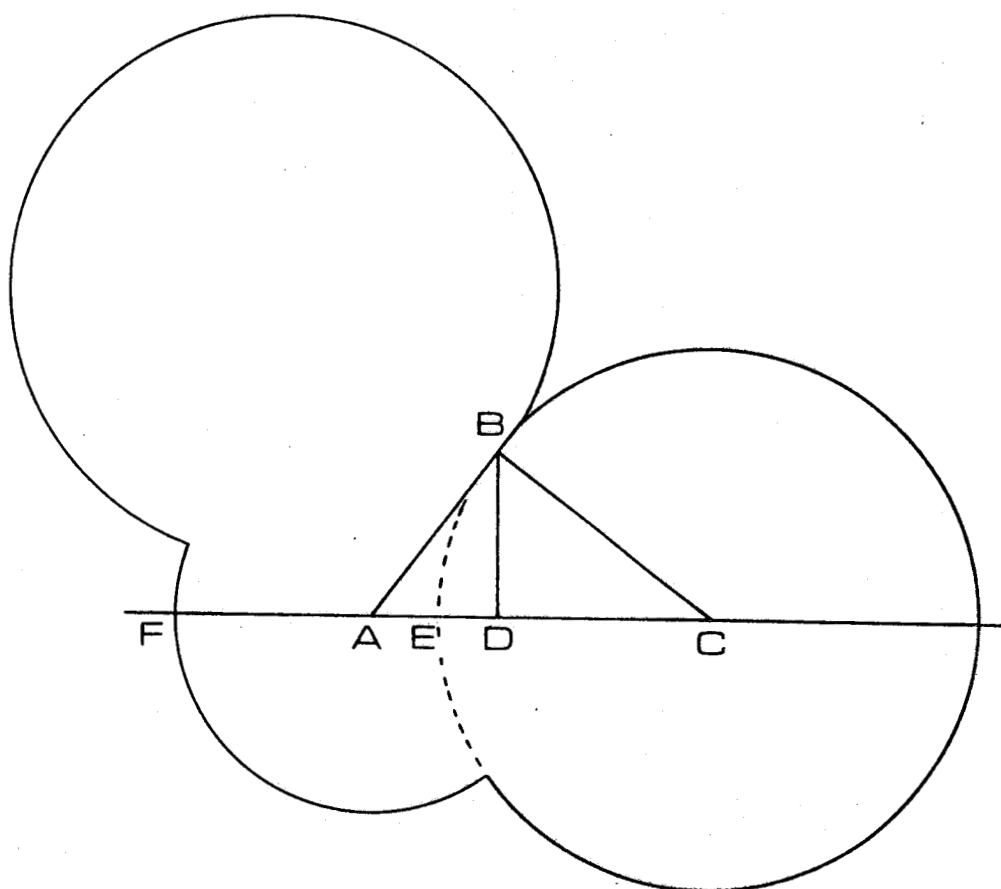


FIGURE III D 1 : Plan de symétrie d'un tétraèdre $AlCl_4^-$

$AB = r_1 =$ rayon de Al

$BC = r_2 =$ rayon de Cl

En reprenant les notations de BONDI nous posons

$AC = 1, DC = m$ (avec $m = \frac{r^2}{1}$), $FD = h_1$ et $ED = h_2$

d'où

$$h_1 = r_1 + 1 - m$$

$$h_2 = r_2 - m$$

Le volume de l'édifice constitué par un atome de chlore et l'atome d'aluminium peut se décomposer de la manière suivante :

V_1^1 volume de la sphère tronquée de rayon r_1 et de hauteur h_1

V_2 volume de la sphère de rayon r_2

ΔV_{2-1} volume de la calotte sphérique de rayon r_2 et de hauteur h_2



Le volume de VAN DER WAALS du tétraédre anionique s'exprime alors

$$V_w = 4 (V_1^1 + V_2 - \Delta V_{2-1}) \text{ en } \text{Å}^3$$

$$V_1^1 = \int_{-r_1}^{h_1 - r_1} \pi (r_1^2 - h^2) dh \quad \text{avec } h = 1 - m$$

$$V_1^1 = \pi \left[r_1^2 h - \frac{h^3}{3} \right]_{-r_1}^{h_1 - r_1} \quad \text{ce qui conduit à } V_1^1 = \pi h_1^2 \left(r_1 - \frac{h_1}{3} \right)$$

de même $\Delta V_{2-1} = \pi h_2^2 \left(r_2 - \frac{h_2}{3} \right)$

$$V_2 = \frac{4 \pi r_2^3}{3}$$

l'application numérique donne $m \approx 1,425 \text{ \AA}$
 $h_1 \approx 1,975 \text{ \AA}$
 $h_2 \approx 0,325 \text{ \AA}$

d'où $V_1^1 \approx 7,250 \text{ \AA}^3$

$V_2^2 \approx 22,450 \text{ \AA}^3$

$\Delta V_{2-1} \approx 0,545 \text{ \AA}^3$

$V_w = 4 \times 29,155$ pour un tétraédre soit pour la maille (Z = 4) :
 466 \AA^3

Dans le tableau III-D-1 nous avons reporté les résultats de ce calcul. Nous y avons également fait figurer à titre comparatif nos rayons ioniques "expérimentaux" et ceux tabulés par SHANNON¹⁶⁵.

TABLEAU III D 1 : Compacités des différentes structures.

	CR	IR	r_{\min}	r_{moy}	V_{maille}	V_{\min}	τ_{\min}	V_{moy}	τ_{moy}
Li^+ (CN=6)	0,90	0,76	0,70 ₅	0,90	591	472	0,80	478	0,81
Na^+ (CN=8)	1,32	1,18	1,04	1,35	629	485	0,77	507	0,81
K^+ (CN=9)	1,69	1,55	1,45	1,67	697	517	0,74	544	0,78
NH_4^+ (CN=10)	non tabulé		1,58	1,85	722	532	0,74	572	0,79
Cs^+ (CN=10)	1,95	1,81	1,83 ₅	1,95	776	570	0,73	590	0,76

CN nombre de coordination

CR rayon ionique cristallin selon TOSI tabulé par SHANNON basé sur $r_{\text{O}^{2-}} = 1,26 \text{ \AA}$

IR rayon ionique "effectif" tabulé par SHANNON basé sur $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$,

$$\text{IR} = \text{CR} - 0,14 \text{ pour un cation}$$

r_{\min} rayon cationique dans MAlCl_4 en prenant la plus courte distance $\text{M}^+ \dots \text{Cl}$

et $r_{\text{Cl}} = 1,75 \text{ \AA}$

r_{moy} rayon cationique obtenu en prenant la distance moyenne $\text{M}^+ \dots \text{Cl}^*$ et

$r_{\text{Cl}} = 1,75 \text{ \AA}$

V_{\min} volume occupé par les 4 motifs MAlCl_4 (calculé avec r_{\min})

V_{moy} même volume calculé avec r_{moy}

τ_{\min} compacité de la structure calculée avec V_{\min}

τ_{moy} compacité calculée avec V_{moy}

* Pour Cs et NH_4AlCl_4 nous n'avons fait intervenir que les 10 plus proches Cl, les deux autres étant nettement plus éloignés.

Les distances $M^+ \dots Cl$ pouvant varier sensiblement pour un même cation (plus de $0,9 \text{ \AA}$ pour Na^+ , $0,7$ pour K^+ et $0,8$ pour Cs^+), il nous semble physiquement plus acceptable d'utiliser $d(M^+ \dots Cl)$ la plus courte pour calculer les compacités τ_{min} . Leurs valeurs sont pratiquement identiques pour les sels de césium, ammonium et potassium, alors que celle de $NaAlCl_4$ est intermédiaire entre celle de ce groupe et celle du lithium qui est maximale. Ce dernier point n'est pas étonnant car nous avons remarqué dans le chapitre précédent que le polyèdre de coordination du cation Li^+ est un octaèdre (déformé). Or dans un octaèdre constitué par 6 sphères tangentes de rayon R , la sphère qui peut occuper le centre a un rayon maximum $r = 0,414 R$ soit avec $R = 1,75 \text{ \AA}$, $r = 0,72 \text{ \AA}$ très proche de la valeur "expérimentale" de $0,705 \text{ \AA}$. (On retrouve cette même coordination cationique octaédrique dans un autre tétrachloroaluminate bien que sa stoechiométrie anion-cation soit différente : $Co(AlCl_4)_2$ (dans ce composé la plus courte distance $Co \dots Cl$ est de $2,45 \text{ \AA}$)).

Remarquons que nos rayons cationiques r_{min} sont en général légèrement plus faibles que les IR de SHANNON qui sont des valeurs moyennes.

Néanmoins, nos rayons moyens r_{moy} sont très voisins des CR. Mais leur utilisation revient à majorer la taille des cations ayant des polyèdres de coordination peu réguliers et nivelle les valeurs des compacités τ_{max} .

En portant sur un graphique le volume de la maille V en fonction du rayon cationique r_{min} , nous obtenons une courbe régulière qui permet d'évaluer le rayon de Rb^+ dans $RbAlCl_4$ à $1,63 \text{ \AA}$ (CR = $1,80$ et IR = $1,66 \text{ \AA}$ en coordinaence 10 selon SHANNON) (Fig. III-D-2).

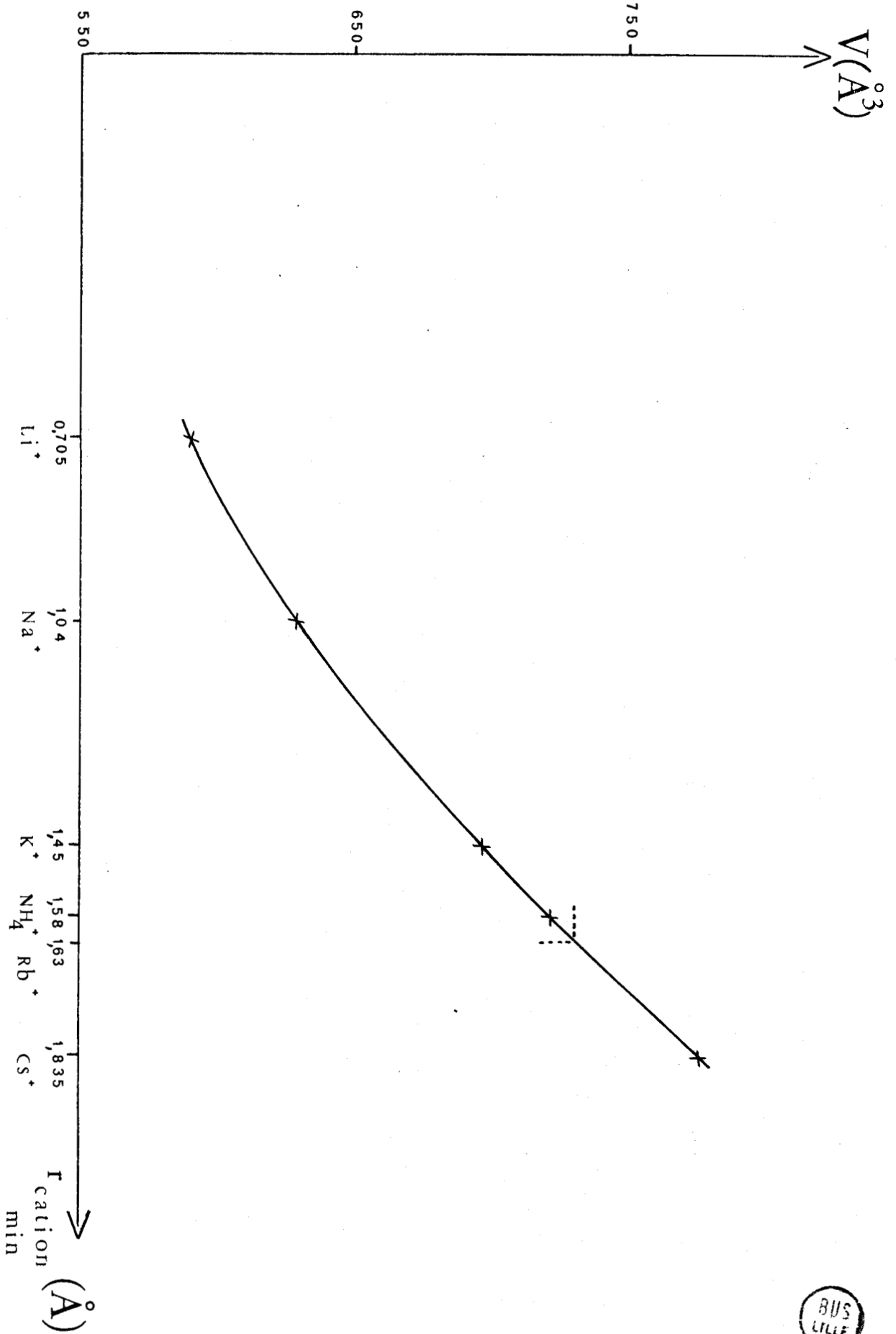


FIGURE III.D.2 : Variation du volume des mailles en fonction des rayons cationiques dans les tétrachloroaluminates

