

N° d'ordre : 548

50376
1982
105

50376
1982
105

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

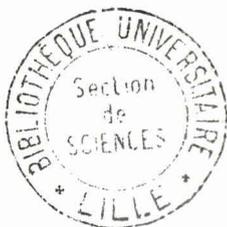
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard DUBOIS

**ETUDE EN SOLVANT NON-AQUEUX
CONDUCTANCE ET SOLVATATION
DU BROMURE D'ALUMINIUM
DANS L'ACETONITRILE**



Soutenu le 8 juin 1982 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	Président	M.	J.C. JUSTICE
	Rapporteurs	MM.	P.H. PLESCH J. NICOLE B. VANDORPE
	Examineurs	MM.	M. LUCQUIN J. HEUBEL

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme	CORSIN Paule	Paléontologie
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M.	CROSNIER Yves	Electronique
Mle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DEMUNTER Paul	Sociologie
M.	DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M.	DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle	DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme	DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M.	DORMARD Serge	Sciences Economiques
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M.	DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
Mme	EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M.	FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M.	GERVAIS Michel	Gestion
M.	GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M.	JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M.	JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mme	LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M.	LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A BEATRICE, ma femme,

En reconnaissance de son soutien et en témoignage
de ma profonde affection.

A FABIEN et LAURENT, mes enfants,

Avec toute ma tendresse.

Monsieur VANDORPE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille a bien voulu m'accueillir dans son service et assurer mon initiation à la recherche. Je tiens à lui adresser le témoignage de ma reconnaissance et à le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner et des encouragements qu'il m'a prodigués.

Monsieur JUSTICE, Directeur de recherche, a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur PLESCH, Professeur à l'Université de Keele, m'a fait l'honneur de s'intéresser et de juger ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Monsieur NICOLE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a bien voulu me faire l'honneur d'être Rapporteur. Je tiens à lui exprimer mes sentiments respectueux.

Monsieur LUCQUIN, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille a bien voulu me faire l'honneur de faire partie de ce Jury. Qu'il veuille bien accepter ma déférente gratitude.

Monsieur HEUBEL, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, m'a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes remerciements respectueux.

Je tiens à remercier tous mes camarades chercheurs et techniciens du laboratoire. Qu'ils trouvent mention ici du plaisir que j'éprouve à travailler avec eux.

Madame DUBOIS, a réalisé avec soin et minutie la dactylographie de cette thèse. Je tiens à la remercier très sincèrement.

Mesdames MOREAU et DHELLEMMES et Mademoiselle COMIN m'ont aidé à la réalisation de ce mémoire et Madame SAINLEGER en a effectué l'impression. Qu'elles trouvent ici l'assurance de ma très grande sympathie.

Table des matières

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE - BROMOALUMINATES - SYNTHESSES, CARACTERES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

I - 1 - SYNTHESE DES BROMOALUMINATES

A - Réactifs utilisés	6
1 - Bromure d'aluminium	6
2 - Bromures alcalins et de nitrosyle	8
3 - Solvants bromure d'éthyle et acétonitrile ..	8
B - Réactions de préparation des bromoaluminates	
1 - Choix du mode de synthèse	9
2 - Suivi de la synthèse des bromoaluminates alcalins par conductimétrie	9
3 - Synthèse des tétrabromoaluminates alcalins .	14
4 - Synthèse des heptabromoaluminates alcalins .	16
5 - Synthèse du tétrabromoaluminate de nitro- syle	17

I - 2 - CARACTERISATIONS DES TETRABROMOALUMINATES ALCALINS

A - Température de fusion	19
B - Comportement et stabilité thermique	20
C - Etude radiocristallographique	22
D - Etude A.E.D	25
E - Etude Raman	27