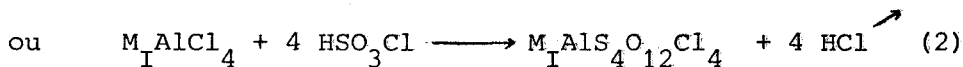
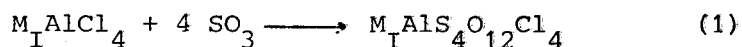


- C H A P I T R E IV -

STRUCTURE DU TETRACHLOROSULFATOBORATE
DE POTASSIUM

INTRODUCTION

L'un des avantages de la préparation des tétrachloroaluminates dans un solvant est que cela évite d'avoir à isoler ces sels fortement hygroscopiques lors de l'étude de leur réactivité chimique. L'anhydride sulfurique SO_3 ou l'acide chlorosulfurique HSO_3Cl , miscibles à SO_2 liquide et SOCl_2 , sont des réactifs qui ont été particulièrement étudiés au laboratoire. Ils conduisent à la formation d'une nouvelle famille de composés de formule globale $\text{M}_I\text{AlS}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_4$ (VANDORPE et DRACHE⁴⁸ 1971) suivant la réaction :



M_I étant un métal alcalin.

De manière similaire, il est possible de préparer les composés homologues du bore et du gallium (VANDORPE, DRACHE, et DUBOIS⁴⁹ 1973 ; DRACHE, VANDORPE et HEUBEL⁵⁰ 1976).

Pour notre part, durant notre thèse de 3ème cycle (MAIRESSE⁵¹ 1973) nous avons synthétisé les sels alcalino-terreux $M_{II}Al_2S_8O_{24}Cl_8$ ($M_{II} = Ca, Sr, Ba$) à partir de $M_{II}(AlCl_4)_2$.

L'existence de ces nouveaux produits soulevait un problème structural intéressant. La complexité de leurs spectres de vibration moléculaire (infrarouge et RAMAN) ne permettait pas de se faire une idée suffisamment nette de leur géométrie et une étude par diffraction X s'avérait nécessaire. Malheureusement, tous les sels d'aluminium se sont révélés amorphes en dépit de recuits prolongés. Par contre, ceux de bore synthétisés par DRACHE sont cristallisés. En collaboration avec lui, nous avons mis au point une méthode de cristallisation afin d'obtenir des monocristaux permettant une détermination structurale. Cette méthode sera décrite de façon détaillée dans sa thèse et nous n'en rappelons que le principe : il consiste à saturer vers 60 - 70° C une solution de sel dans un solvant mixte $SOCl_2-HSO_3Cl$, très riche en $SOCl_2$. Par refroidissement lent, on obtient alors la précipitation de cristaux en forme d'aiguilles pouvant atteindre plusieurs millimètres de long.

A - SYMETRIE DU SYSTEME CRISTALLIN

Les premiers essais de l'étude structurale ont été réalisés avec le sel de sodium mais les cristaux se sont toujours révélés être mâclés. Nous y reviendrons par la suite. Nous avons donc étudié le sel de potassium qui ne présente pas ces inconvénients.

L'étude préliminaire des clichés de cristal tournant et de WEISSEBERG indique que $\text{KBS}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_4$ cristallise dans un système voisin d'un quadratique I de paramètres approximatifs $a' = b' = 14 \text{ \AA}$ et $c' = 8 \text{ \AA}$, l'axe d'allongement des cristaux en forme d'aiguilles étant confondu avec c' . La symétrie réelle du cristal a été déterminée au diffractomètre automatique qui révèle une maille triclinique. Avec la réduction de DIRICHLET appliquée à la matrice M nous avons obtenu une maille réciproque ayant les 3 translations non coplanaires les plus courtes et les 3 angles interaxiaux obtus, caractérisée par les matrices UB1 et M1 suivantes :

$$UB1 \begin{pmatrix} 0,031677 & -0,063990 & 0,015095 \\ 0,063223 & 0,032030 & -0,046343 \\ 0,000553 & -0,003117 & -0,086039 \end{pmatrix} M1 \begin{pmatrix} 0,005001 & -0,000004 & -0,002499 \\ -0,000004 & 0,005130 & -0,002182 \\ -0,002499 & -0,002182 & 0,009778 \end{pmatrix}$$

ce qui conduit aux paramètres directs $a_1 = 10,845$; $b_1 = 10,513$; $c_1 = 8,153 \text{ \AA}$; $\cos \alpha_1 = 0,3302$ ($\alpha_1 = 70^\circ 72$) ; $\cos \beta_1 = 0,3759$ ($\beta_1 = 67^\circ 92$) ; $\cos \gamma_1 = 0,1248$ ($\gamma_1 = 82^\circ 84$)

L'examen des valeurs relatives des éléments M_{ij} de la matrice M_1 fait apparaître les relations suivantes (très approchées)

$$M_{11} \approx M_{22} \neq M_{33}$$

$$M_{12} \approx 0$$

$$M_{13} \approx -1/2 M_{11}$$

$$M_{23} \approx -1/2 M_{11}$$

ce qui correspond à l'un des 3 cas de figure* conduisant à un réseau de BRAVAIS quadratique à corps centré.

En multipliant la matrice UB1 par $CUB1 = \begin{pmatrix} 0,5 & -0,5 & 0,5 \\ 0,5 & 0,5 & 0,5 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ nous obtenons

$$UB' \begin{pmatrix} -0,016156 & -0,047833 & -0,001061 \\ 0,047626 & -0,015596 & 0,001284 \\ -0,001282 & -0,001835 & -0,087320 \end{pmatrix} M' \begin{pmatrix} 0,002531 & 0,000032 & 0,000190 \\ 0,000032 & 0,002535 & 0,000191 \\ 0,000190 & 0,000191 & 0,007628 \end{pmatrix}$$

* Cf. manuel des utilisateurs du diffractomètre PW 1100

soient les paramètres directs : $a' = 14,141$; $b' = 14,131$; $c' = 8,153 \text{ \AA}$;
 $\cos \alpha' = -0,0429$ ($\alpha' = 92^\circ 46$) ; $\cos \beta' = -0,0428$ ($\beta' = 92^\circ 45$) ; $\cos \gamma' = -0,0109$
 ($\gamma' = 90^\circ 63$).

Nous retrouvons les caractéristiques signalées précédemment à savoir que le cristal a une symétrie proche de celle d'un système quadratique mais la véritable symétrie de la maille élémentaire est donc bien triclinique.

B - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Nous avons finalement enregistré les intensités de diffraction à partir d'une maille triclinique directe ayant les 3 angles obtus, définie par les matrices UB2 et M2 :

$$UB2 \begin{pmatrix} 0,017315 & -0,031664 & -0,046688 \\ -0,048990 & -0,063297 & -0,016962 \\ 0,088644 & -0,000513 & 0,085663 \end{pmatrix} \quad M2 \begin{pmatrix} 0,010558 & 0,002507 & 0,007616 \\ 0,002507 & 0,005009 & 0,002508 \\ 0,007616 & 0,002508 & 0,009806 \end{pmatrix}$$

et dont les paramètres valent :

$$a_2 = 10,513(9), \quad b_2 = 10,838(7), \quad c_2 = 10,965(11) \text{ \AA} ; \quad \alpha_2 = 99,21(3)^\circ, \quad \beta_2 = 135,48(3)^\circ$$

et $\gamma_2 = 97,15(3)^\circ$

La matrice de transformation CUB 2 permettant d'obtenir celle UB' de la pseudomaille quadratique à corps centré à partir de celle UB2 de la "vraie" triclinique est

$$CUB 2 \begin{pmatrix} -0,5 & -0,5 & -0,5 \\ -0,5 & 0,5 & 0,5 \\ 0,5 & 0,5 & -0,5 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad UB' = UB 2 \times CUB 2$$



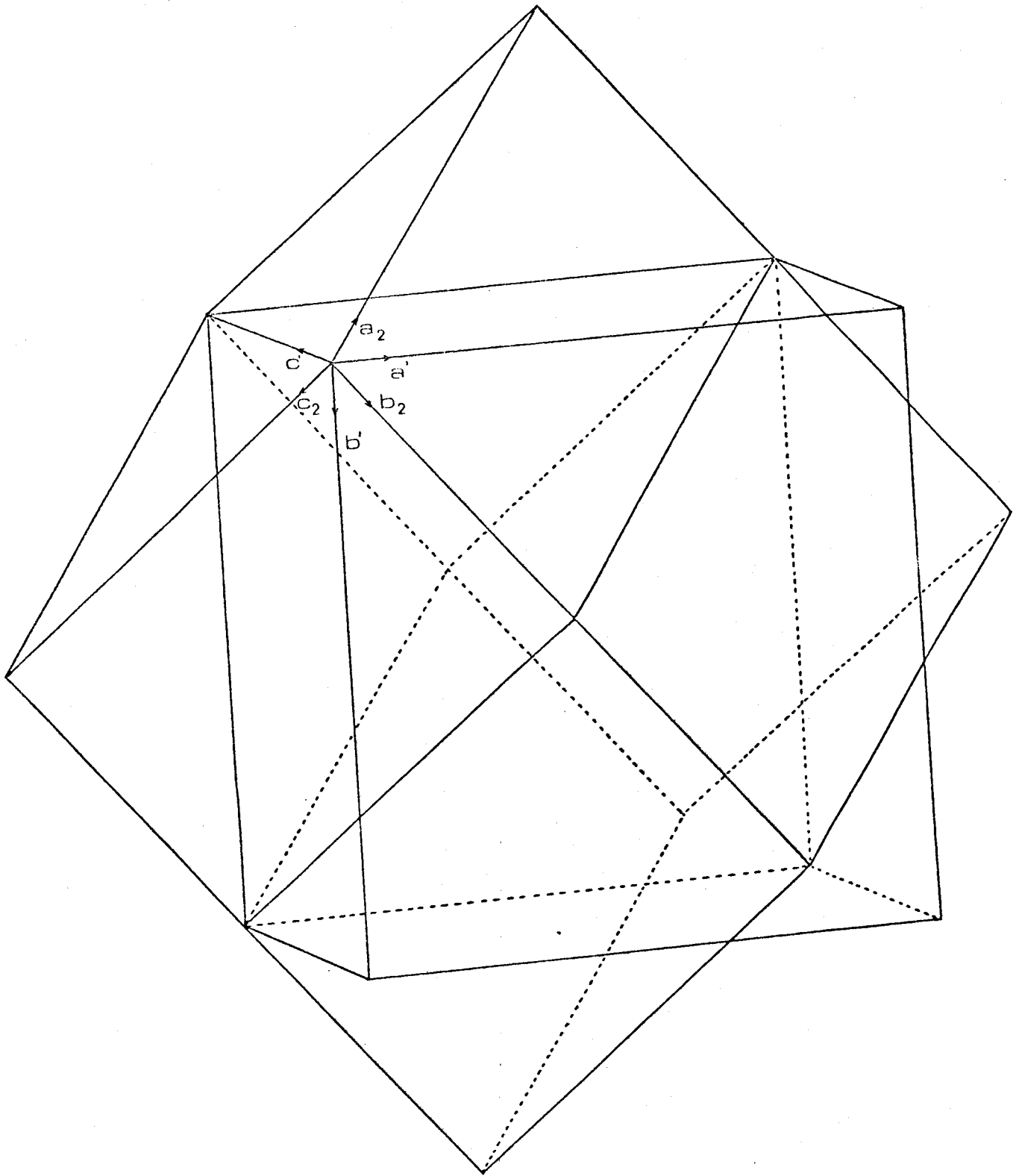


FIGURE IV. 1 : Correspondance entre les mailles triclinique (indices 2) et pseudoquadratique (indices ') de $K[B(SO_3Cl)_4]$



La correspondance entre les 2 mailles est représentée sur la figure IV-1 : la triclinique est bâtie à partir des demi-diagonales de la pseudoquadratique. Son volume est évidemment moitié de celui de cette dernière. La densité expérimentale $d_{mes} = 2,07$ mesurée au pycnomètre dans CCl_4 s'accorde avec la présence de 2 motifs par maille élémentaire $d_{calc} = 2,09$.

Le cristal utilisé pour l'étude structurale avait les dimensions approximatives 0,25 x 0,25 x 0,25 mm. Les caractéristiques de l'enregistrement des intensités étaient :

- balayage $\omega-2\theta$: vitesse en $\omega = 0,03^\circ \text{ s}^{-1}$
largeur en $\omega = 1,40^\circ$
- intervalle angulaire d'enregistrement : $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, demi-sphère $l \geq 0$
- mode d'enregistrement : mode 1
- taches de référence : $2\bar{2}0$, $40\bar{4}$, $03\bar{2}$ contrôlées toutes les 2 heures.

6280 réflexions ont ainsi été enregistrées et corrigées des effets de LORENTZ-polarisation mais non de ceux de l'absorption ($\mu = 17 \text{ cm}^{-1}$)

Les diverses étapes de la détermination de la structure à l'aide du MULTAN sont résumées dans les tableaux suivants :

Pour le calcul des $|\vec{E}_h|$ nous avons introduit la géométrie du groupement SO_3Cl d'après la publication de HOHLE et MIJLHOFF¹⁶⁶ (1967) relative à $NOSO_3Cl$.

TABLEAU IV 1 : Distribution des $\langle |\vec{E}_h|^2 \rangle$ par groupes de parité

groupes de parité	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	ensemble
$\langle \vec{E}_h ^2 \rangle$	0,9533	1,0271	1,0479	1,0149	0,9646	0,9872	0,9672	0,9428	0,9877
nombre de réflexions du groupe	1536	1558	1518	1558	1570	1628	1568	1624	12560

Ces valeurs moyennes des $\langle |\vec{E}_h|^2 \rangle$ ont été renormalisées.

TABLEAU IV 2 : Distribution statistique des $|E_h^{\rightarrow}|^2$

	expérimental	théorique	
		centrique	acentrique
$\langle E_h^{\rightarrow} ^2 \rangle$	0,9993	1,0000	1,0000
$\langle E_h^{\rightarrow} ^2 - 1 \rangle$	0,7340	0,9680	0,7360
$\langle E_h^{\rightarrow} \rangle$	0,8842	0,7980	0,8860
pourcentage de $ E_h^{\rightarrow} $ supérieurs à 1,0	2,7 2,0 36,6 %	0,1 % 2,1 % 31,7 %	0,7 % 4,6 % 36,8 %

On remarque que les valeurs expérimentales correspondent presque idéalement à une structure non centrosymétrique. Nous avons donc choisi le groupe spatial P1, choix qui a été confirmé par la suite.

Les 499 facteurs de structure normalisés $|E_h^{\rightarrow}|$ les plus forts ($\geq 1,58$) et 2000 relations $\Sigma 2$ ont été utilisés pour la procédure CONVERGE.

TABLEAU IV 3 : Résultats de SIGMA2 et CONVERGE

Numéros de code des réflexions	Indices des réflexions	$ E_h^{\rightarrow} $	Phases (en degrés)	
16	2 $\overline{17}$ 3	2,47	360	définissent l'origine
42	6 1 $\overline{2}$	2,28	360	
106	9 $\overline{8}$ $\overline{1}$	2,06	360	
3	11 $\overline{1}$ $\overline{1}$	2,92	45,135	fixe l'énantiomorphe ensemble de départ
55	1 9 $\overline{5}$	2,19	+45, +135	
76	7 4 $\overline{7}$	2,14	+45, +135	
80	7 $\overline{4}$ $\overline{7}$	2,14	+45, +135	

TABLEAU IV 4 : Figures de mérite calculées par FASTAN

	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
maxima	1,2305	$0,1084 \times 10^4$	25,40	2,0000
minima	1,0660	$0,2123 \times 10^3$	20,11	0,7483
solution choisie	1,1179	$0,2123 \times 10^3$	21,99	1,9595

La structure étant non centrosymétrique, nous avons choisi, parmi les 128 solutions calculées, celle présentant la valeur minimale de *PSI ZERO*. La synthèse de FOURIER réalisée à partir de la série de phases relatives à celle-ci nous a permis de localiser 32 des 44 atomes de l'unité asymétrique (la maille élémentaire) : les 2 ions K^+ , les 8 atomes de Cl, les 8 S et 14 atomes d'O. Avec les 850 réflexions les plus fortes ces positions donnent un R de 24 %. Leur affinement et celui des coefficients de température isotropes des atomes abaisse cet indice à 15 %. Une série différence révèle 8 Oxygène supplémentaires ce qui diminue ensuite ce même R à 11,3 % à l'aide de 1200 plans. Une nouvelle série différence permet alors de localiser les 2 O manquant ainsi que les 2 B.

L'importance du nombre d'atomes donc des paramètres variables (397) excluait un affinement par moindres carrés à matrice complète de la structure à cause des dimensions de la mémoire centrale de l'ordinateur CII 10070 de l'Université. Pour cette raison, mais aussi afin de limiter le temps et ... le coût des calculs, nous n'avons utilisé que les 2107 valeurs de Fobs les plus fortes ($|F_{obs}| > 470$) et employé la technique d'affinement par blocs séparés de matrices, en ne faisant varier à chaque étape qu'un maximum de 122 paramètres. Durant le dernier cycle, les paramètres variables étaient le facteur d'échelle et les coordonnées atomiques de tous les atomes exceptés les 2 Bore et les 2 Potassium. Ceci conduit aux valeurs finales des indices $R = 0,035$ et $R_w = 0,045$. La variation maximale de paramètre dans ce dernier cycle était inférieure à la moitié de l'écart type, la moyenne des variations étant inférieure à 0,06 fois la moyenne des écarts types.

L'écart type d'une observation de poids unité valait 2,07.

Parmi les 6280 réflexions enregistrées, 4751 satisfont au critère $I > 3\sigma(I)$ et 3978 de ces dernières sont comprises dans l'intervalle angulaire $3 \leq \theta \leq 30^\circ$. Un calcul de facteurs de structure avec les paramètres obtenus en fin d'affinement conduit aux valeurs des indices $R = 0,049$ et $R_w = 0,064$ pour ces 3978 réflexions.

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion tabulés par CROMER et WABER²¹ pour l'ion K^+ et les atomes B, O, S, Cl sans tenir compte des effets de la dispersion anormale.

C - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION

1) Conformations anioniques et environnements cationiques. Conséquences sur la géométrie de la maille :

Les coordonnées atomiques dans chacune des deux mailles triclinique et pseudoquadratique sont rassemblées dans le tableau IV-5, les coefficients d'agitation thermique (dans la maille triclinique) dans le tableau IV-6. La matrice de transformation permettant de passer des coordonnées $(x_i)_T$ dans le système triclinique, aux coordonnées $(x_i)_Q$ dans le système pseudoquadratique est la matrice CUB2 transposée (CUB2)

$$\begin{pmatrix} x_Q \\ y_Q \\ z_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,5 & -0,5 & 0,5 \\ -0,5 & 0,5 & 0,5 \\ -0,5 & 0,5 & -0,5 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_T \\ y_T \\ z_T \end{pmatrix}$$

TABLEAU IV 5 : Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) de $K [B(SO_3Cl)_4]$

	x_T	y_T	z_T	x_Q	y_Q	z_Q
K^+ (1)	79914 (32)	-07098 (22)	39575 (34)	-16622	-23688	-63338
B (1)	O	O	O	O	O	O
S (1)	-12236 (32)	20836 (22)	-06333 (32)	-07460	13365	19716
Cl (1)	-21866 (66)	25184 (46)	-27867 (57)	-15586	09570	37496
O (1)	-01871 (74)	11716 (52)	-05536 (75)	-07687	04021	09571
O (2)	01660 (118)	32735 (63)	09382 (117)	-12496	20236	10847
O (3)	-27869 (81)	13970 (68)	-10588 (92)	01659	15617	26229
S (2)	34132 (31)	05930 (24)	12915 (36)	-13571	-07634	-20570
Cl (2)	26994 (41)	11404 (29)	-07376 (43)	-22884	-11489	-04095
O (4)	14731 (69)	-03603 (48)	02883 (76)	-04124	-07723	-10613
O (5)	45923 (108)	-01678 (89)	17383 (144)	-13431	-15096	-32511
O (6)	40922 (84)	17575 (68)	26756 (87)	-15864	01725	-25075
S (3)	-28004 (31)	-20090 (23)	-33228 (30)	07426	-12683	20600
Cl (3)	-14786 (42)	-33384 (27)	-27345 (43)	10401	-22993	04392
O (7)	-17975 (68)	-11578 (48)	-14148 (66)	07698	-03886	10284
O (8)	-47318 (88)	-27216 (69)	-44190 (95)	15162	-12078	32185
O (9)	-23852 (104)	-12468 (73)	-39975 (92)	-01833	-14326	25718
S (4)	06025 (31)	-05631 (21)	26222 (29)	12913	07304	-18969
Cl (4)	28521 (60)	06048 (41)	52125 (41)	08781	14866	-37353
O (10)	04800 (90)	03598 (53)	16571 (75)	04088	07697	-08903
O (11)	09908 (157)	-16759 (77)	22530 (149)	14686	-02051	-24628
O (12)	-09553 (120)	-07949 (103)	23186 (128)	20342	12413	-10818
K^+ (2)	13194 (30)	59496 (24)	22859 (33)	-24897	34598	11716
B (2)	26174 (111)	52442 (76)	76115 (110)	-01232	51250	-24988
S (5)	-06892 (30)	31553 (22)	49001 (30)	12181	43761	-05320
Cl (5)	-20835 (43)	27208 (46)	23176 (37)	08410	35627	12417
O (13)	12581 (67)	40670 (51)	58932 (69)	02855	43556	-15472
O (14)	-04900 (117)	19698 (64)	52784 (123)	19000	38732	-14143
O (15)	-15573 (82)	38378 (69)	51668 (92)	14445	52849	01098
S (6)	54434 (32)	46490 (24)	83223 (35)	-08834	37704	-45657
Cl (6)	41765 (44)	40976 (29)	57395 (42)	-12659	28348	-29140
O (16)	44549 (69)	56033 (48)	82680 (76)	-08932	47145	-35669
O (17)	73844 (90)	54008 (86)	95320 (125)	-16247	37815	-57663
O (18)	49542 (104)	34792 (68)	85346 (99)	00519	35363	-50129
S (7)	18289 (33)	72485 (23)	63042 (32)	-13842	58668	-04467
Cl (7)	44793 (40)	85779 (27)	82216 (45)	-24150	61664	-20676
O (19)	19805 (72)	64007 (48)	73681 (72)	-05044	58998	-14798
O (20)	06223 (111)	79671 (71)	59309 (113)	-13267	66424	07031
O (21)	14817 (111)	64989 (72)	48741 (95)	-15511	49494	00684