I - 3 - CARACTERISATIONS DES HEPTABROMOALUMINATES	
ALCALINS	
A - Etude radiocristallographique	31
B - Décomposition thermique	32
C - Etude Raman	33
I - 4 - CARACTERISATIONS DU TETRABROMOALUMINATE DE	
NITROSYLE	
A - Température de fusion	35
B - Comportement thermique	35
C - Etude radiocristallographique	38
D - Etude Infrarouge et Raman	39
E - Réaction d'échange de cations	39
I - 5 - CARACTERES CHIMIQUES DES TETRABROMOALUMINATES	
ALCALINS	
A - Réactions avec des composés donneurs de Cl^-	42
1 - Action de Cl_2 et HCl	42
2 - Action de SOCl_2 et CCl_4	44
B - Action de l'acide sulfurique	44
1 - Résultats expérimentaux	45
2 - Discussion	47
C - Hydrolyse	50
1 - Hydrolyse à température ambiante	51
2 - Hydrolyse à "haute" température	53
3 - Interprétation des phénomènes parasites	
observés lors de la thermolyse de MAlBr_4 ...	56

I - 6 - MECANISME DE SYNTHÈSE DES BROMOALUMINATES ALCALINS	
A - Solvant bromure d'éthyle	56
B - Solvant acétonitrile	58
I - 7 - CONCLUSION	59

DEUXIÈME PARTIE - SOLVATATION DU BROMURE D'ALUMINIUM ET DES
TETRABROMOALUMINATES ALCALINS PAR LE BRO-
MURE D'ÉTHYLE ET L'ACÉTONITRILE

II - 1 - SOLVANT BROMURE D'ÉTHYLE	61
II - 2 - SOLVANT ACÉTONITRILE	
A - Système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$	63
1 - Synthèse de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$	63
2 - Caractérisations de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$	64
3 - Identification du solvate en solution	66
B - Système $\text{MAlBr}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$ (M = Li, Na et K)	
I - Réaction de MBr (M = Li, Na et K) avec AlBr_3 dans l'acétonitrile	67
1 - Résultats expérimentaux	68
a - Cas de Na et K	
b - Cas de Li	
2 - Solubilité de MBr dans CH_3CN	69

3 - Solvates bromure alcalin - acétoni- trile	70
4 - Discussion	71
II - Caractérisations de $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$	72
1 - Etude cristallographique	72
2 - Comportement thermique	72
C - Réactions de MBr et MAlBr_4 avec CH_3CN dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	
1 - Système $\text{MBr} - \text{CH}_3\text{CN}$ dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	74
2 - Système $\text{MAlBr}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$ dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$..	75
a - Etude conductimétrique	
b - Identification des composés intermédiaires	
3 - Processus réactionnel	76
II - 3 - CONCLUSION	78

TROISIEME PARTIE - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DE LA COMPLEXATION DU
BROMURE D'ALUMINIUM PAR L'ACETONITRILE

CHAPITRE III - 1 - BASES THEORIQUES CONDUISANT A L'EQUATION D'
ONSAGER

A - Effet de relaxation	84
B - Effet électrophorétique	84
C - Loi limite d'Onsager appliquée à la conductimétrie	87
D - Application de l'équation d'Onsager aux cas des électrolytes faibles	88

CHAPITRE III - 2 - APPAREILLAGE - PURIFICATION ET CONTROLE
DE PURETE DE L'ACETONITRILE

A - Appareillage - Cellule conductimétrique	92
1 - Effet Parker	92
2 - Choix de la cellule conductimétrique	95
3 - Description de la cellule conductimétrique .	96
4 - Conduite d'une mesure	97
5 - Etalonnage des cellules conductimétriques ..	98
a - Polarisation des électrodes	98
b - Méthodes d'étalonnage	99
c - Résultats expérimentaux	99
B - Influence de la température	103
C - Solvant acétonitrile	104
I - Méthodes de dosages des impuretés contenues dans l'acétonitrile	
1 - Appareillage - Produits - Détermina- tion de concentration	106
a - Ensemble polarographique	106
b - Ensemble chromatographique	107
c - Produits utilisés	107
d - Détermination des concentrations	108
2 - Résultats polarographiques	108
a - ammoniac	110
b - Acrylonitrile	111
c - Eau	112