S(8)	37856(32)	58044(21)	108054(30)	06098	64204	-44030
Cl(8)	48710(81)	46345(41)	122315(49)	13647	60069	-62456
O(22)	27460(84)	48823(52)	89228(72)	06490	55364	-34013
O(23)	52998(123)	69182(79)	115631(121)	-03250	65997	-49825
O(24)	24735(132)	60428(103)	107397(129)	11138	71628	-35948

TABLEAU IV 6 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) de $K \left[\begin{smallmatrix} B(SO_3 Cl) \\ 3 \quad 4 \end{smallmatrix} \right]$

	β_{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K ⁺ (1)	3,05	150(3)	67(2)	188(4)	40(2)	128(3)	52(2)
B(1)	2,16	121(15)	53(8)	126(16)	34(9)	99(14)	35(9)
S(1)	2,83	166(4)	69(2)	157(4)	61(2)	124(4)	53(2)
Cl(1)	7,63	601(13)	290(6)	381(9)	337(8)	417(10)	288(7)
O(1)	2,80	155(11)	75(6)	187(13)	70(7)	138(11)	72(7)
O(2)	5,57	364(21)	67(7)	329(20)	33(10)	272(19)	7(9)
O(3)	4,25	151(12)	137(8)	244(15)	77(8)	153(12)	77(9)
S(2)	3,65	102(4)	91(2)	201(5)	33(2)	96(4)	54(3)
Cl(2)	4,93	249(6)	132(3)	272(6)	35(3)	213(6)	72(4)
O(4)	2,90	118(10)	54(5)	186(12)	28(5)	110(10)	30(6)
O(5)	6,90	221(17)	186(12)	501(28)	141(12)	268(20)	177(15)
O(6)	5,15	133(12)	114(8)	155(13)	-15(8)	49(11)	12(8)
S(3)	3,00	119(4)	82(2)	107(4)	17(2)	74(3)	14(2)
Cl(3)	4,96	246(6)	90(2)	279(6)	54(3)	194(5)	17(3)
O(7)	2,55	125(10)	67(5)	111(10)	16(6)	92(9)	8(6)
O(8)	5,31	129(12)	113(8)	190(15)	-32(8)	76(12)	-27(9)
O(9)	5,12	280(19)	140(9)	173(14)	38(10)	161(15)	59(9)
S(4)	2,83	158(4)	62(2)	113(4)	23(2)	93(3)	31(2)
Cl(4)	9,99	391(10)	199(5)	117(5)	-102(5)	40(6)	54(4)
O(10)	3,26	254(14)	62(5)	135(10)	61(7)	144(11)	46(6)
O(11)	6,97	612(33)	111(8)	516(30)	187(14)	489(29)	179(14)
O(12)	6,60	297(20)	238(14)	361(23)	93(14)	284(20)	141(15)
K ⁺ (2)	3,09	141(3)	66(2)	153(4)	26(2)	105(3)	14(2)
B(2)	2,00	99(13)	55(7)	83(12)	19(8)	68(11)	17(8)
S(5)	2,84	113(3)	69(2)	120(3)	4(2)	79(3)	16(2)
Cl(5)	7,57	209(6)	286(6)	96(4)	-55(5)	79(4)	0(4)
O(13)	2,81	97(9)	74(5)	125(10)	6(5)	79(9)	5(6)
O(14)	5,56	353(21)	72(7)	376(22)	31(9)	291(20)	60(10)
O(15)	4,29	147(13)	136(8)	236(15)	49(8)	150(13)	62(9)

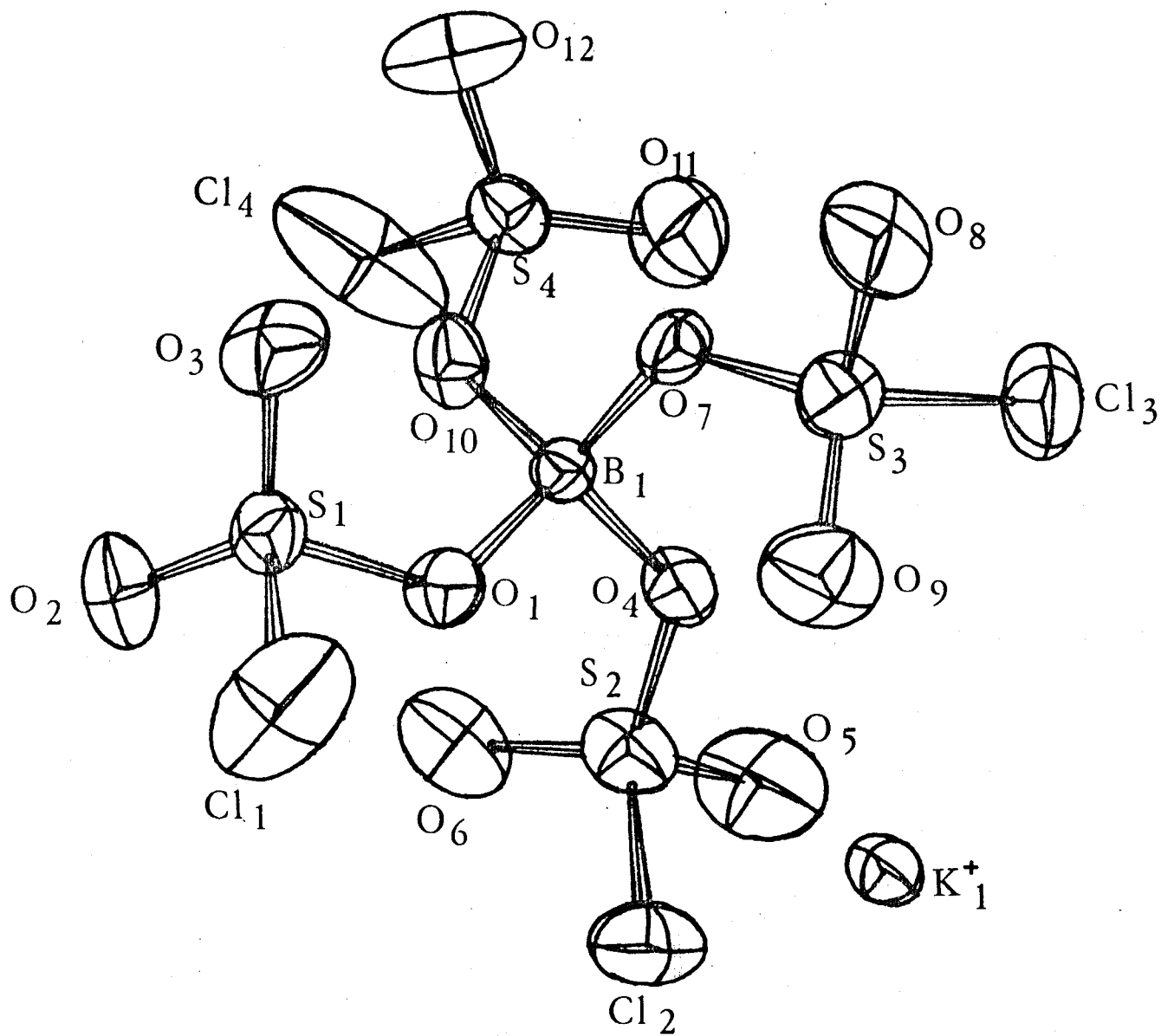


FIGURE IV.2(a): Géométrie de l'anion B(1) (vu suivant l'axe \vec{c}' de la pseudomaille quadratique)

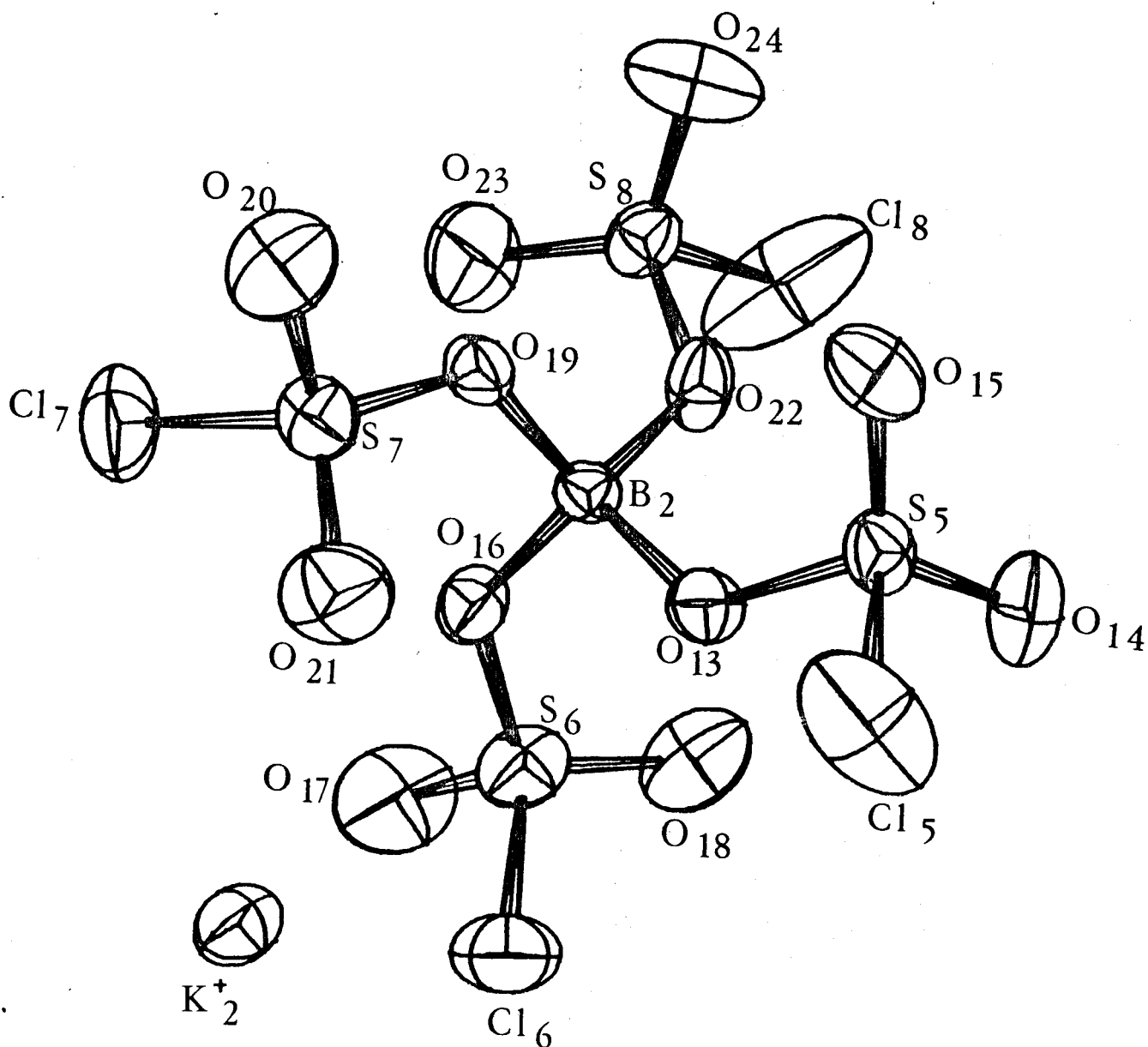


FIGURE IV.2(b): Géométrie de l'anion B(2) (vu suivant la même direction)

S(6)	3,66	128(4)	91(2)	189(5)	56(3)	104(4)	37(3)
Cl(6)	4,91	312(7)	131(3)	264(6)	92(4)	242(6)	62(4)
O(16)	2,93	117(10)	55(5)	181(12)	25(6)	106(10)	25(6)
O(17)	6,68	111(13)	177(11)	334(20)	34(10)	133(14)	8(12)
O(18)	5,14	282(18)	115(8)	244(16)	131(10)	170(15)	100(9)
S(7)	2,97	167(4)	82(2)	161(4)	64(2)	126(4)	69(2)
Cl(7)	4,99	221(5)	91(2)	335(7)	33(3)	208(6)	75(3)
O(19)	2,52	159(11)	65(5)	164(11)	52(6)	136(10)	58(6)
O(20)	5,27	322(20)	121(8)	364(22)	156(11)	267(20)	150(11)
O(21)	4,99	334(20)	136(9)	206(15)	96(11)	209(16)	82(10)
S(8)	2,83	173(4)	62(2)	117(4)	39(22)	103(4)	31(2)
Cl(8)	9,92	805(18)	198(5)	221(7)	300(8)	305(10)	151(5)
O(22)	3,27	199(13)	60(5)	109(10)	0(6)	103(10)	19(6)
O(23)	6,66	315(20)	117(9)	275(19)	-71(11)	219(18)	-61(11)
O(24)	6,58	362(23)	234(13)	327(21)	141(14)	302(21)	100(14)

Le cristal de tétrachlorosulfatoborate de potassium $K B(SO_3Cl)_4$ est constitué de 2 anions $[B(SO_3Cl)_4]^-$ et 2 cations K^+ cristallographiquement indépendants. La Figure IV-2 représente chacun des 2 motifs vus en perspective. Pour simplifier la suite de la description, nous désignerons chaque anion par son atome central c'est-à-dire B(1) ou B(2).

Chaque atome de bore est lié tétraédriquement à 4 atomes d'oxygène, chacun d'eux appartenant à un groupement SO_3Cl . Le caractère le plus remarquable est que ces 2 anions indépendants sont en fait 2 conformations du même anion, chacun d'eux étant image optique de l'autre. Dans le sel à l'état solide nous avons donc syn-cristallisation de 2 énantiomères en quantités équivalentes et le cristal peut être considéré comme un "racémate".

Dans chaque anion, nous trouvons approximativement les mêmes variations de distances et d'angles si l'on compare aux ligands chlorosulfate d'atomes centraux S(1), S(2), S(3), S(4) de B(1), les ligands S(5), S(6), S(7), S(8), de B(2).

(Tableaux IV-7 et IV-8).

TABLEAU IV 7 : Distances intraioniques (en Å) dans $K[B(SO_3Cl)_4]$

	Observée	Corrigée		Observée	Corrigée
B(1) - O(1)	1,469(11)		B(2) - O(13)	1,469 (10)	
B(1) - O(4)	1,464(17)		B(2) - O(16)	1,463(17)	
B(1) - O(7)	1,469(11)		B(2) - O(19)	1,467(12)	
B(1) - O(10)	1,458(13)		B(2) - O(22)	1,468(13)	
S(1) - Cl(1)	1,972(6)	2,021	S(5) - Cl(5)	1,968(4)	2,016
S(1) - O(1)	1,527(9)	1,565	S(5) - O(13)	1,525(8)	1,562
S(1) - O(2)	1,413(9)	1,448	S(5) - O(14)	1,407(8)	1,441
S(1) - O(3)	1,401(11)	1,436	S(5) - O(15)	1,395(11)	1,429
S(2) - Cl(2)	2,004(5)	2,037	S(6) - Cl(6)	2,008(5)	2,040
S(2) - O(4)	1,533(9)	1,558	S(6) - O(16)	1,534(9)	1,558
S(2) - O(5)	1,405(14)	1,428	S(6) - O(17)	1,403(12)	1,425
S(2) - O(6)	1,422(8)	1,445	S(6) - O(18)	1,424(9)	1,447
S(3) - Cl(3)	1,985(5)	2,021	S(7) - Cl(7)	1,984(5)	2,019
S(3) - O(7)	1,528(6)	1,555	S(7) - O(19)	1,531(7)	1,558
S(3) - O(8)	1,413(11)	1,438	S(7) - O(20)	1,411(13)	1,436
S(3) - O(9)	1,409(11)	1,434	S(7) - O(21)	1,398(11)	1,422
S(4) - Cl(4)	1,946(4)	2,027	S(8) - Cl(8)	1,951(5)	2,031
S(4) - O(10)	1,521(7)	1,584	S(8) - O(22)	1,518(7)	1,580
S(4) - O(11)	1,410(15)	1,469	S(8) - O(23)	1,413(12)	1,471
S(4) - O(12)	1,396(16)	1,454	S(8) - O(24)	1,388(17)	1,445
< B(1) - O >	1,465		< B(2) - O >	1,467	
< S - O _P >	1,527	1,565	< S - O _P >	1,527	1,565
< S - O ₁ >	1,409	1,443	< S - O ₁ >	1,405	1,441
< S - Cl >	1,977	2,027	< S - Cl >	1,978	2,027

TABLEAU IV 8 : Angles des liaisons intraioniques (en degrés) dans $K[B(SO_3Cl)_4]$

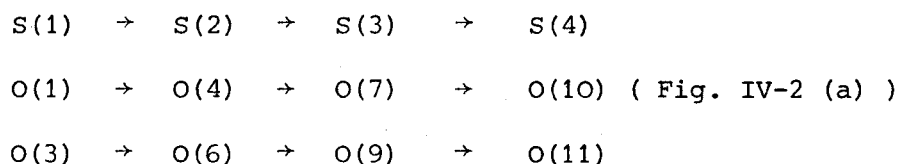
O(1) - B(1) - O(4)	107,1(8)	O(13) - B(2) - O(16)	107,5(8)
O(1) - B(1) - O(7)	113,3(8)	O(13) - B(2) - O(19)	113,8(8)
O(1) - B(1) - O(10)	107,3(8)	O(13) - B(2) - O(22)	106,9(8)
O(4) - B(1) - O(7)	108,2(8)	O(16) - B(2) - O(19)	108,6(8)
O(4) - B(1) - O(10)	114,2(8)	O(16) - B(2) - O(22)	113,7(8)
O(7) - B(1) - O(10)	106,9(8)	O(19) - B(2) - O(22)	106,5(8)
B(1) - O(1) - S(1)	127,0(7)	B(2) - O(13) - S(5)	127,3(6)
Cl(1) - S(1) - O(1)	98,5(4)	Cl(5) - S(5) - O(13)	98,6(3)
Cl(1) - S(1) - O(2)	106,7(5)	Cl(5) - S(5) - O(14)	106,6(5)



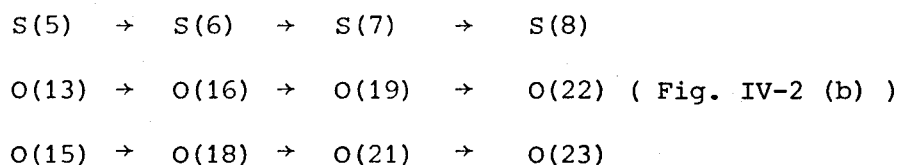
Cl(1) - S(1) - O(3)	109,7(4)	Cl(5) - S(5) - O(15)	110,0(4)
O(1) - S(1) - O(2)	109,0(6)	O(13) - S(5) - O(14)	109,0(6)
O(1) - S(1) - O(3)	111,8(5)	O(13) - S(5) - O(15)	111,8(5)
O(2) - S(1) - O(3)	119,0(6)	O(14) - S(5) - O(15)	118,9(6)
B(1) - O(4) - S(2)	126,8(7)	B(2) - O(16) - S(6)	126,9(6)
Cl(2) - S(2) - O(4)	102,6(3)	Cl(6) - S(6) - O(16)	102,4(3)
Cl(2) - S(2) - O(5)	106,3(6)	Cl(6) - S(6) - O(17)	106,5(5)
Cl(2) - S(2) - O(6)	107,3(4)	Cl(6) - S(6) - O(18)	107,0(5)
O(4) - S(2) - O(5)	107,4(6)	O(16) - S(6) - O(17)	107,8(6)
O(4) - S(2) - O(6)	110,9(5)	O(16) - S(6) - O(18)	111,2(5)
O(5) - S(2) - O(6)	120,8(7)	O(17) - S(6) - O(18)	120,5(6)
B(1) - O(7) - S(3)	127,9(6)	B(2) - O(19) - S(7)	127,2(7)
Cl(3) - S(3) - O(7)	102,5(3)	Cl(7) - S(7) - O(19)	102,4(3)
Cl(3) - S(3) - O(8)	106,3(4)	Cl(7) - S(7) - O(20)	105,9(5)
Cl(3) - S(3) - O(9)	107,7(5)	Cl(7) - S(7) - O(21)	107,6(5)
O(7) - S(3) - O(8)	107,9(5)	O(19) - S(7) - O(20)	107,8(6)
O(7) - S(3) - O(9)	110,3(5)	O(19) - S(7) - O(21)	110,9(5)
O(8) - S(3) - O(9)	120,6(6)	O(20) - S(7) - O(21)	120,6(6)
B(1) - O(10) - S(4)	126,9(7)	B(2) - O(22) - S(8)	127,0(7)
Cl(4) - S(4) - O(10)	100,0(4)	Cl(8) - S(8) - O(22)	99,9(4)
Cl(4) - S(4) - O(11)	109,9(6)	Cl(8) - S(8) - O(23)	109,5(5)
Cl(4) - S(4) - O(12)	105,9(6)	Cl(8) - S(8) - O(24)	106,1(6)
O(10) - S(4) - O(11)	111,0(7)	O(22) - S(8) - O(23)	111,2(6)
O(10) - S(4) - O(12)	110,5(6)	O(22) - S(8) - O(24)	110,9(6)
O(11) - S(4) - O(12)	117,9(8)	O(23) - S(8) - O(24)	117,6(7)
< O - B(1) - O >	109,5	< O - B(2) - O >	109,5
< B(1) - O - S >	127,2	< B(2) - O - S >	127,1
< Cl - S - O _P >	100,9	< Cl - S - O _P >	100,8
< Cl - S - O ₁ >	107,5	< Cl - S - O ₁ >	107,4
< O _P - S - O ₁ >	109,9	< O _P - S - O ₁ >	110,0
< O ₁ - S - O ₁ >	119,6	< O ₁ - S - O ₁ >	119,4



L'atome de soufre et 2 atomes d'oxygène de l'entité SO_3Cl sont disposés autour de l'atome central de bore de telle manière qu'ils se correspondent approximativement par un axe d'inversion-rotation $\bar{4}$. Il en est ainsi dans B(1) pour :



Il en est de même dans B(2) pour



Mais cette symétrie tétraédrique est détruite par la disposition relative du 3ème oxygène et du chlore. Dans B(1) par exemple on passe encore effectivement de Cl(2) à Cl(3) et de Cl(4) à Cl(1) ou de O(5) à O(8) et de O(12) à O(2) par le même axe $\bar{4}$. Mais du ligand S(1) à celui S(2) nous trouvons alors, toujours par le même axe $\bar{4}$, une correspondance entre Cl(1) et O(5), et O(2) et Cl(2) (en négligeant les variations de distances S-Cl et S-O bien sûr). Le même phénomène se produit dans B(2) si l'on compare la disposition relative des atomes des ligands S(5) et S(6), et S(7) et S(8). L'inversion s'est donc faite par rotation de 120° autour de la liaison S - O ponté au bore. Cette disparition de l'axe $\bar{4}$ est évidemment responsable de la chiralité de l'anion tétrachlorosulfatoborate.