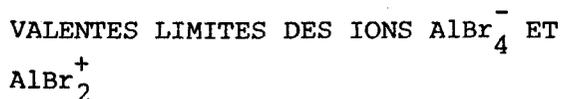
d - Acide acétique	114
e - Discussion	116
3 - Résultats chromatographiques	117
4 - Dosage de l'eau	119
5 - Conclusion	119
II - Influence des impuretés sur les solutions étudiées	
1 - Etude chromatographique	120
a - Ajout de AlBr_3	121
b - Ajout de TMABr et TEABr	122
c - Ajout de TMAAlBr_4 et TEAAlBr_4 .	122
d - Conclusion	123
2 - Etude conductimétrique	124
a - Résultats expérimentaux	124
b - Exploitation des résultats	133
c - Détermination des concentrations limites	136
d - Conclusion	137
III - Méthodes de purification de l'acétonitrile	
1 - Données bibliographiques	138
2 - Impuretés dans l'acétonitrile commer- cial	139
3 - Méthodes de purification	142
4 - Conclusion	144
D - Conclusion sur l'appareillage et la purification de l'acétonitrile	

CHAPITRE III - 3 - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DU SYSTEME



A - Système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ - Concentration en eau comprise entre $4 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mole/l	148
1 - Allure des courbes conductimétriques	148
2 - Influence de l'eau sur le maximum conductimétrique	150
3 - Variation de la pente de la partie linéaire de la courbe en fonction de la quantité d'eau	152
4 - Existence de composés contenant AlBr_3 , H_2O et CH_3CN	154
B - Système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ - Concentration en eau inférieure à $2 \cdot 10^{-4}$ mole /l	156
C - Interprétation des courbes conductimétriques	158
D - Mécanismes de dissociation de AlBr_3 dans CH_3CN	160
E - Conductance équivalente limite de AlBr_3 dans CH_3CN .	165
F - Conclusion	167

CHAPITRE III - 4 - DETERMINATION DES CONDUCTANCES EQUI-



A - Etude conductimétrique des sels TMABr et TEABr dans CH_3CN	170
1 - Données bibliographiques	170
2 - Détermination de Λ_0 et K_A	171

a - Programmes utilisés	172
b - Exploitation des résultats conducti- métriques	173
3 - Conductance équivalente limite des ions TMA ⁺ , TEA ⁺ et Br ⁻	173
B - Etude conductimétrique des sels TMAAlBr ₄ et TEAAlBr ₄ dans CH ₃ CN	
1 - Résultats expérimentaux	175
2 - Détermination de Λ_0 et K_A	177
3 - Détermination de $\lambda_{O\text{AlBr}_4}^-$ et $\lambda_{O\text{AlBr}_2}^+$	178
4 - Calcul des distances minimum d'approche des ions en solution	179
5 - Rayon "solvaté ou rayon ionique des ions en solution	179
a - Loi de Stokes	179
b - Correction du rayon solvaté	180
c - Discussion	183
C - Conclusion	184
RESUME ET CONCLUSION	187

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

C	concentration de l'électrolyte (mole/l)
F	constante de Faraday {96 486,8 Cb (g équivalent) ⁻¹ }
I	force ionique de la solution, généralement égale à $1/2 \sum C_i z_i^2$ avec C_i exprimée en mole/l
K_D	constante de dissociation
K_A	constante d'association
K_i	quantité proportionnelle à la racine carrée de la force ionique et possédant les dimensions de l'inverse d'une longueur
N	nombre d'Avogadro ($6,02252 \cdot 10^{-23}$ mole ⁻¹)
R	résistance de la solution (Ω)
1/R	conductance de la solution (Ω^{-1} ou S)
S	coefficient d'Onsager ($\Lambda = \Lambda_0 - S \sqrt{C}$)
$S_n (K_a)$	intégral dans la théorie de l'effet électrophorétique
T	température absolue
X	intensité du champ électrique
ΔX	intensité du champ électrique de relaxation
a	distance minimum d'approche des ions en solution
e	charge du proton (+ $1,6021 \cdot 10^{-19}$ Cb ou $4,803 \cdot 10^{-10}$ cgs esu de charge)
f	coefficient d'activité
k	constante de la cellule conductimétrique (cm ⁻¹)
k	constante de Boltzmann (utilisée exclusivement dans le rappel théorique) $1,38054 \cdot 10^{-16}$ erg degré ⁻¹ molécule ⁻¹