Il semble que ceci soit dû à des raisons stériques. En effet, si l'on calcule les distances Cl ... B dans chaque anion, on constate que les atomes Cl(1) et Cl(4) dans B(1), et Cl(5) et Cl(8) dans B(2) sont tous situés à environ $4,02(2) \text{ \AA}$ de l'atome central de bore ; alors que les autres chlore Cl(2) et Cl(3), et Cl(6) et Cl(7) respectivement sont eux situés à $3,60(0) \text{ \AA}$. De plus il est intéressant de noter qu'à chacun des atomes de chlore les plus éloignés sont associés des coefficients d'agitation thermique nettement plus élevés que les autres (Tableau IV-9)

TABLEAU IV 9 : Comparaison des distances B ... Cl et des coefficients d'agitation thermique isotrope Beq dans les 2 anions.

	B(1) ... Cl	Beq		B(2) ... Cl	Beq
Cl(1)	4,02	7,63	Cl(5)	4,02	7,57
Cl(2)	3,60	4,93	Cl(6)	3,60	4,91
Cl(3)	3,60	4,96	Cl(7)	3,60	4,99
Cl(4)	4,02	9,99	Cl(8)	4,02	9,92

Si l'on examine les contacts interanioniques dans la maille, on ne constate aucune anomalie dans ces valeurs dont les plus courtes sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons de VAN der WAALS selon BONDI¹⁶⁴ : $1,50 \text{ \AA}$ pour l'oxygène doublement lié et $1,75 \text{ \AA}$ pour le chlore (Tableau IV-10).

TABLEAU IV 10 : Contacts interanioniques les plus courts (en \AA).

Cl(1) O(6) / $\bar{1}0\bar{1}$	3,297(8)	Cl(5) O(19) / $\bar{1}0\bar{1}$	3,300(8)
Cl(1) Cl(6) / $\bar{1}0\bar{1}$	3,723(9)	Cl(5) Cl(2) / $\bar{1}00$	3,723(9)
Cl(1) O(15) / $00\bar{1}$	3,229(11)	Cl(5) O(3) / 000	3,232(10)
O(3) Cl(5) / 000	3,232(10)	O(15) Cl(1) / 001	3,229(11)
O(3) Cl(4) / $\bar{1}0\bar{1}$	3,105(9)	O(15) Cl(8) / $\bar{1}0\bar{1}$	3,109(10)
Cl(12) Cl(8) / $00\bar{1}$	3,668(5)	Cl(6) Cl(4) / 000	3,666(6)
Cl(12) Cl(5) / 100	3,723(7)	Cl(6) Cl(1) / 101	3,723(9)
O(6) Cl(8) / $00\bar{1}$	3,324(9)	O(18) Cl(4) / 000	3,321(9)
Cl(3) O(24) / $0\bar{1}\bar{1}$	3,341(12)	Cl(7) O(12) / 111	3,338(12)
Cl(4) Cl(6) / 000	3,666(6)	Cl(7) Cl(4) / 010	3,721(5)
Cl(4) O(18) / 000	3,321(9)	Cl(8) O(6) / 001	3,324(9)
Cl(4) Cl(7) / $0\bar{1}0$	3,721(5)	Cl(8) Cl(2) / 001	3,668(6)
O(12) Cl(7) / $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	3,338(12)	O(24) Cl(3) / 011	3,341(12)

Nous avons alors, pour vérifier les effets stériques, "construit" deux structures hypothétiques en gardant les mêmes sites pour les atomes centraux B(1) et B(2) mais en considérant deux cas extrêmes. Dans le premier les anions sont bâtis à partir des ligands S(1) et S(5) de telle sorte que tous les atomes se correspondent par l'axe d'inversion rotation $\bar{4}$, tous les atomes de chlore étant ainsi situés à $4,02 \text{ \AA}$ de ceux de bore. On constate alors que tous les contacts interanioniques sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons de VAN der WAALS, comme dans la structure réelle. Par contre, dans le deuxième cas, avec des anions bâtis comme précédemment mais à partir des ligands S(2) et S(6), tous les atomes de chlore se situent alors à $3,60 \text{ \AA}$ des atomes de bore dans chaque anion, mais nous notons un contact interanionique Cl ... Cl de $2,80 \text{ \AA}$ nettement inférieur à la somme des rayons de VAN der WAALS ($2 \times 1,75 = 3,50 \text{ \AA}$).

La disposition relative des ions dans la maille doit être déterminée préférentiellement par les interactions électrostatiques cation-anion plutôt que par celles du type anion-anion. En effet, ces dernières, étant donnée la faible charge élémentaire distribuée entre certains atomes de l'anion complexe, sont essentiellement du type moléculaire comme nous venons de le voir.

Examinons les environnements cationiques. Chaque cation potassium est exclusivement entouré de six atomes d'oxygène, chacun d'eux appartenant à un anion différent. Les figures de coordination sont des octaédres déformés (Tableau IV-11) dans lesquels les contacts $K^+ \dots O$ sont compris entre $2,63$ et $2,80 \text{ \AA}$.

TABLEAU IV 11 : Environnements des ions potassium (\AA et $^\circ$)

$K^+(1) \dots O(23)/O\bar{1}\bar{1}$	2,63(10)	$K^+(2) \dots O(11)/O10$	2,64(11)
$O(9)/101$	2,67(11)	$O(21)/000$	2,68(12)
$O(12)/100$	2,70(15)	$O(2)/000$	2,69(8)
$O(14)/100$	2,70(8)	$O(24)/O\bar{0}\bar{1}$	2,70(16)
$O(5)/000$	2,76(14)	$O(17)/\bar{1}0\bar{1}$	2,75(12)
$O(20)/1\bar{1}0$	2,80(11)	$O(8)/111$	2,80(9)

O(23) ... K ⁺ (1) ... O(9)	83,0(3)	O(11)... K ⁺ (2) ... O(21)	83,0(4)
O(23) ... O(12)	91,5(4)	O(11) ... O(2)	156,6(4)
O(23) ... O(14)	156,6(4)	O(11) ... O(24)	91,4(4)
O(23) ... O(5)	76,5(4)	O(11) ... O(17)	76,5(4)
O(23) ... O(20)	87,0(3)	O(11) ... O(8)	87,0(4)
O(9) ... O(12)	159,4(4)	O(21) ... O(2)	105,1(3)
O(9) ... O(14)	105,0(3)	O(21) ... O(24)	159,1(4)
O(9) ... O(5)	90,2(3)	O(21) ... O(17)	90,1(3)
O(9) ... O(20)	77,4(3)	O(21) ... O(8)	77,3(3)
O(12) ... O(14)	87,8(4)	O(2) ... O(24)	88,1(4)
O(12) ... O(5)	107,9(4)	O(2) ... O(17)	81,4(3)
O(12) ... O(20)	82,5(4)	O(2) ... O(8)	116,1(3)
O(14) ... O(5)	81,5(4)	O(24) ... O(17)	108,1(4)
O(14) ... O(20)	116,1(3)	O(24) ... O(8)	82,3(3)
O(5) ... O(20)	160,5(4)	O(17) ... O(8)	160,4(3)

Ces distances sont tout à fait comparables à celles rencontrées dans d'autres structures ioniques de sels de potassium et d'anions complexes oxygénés comme $K_2S_5O_{16}$ (DE VRIES et MIJLHOFF¹⁶⁷ 1969), $K(B(OAc)_4)$ (DAL NEGRO, ROSSI et PEROTTI¹⁶⁸ 1974) et $KHSO_4$ (PAYAN et HASER¹⁴⁴ 1976). L'atome de chlore le plus proche se situe à 3,89 Å : $K^+(1) \dots Cl(2)$ et $K^+(2) \dots Cl(6)$, les autres distances $K^+ \dots Cl$ étant supérieures à 4,20 Å. Les interactions électrostatiques cation-anion font donc intervenir essentiellement les atomes d'oxygène, ce qui revient à dire que la charge négative de l'anion complexe est préférentiellement distribuée sur ces atomes d'oxygène non pontés des ligands SO_3Cl .

Les sites anioniques étant imposés par les forces électrostatiques, la géométrie particulière de chaque anion semble résulter d'un compromis entre ces interactions d'une part et la tendance à la compacité maximale de l'anion (chaque Cl à 3,60 Å de B) d'autre part.

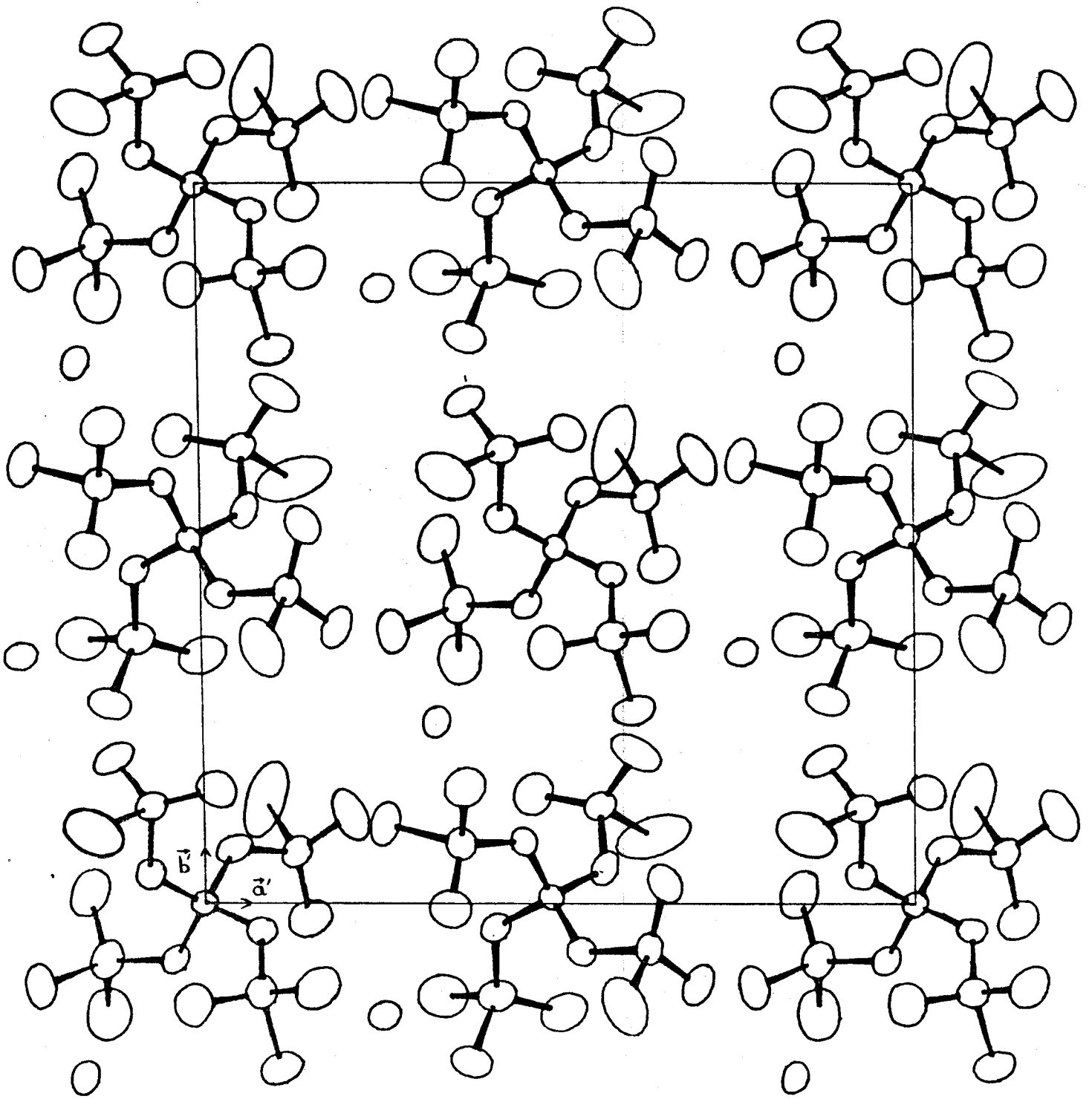
Un fait expérimental qui tendrait à confirmer ceci est que la taille du cation semble jouer un rôle primordial dans la géométrie du réseau de cette famille de sels. Ainsi les essais réalisés en vue d'obtenir des monocristaux du sel de sodium $Na[B(SO_3Cl)_4]$ ont, jusqu'à présent, conduit à l'obtention de

cristaux en forme d'aiguilles comme ceux du sel de potassium mais systématiquement mâclés. Cette mâcle est toujours constituée de 4 individus possédant des mailles très voisines de base carrée commune. Ce phénomène peut traduire l'existence simultanée de plusieurs conformations anioniques. D'autres déterminations structurales dans cette famille s'avèrent donc nécessaires pour éclaircir ce problème et des travaux seront poursuivis dans ce sens en collaboration avec DRACHE.

Le cristal "racémique" de $K [B(SO_3Cl)_4]$ de symétrie pseudoquadratique est représenté en projection sur la figure IV.3. Si en première approximation nous ne tenons pas compte de la symétrie anionique véritable, c'est-à-dire du fait que la symétrie ponctuelle T_d n'est pas conservée pour la totalité des atomes de l'anion, nous pouvons grossièrement décrire cette structure dans le groupe spatial $I \bar{4}$ avec un énantiomère B(1) à l'origine (multiplicité 2) et l'autre B(2) en position $O, 1/2, 1/4$ (multiplicité 2 également).

2) Distances et angles intra anioniques

Les longueurs et les angles de liaisons sont reportés dans le tableau IV-7. Nous remarquons que dans chaque tétraédre $B - O_4$, les distances sont identiques, les différences étant inférieures aux écarts types. La longueur moyenne de liaison $1,465 \text{ \AA}$ est comparable à celles observées dans d'autres composés où le bore est lié tétraédriquement à des oxygène. Pour ne citer que quelques exemples récents cette distance $B - O$ vaut $1,472 \text{ \AA}$ dans $K [B(OAc)_4]$ (DAL NEGRO et coll)¹⁶⁸, $1,48 \text{ \AA}$ dans $Ca [B(OH)_4]_2$ (SIMONOV, KAZANSKAYA, EGOROV-TISMENKO, GELEZIN et BELOV)¹⁶⁹ 1976) ; $1,485 \text{ \AA}$ dans $Ca_2B_6O_{11}$ qui contient des tétraédres BO_4 (ZAYAKINA et BROVKIN)¹⁷⁰ 1976) ; $1,465 \text{ \AA}$ et $1,450 \text{ \AA}$ dans une molécule complexe contenant un tétraédre B, O, O, N, C (RETTIG, TROTTER, KLIEGEL, et BECKER)¹⁷¹ 1976).



BUS
LILLE

FIGURE IV:3: Projection de la structure de $K[B(SO_3Cl)_4]$ suivant l'axe \vec{c}' de la pseudomaille $I \bar{4}$

Les angles O-B-O ont des valeurs comprises entre 106,5° pour O(19) - B(2) - O(22), et 114,2° pour O(4) - B(1) - O(10). Ces légères déviations par rapport à la symétrie tétraédrique idéale sont probablement dues à l'encombrement stérique des 4 ligands.

Chacun de ces ligands SO₃Cl est lié à l'atome de bore par l'intermédiaire d'un pont oxygène dont l'angle a une valeur moyenne de 127,1°, l'écart maximum par rapport à cette moyenne étant de 0,8° pour B(1) - O(7) - S(3). Cette valeur de l'angle du pont B - O - S est légèrement supérieure à celles observées pour les ponts S - O - S et B - O - C. Pour celles-ci nous relevons en effet 124,2° dans K₂S₂O₇ (LYNTON et TRUTER¹⁷² 1960) ; 121° et 124° dans (NO₂)₂S₃O₁₀ (CRUICKSHANK¹⁷³ 1964) ; 122,8° et 123,9° dans K₂S₅O₁₆ (DE VRIES et MIJLHOFF¹⁶⁷ ; 121,4° dans B(OCH₃)₃ (GUNDERSEN¹⁷⁴ 1976) et 125,13° dans K [B(OAc)₄] (DAL NEGRO et coll.¹⁶⁸). L'angle B - O - S est par ailleurs nettement supérieur à celui du pont S - O - C : 115,3° dans KSO₄C₄H₅ (TRUTER¹⁷⁵ 1958) mais la détermination de cette structure est assez ancienne.



La pseudosymétrie tétraédrique des anions permet de définir dans chacun d'eux deux plans moyens. Chaque plan contient 2 atomes de soufre, 1 d'oxygène, et 1 de chlore, et dans chaque anion les angles dièdres sont très voisins de 90°, l'arête du dièdre étant sensiblement le pseudoaxe $\bar{4}$ (Tableau IV-12).

TABLEAU IV 12 : Plans moyens

Les équations des plans sont de la forme AX + BY + CZ + D = 0 où X, Y, Z sont les axes cartésiens de directions respectives \vec{a}^x , \vec{a}^y , \vec{c} et \vec{c}

	A	B	C	D
plan 1	-0,2583	-0,1878	0,9476	0,3731
plan 2	-0,3435	-0,8914	-0,2956	0,2273
plan 3	-0,4147	-0,8714	0,2622	3,5382
plan 4	0,2104	-0,3748	-0,9028	6,2592

Déviations par rapport à ces plans (A), et angles dièdres (°)

plan 1		plan 2		plan 3		plan 4		angles	
Cl(3)	-0,0046	Cl(2)	0,0051	Cl(6)	0,0874	Cl(7)	0,1338	(1) - (2)	88,63
S(3)	0,0105	S(2)	-0,0084	S(6)	-0,0412	S(7)	-0,0751	(3) - (4)	89,85
B(1)	0,3731	B(1)	0,2273	B(2)	-0,0868	B(2)	-0,1562	(1) - (3)	58,72
S(1)	-0,0167	S(4)	0,0124	S(8)	-0,0225	S(5)	0,0045	(1) - (4)	32,90
O(2)	0,0124	O(12)	-0,0077	O(24)	0,0694	O(14)	0,1024		

Avant de comparer les distances interatomiques des différents ligands SO_3Cl , nous avons analysé les mouvements d'agitation thermique des atomes individuels à l'aide de la méthode des tenseurs TLS de SCHOMAKER et TRUEBLOOD¹³⁸. Les résultats obtenus indiquent à l'évidence que cette analyse n'est pas adéquate pour les anions $[\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]^-$ dans leur totalité aussi bien que pour les tétraédres BO_4 . Cela n'est pas surprenant étant donnée la géométrie complexe de ces anions, assemblages tétraédriques de tétraédres. Par contre pour chaque ligand SO_3Cl le modèle de bloc rigide semble décrire valablement l'agitation thermique des atomes. Les résultats de ces analyses TLS sont reportés dans le tableau IV-13. Toutes les valeurs moyennes de ΔU_{ij} qui sont comprises entre $0,0012 \text{ \AA}^2$ pour le groupe S(2) et $0,0026 \text{ \AA}^2$ pour le groupe S(6), sont inférieures à 0,6 fois les valeurs moyennes des écarts-types associés σU_{ij} .

Nous avons donc corrigé les longueurs de ces liaisons des effets de libration selon la formulation de BUSING et LEVY précédemment décrite. Les distances corrigées sont également reportées dans le tableau IV-7. Les corrections effectuées affectent surtout les distances S - Cl et réduisent sensiblement les disparités qui apparaissaient dans les seules valeurs observées. La distance moyenne corrigée est de $2,027 \text{ \AA}$ contre $1,977 \text{ \AA}$ à la même non corrigée. A titre de comparaison cette longueur S - Cl (non corrigée) est de $2,05 \text{ \AA}$ dans NOSO_3Cl ¹⁶⁶ et de $1,98 \text{ \AA}$ dans le groupement SO_3Cl lié par un pont oxygène dans l'anion chlorodisulfate $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ de $\text{S}_3\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ (BANISTER, CLARKE, RAYMENT et SHEARER¹⁷⁶ 1974).

Dans chaque ligand la longueur de la liaison S - O_p (oxygène ponté) est nettement supérieure à celle des liaisons S - O_l (oxygène libre) : $1,565$ contre $1,442 \text{ \AA}$ pour les valeurs moyennes corrigées. Cette longueur de liaison S - O_p est néanmoins inférieure à celle de la liaison simple S - O évaluée à $1,69 \text{ \AA}$ par l'équation de SCHOMAKER et STEVENSON¹⁷⁷ (1941). Nous retrouvons là le phénomène classique observé dans les composés oxygénés du soufre, phénomène expliqué par la théorie de CRUICKSHANK¹⁷⁸ des liaisons $d\pi - p\pi$ (1961) ou par les calculs EHMO (Extended Hückel Molecular Orbitals) de BARTELL, SU et

TABLEAU IV - 13 : Tenseurs de libration dans $K [B(SO_3Cl)_4]$

Bloc rigide	Axes principaux des tenseurs L			$\sqrt{\Delta U_{ij}^2}$ (\AA^2)	$\overline{\sigma U_{ij}}$	
	$\sqrt{L^2}$ (en degrés)	cosinus directeurs des axes principaux correspondants				
S(1)	9,6	0,9559	-0,2259	-0,1878	0,0018	0,0032
	7,1	0,0969	0,8462	-0,5240		
	4,8	0,2773	0,4827	0,8307		
S(2)	7,3	0,6516	0,7355	0,1854	0,0012	0,0020
	5,6	0,5214	-0,6119	0,5947		
	5,0	0,5509	-0,2909	-0,7823		
S(3)	8,2	0,0825	0,8225	0,5628	0,0024	0,0041
	5,6	0,6084	-0,4888	0,6252		
	4,6	0,7893	0,2908	-0,5407		
S(4)	13,6	-0,3515	-0,8136	0,4631	0,0025	0,0043
	7,5	-0,1651	0,5408	0,8248		
	5,7	-0,9215	0,2134	-0,3244		
S(5)	9,7	-0,9473	-0,3189	-0,0303	0,0015	0,0026
	6,4	-0,0942	0,1868	0,9779		
	4,9	-0,3062	0,9292	-0,2070		
S(6)	7,0	-0,6664	0,6760	0,3147	0,0017	0,0030
	5,6	-0,3474	0,0919	-0,9332		
	5,0	-0,6598	-0,7311	0,1736		
S(7)	8,3	-0,0206	-0,9911	-0,1317	0,0026	0,0045
	5,7	-0,9940	0,0062	0,1089		
	3,8	-0,1071	0,1332	-0,9853		
S(8)	13,3	0,3750	-0,2260	-0,8991	0,0024	0,0041
	7,7	0,1382	0,9726	-0,1868		
	5,9	0,9167	-0,0542	0,3960		

$\sqrt{L^2}$ = racine carrée de l'amplitude quadratique moyenne de libration.

$\sqrt{\Delta U_{ij}^2}$ = racine carrée de l'écart quadratique moyen entre les U_{ij} observés déduits des β_{ij} , et les U_{ij} calculés avec les paramètres du bloc rigide.

$\overline{\sigma U_{ij}}$ = valeur moyenne des écarts types sur les U_{ij} .



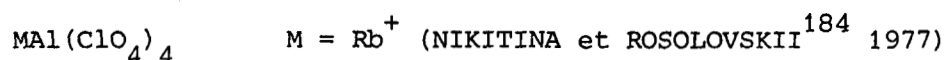
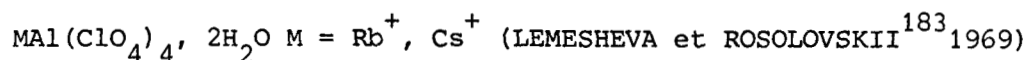
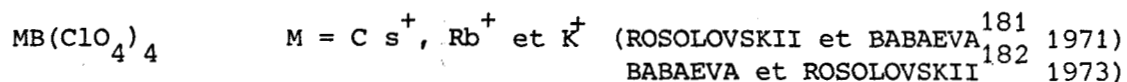
YOW¹⁷⁹ (1970). Les distances S - O₁ sont celles attendues pour des liaisons doubles S = O. Elles sont semblables à celles observées dans l'ion hydrogénosulfate HOSO₃⁻ : 1,574 et 1,566 Å dans KHSO₄¹⁴⁴ et légèrement inférieures à celles mesurées dans l'ion méthylsulfate H₃COSO₃⁻ : 1,597 et 1,627 Å dans C₁₄H₂₂O₇N₂S (SIMON et SASVARI¹⁸⁰ 1975), ou encore dans l'ion éthylsulfate H₅C₂O SO₃⁻ : 1,603 Å dans KSO₄C₂H₅¹⁷⁵.

Du point de vue angulaire enfin, les tétraédres SO₃Cl apparaissent également fortement déformés, les déformations principales portant sur les angles O₁ - S - O₁ fortement agrandis (valeur moyenne 119,5°) tandis que les angles Cl - S - O_p sont nettement diminués (valeur moyenne 100,9°). Si l'on compare la géométrie des ligands SO₃Cl avec celle du même groupement SO₃Cl non lié dans le cristal ionique de NO⁺SO₃Cl⁻¹⁶⁶, nous constatons que l'on est passé de la symétrie ponctuelle C_{3v} dans l'ion isolé à la symétrie C₃ dans le ligand. Les déformations observées traduisent l'importance des modifications électroniques qui se sont produites à l'intérieur des ligands.

3) Conclusion

La détermination de la structure de K[B(SO₃Cl)₄] a donc permis de préciser la géométrie de l'anion complexe [B(SO₃Cl)₄]⁻. Bien qu'il faille toujours être prudent dans les généralisations, il est raisonnable de penser que les composés homologues d'aluminium et de gallium possèdent le même type de structure. En effet, étant donné que stériquement il y a place autour du bore pour lui "rattacher" quatre ligands tétraédriques SO₃Cl, cela doit être également possible *a fortiori* autour de l'aluminium et du gallium. Si les sels d'aluminium, nous l'avons signalé, sont tous amorphes, DRACHE a obtenu les clichés de poudre de certains composés du gallium, ce qui laisse espérer l'obtention de monocristaux donc l'étude de leurs structures.

L'étude systématique de toute cette famille apparaît en effet intéressante. Du point de vue chimie inorganique tout d'abord, les composés de coordination des métaux autres que ceux de transition sont assez rares, surtout avec des ligands polyatomiques minéraux tétraédriques. On peut citer dans la famille B, Al Ga les composés :



Les seules données structurales concernant ces produits ont été obtenues par spectroscopie infrarouge et les auteurs suggèrent la coordinence du métal central par un ou 2 atomes d'oxygène du ligand ClO_4 . La détermination de la structure de $\text{K}[\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]$ constitue en fait la première "preuve" expérimentale de la tétracoordinence dans un composé de ce type.

Du point de vue stéréochimie il est également intéressant de constater que l'on retrouve certaines propriétés fréquentes dans les composés organiques et en particulier l'existence d'antipodes optiques. Ces solides font donc appel aux caractéristiques des cristaux ioniques comme nous l'avons signalé à propos de l'influence du cation, mais également aux raisonnements relatifs aux cristaux moléculaires (ADAMS¹³¹) et à tous les problèmes que pose leur cristallisation (BAERT¹⁸⁵ 1976).

La structure de $\text{K}[\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]$ a été publiée dans "Acta Crystallographica" (MAIRESSE et DRACHE¹⁸⁶ 1978).

RESUME ET CONCLUSIONS

Les très nombreuses et très importantes utilisations des tétrachloroaluminates alcalins font que la connaissance des caractéristiques structurales de ces composés présente un caractère évident. La rareté et la faible précision des données bibliographiques relatives à ce sujet traduisent le fait que les monocristaux de ces sels très hygroscopiques sont difficiles à obtenir. L'utilisation des solvants minéraux SO_2 et SOCl_2 nous a permis d'y parvenir et d'entreprendre ainsi une étude par diffraction X et par spectroscopie RAMAN, améliorant notablement la précision des données existantes (sels de sodium et de césium) et apportant de nombreux résultats supplémentaires (sels de lithium, potassium, rubidium et ammonium).

Le principe de la méthode de synthèse utilisée est de faire réagir un chlorure alcalin sur une solution de trichlorure d'aluminium dans l'anhydride sulfureux liquide ou le chlorure de thionyle. En utilisant au mieux les propriétés de ces solvants nous avons réussi à préparer et isoler des monocristaux de bonne qualité.

Pour l'étude aux rayons X, les intensités de diffraction ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles. L'utilisation des méthodes directes (programme *MULTAN*) nous a permis de déterminer les structures de ces sels. Ce sont des composés ioniques, tous caractérisés par l'existence de quatre unités formulaires (M^+ , AlCl_4^-) par maille élémentaire.

Les sels de césium, rubidium et ammonium possèdent les mailles les plus symétriques (orthorhombiques, type BaSO_4 comme NOAlCl_4). En ce qui concerne plus particulièrement NH_4AlCl_4 , l'étude conjointe par spectroscopie moléculaire (infrarouge et RAMAN) et par RMN du proton indique que le cation ammonium se comporte comme un ion sphérique dans le domaine de température exploré (jusque 10K environ). Les résultats de la spectroscopie RAMAN sur monocristal combinés

à ceux de la diffraction X permettent de mettre en évidence la filiation structurale entre les sels précédents et ceux de potassium et de sodium. En dépit de la symétrie différente des mailles il s'agit fondamentalement du même type d'arrangement spatial déformé progressivement par la diminution de volume du cation.

L'agitation thermique augmente avec la taille des cations et leur nombre de coordination. L'analyse des facteurs de température des atomes de l'anion AlCl_4^- par la méthode des tenseurs TLS révèle que le modèle de bloc rigide est très bien adapté à la description des mouvements du tétraédre anionique dans les réseaux de Na et LiAlCl_4 . Pour les autres cations, la contribution du bloc rigide aux déplacements thermiques est encore importante bien que ceux-ci soient plus complexes.

Les distances Al-Cl corrigées sont remarquablement voisines à l'intérieur d'un même anion ou en comparant les anions associés à différents cations. La distance moyenne Al-Cl ainsi corrigée est comprise entre 2,14 et 2,15 Å valeur très proche de celle observée en phase gazeuse (2,16 Å). Ce n'est que pour le sel de lithium, élément à pouvoir polarisant important, que l'on peut observer une déformation significative (mais d'amplitude faible) de l'édifice tétraédrique AlCl_4^- .

Les domaines de fréquence des quatre modes normaux de vibration actifs en diffusion RAMAN sont également très peu différents quel que soit le cation antagoniste. Ils sont de plus très voisins de ceux observés à l'état fondu. L'anion tétrachloroaluminate possède donc sensiblement les mêmes caractéristiques structurales dans les états solide, liquide et gazeux.

Les résultats obtenus durant ce travail apportent les données expérimentales de base qui faisaient défaut pour les études physicochimiques de cette famille de composés. D'ores et déjà le calcul des énergies réticulaires

de chacun des sels est en cours de réalisation par le Docteur JENKINS (de l'Université de Warwick en Angleterre), qui avait déjà réalisé ce genre de travail en 1975¹⁸⁸ à l'aide des données de BAENZIGER (NaAlCl_4) et GEARHART (CsAlCl_4). La connaissance de ces énergies permet d'atteindre la charge partielle portée par les atomes de chlore dans l'anion AlCl_4^- ainsi que certaines des caractéristiques thermodynamiques de cet ion. La mise au point récente par JENKINS et PRATT¹⁸⁷ d'une méthode de calcul plus élaborée pour ce type de sels à anions complexes dans les cristaux non cubiques, combinée avec l'utilisation de nos paramètres structuraux plus nombreux et plus précis, devrait permettre d'améliorer et d'étendre sensiblement les résultats obtenus jusqu'à présent avec des données très fragmentaires¹⁸⁸.

Parallèlement et de façon plus générale, les tétrachlorométallates peuvent servir de matériaux de base pour la synthèse d'autres sels plus complexes. La préparation, réalisée pour la première fois au laboratoire, des composés de formule générale $M[\text{M}'(\text{SO}_3\text{Cl})_4]_x$ M étant un métal alcalin ($x = 1$) ou alcalino-terreux ($x = 2$) et M' un métal du groupe III (B, Al, Ga), en est un exemple. Nous avons réussi à obtenir des monocristaux de $\text{K}[\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]$ et à déterminer sa structure.

Ce sel cristallise dans le système triclinique P1 avec deux motifs par maille. Les anions $\text{B}(\text{SO}_3\text{Cl})_4^-$ sont images optiques l'un de l'autre et le cristal est donc racémique. Cette chiralité est due au fait que chaque anion a perdu la symétrie approchée T_d à cause de l'inversion de position de certains atomes de chlore et d'oxygène. L'empêchement stérique dans l'empilement des motifs anioniques semble en être la cause. Si l'on ne tient pas compte de cette inversion, la symétrie est proche de celle d'une maille quadratique à corps centré $I\bar{4}$ de volume double de celui de la véritable maille triclinique. L'anion est

caractérisé par un atome de bore tétracoordonné à quatre groupements SO_3Cl par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène de chaque ligand. La géométrie tétraédrique de ces entités SO_3Cl est très déformée. Les cations potassium sont entourés octaédriquement par des atomes d'oxygène appartenant chacun à un anion différent.

Cette détermination structurale est la première relative à un sel dont l'anion est constitué par un métal tétracoordonné par des ligands tétraédriques.