k_i, k_A	forces agissant respectivement sur l'ion i et sur le solvant (effet électrophorétique)
\ln	logarithmes de base e
\log	logarithmes de base 10
r_s	rayon solvaté (parfois appelé rayon de Stokes)
v'_j	vitesse de déplacement de l'ion j en solution (effet de relaxation)
Δv	diminution de la vitesse par effet électrophorétique
z_i	valeurs algébriques de la charge des ions
α	fraction des ions libres participant au transport du courant
ϵ	constante diélectrique
λ_i	conductance équivalente des ions
$\lambda_{O i}$	conductance équivalente limite des ions
Λ_i	conductance équivalente de l'électrolyte
$\Lambda_{O i}$	conductance équivalente limite de l'électrolyte (Λ_i ou $\lambda_i = 1000 k/RC$)
η	viscosité
μ_j^O	mobilité absolue de l'ion j (vitesse limite atteinte sous l' action d'une unité de force $\mu = v/F$)
ρ_i	densité de charge moyenne au point i
ψ	potentiel électrique en un point de la solution
χ	conductance spécifique k/R ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou $S \text{ cm}^{-1}$)

Notes sur les unités

Pour les unités utilisées dans les travaux conductimétriques, on observe dans la bibliographie deux façons de faire. Certains auteurs font figurer les unités : $\text{Sm}^2 \text{eq}^{-1}$ pour les conductances équivalentes et mole m^{-3} pour les concentrations. D'autres auteurs ne font pas apparaître les unités, les conductances équivalentes ont alors implicitement comme unité : $\text{Scm}^2 \text{eq}^{-1}$, les concentrations : mole l^{-1} et les constantes d'association : l'unité inverse de celle d'une concentration.

Pour notre part, nous avons adopté la deuxième méthode, ce qui explique qu'aucune unité n'apparaît dans les tableaux et sur les figures.

Classification des solutions d'électrolytes

Classer les solutions d'électrolytes en différents groupes est une chose complexe. A la distinction électrolytes forts - électrolytes faibles, on préfère généralement considérer deux familles principales : les électrolytes associés et les électrolytes non associés.

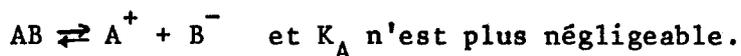
- les électrolytes non associés existent en solution à l'état de cations et d'anions. Dans ce cas le schéma d'ionisation s'écrit :

$\text{AB} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$ et la constante d'association

$$K_A = \frac{(\text{AB})f_{\text{AB}}}{(\text{A}^+)f_{\text{A}^+} (\text{B}^-)f_{\text{B}^-}} \text{ est négligeable.}$$

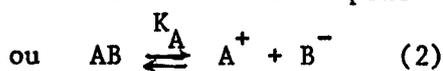
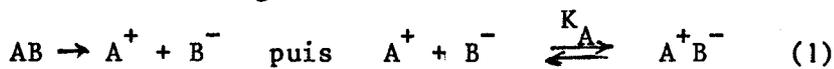
- les électrolytes associés, les plus nombreux se divisent en deux sous-groupes

- . premier sous-groupe : les électrolytes faibles pour lesquels les solutions contiennent à la fois des molécules de soluté non dissociées et des ions. On doit alors écrire pour ces sels l'équilibre de dissociation :



- . deuxième sous-groupe : la plupart des sels en solvants non aqueux appartiennent à cette famille. Pour ces électrolytes les cations et anions peuvent former des paires d'ions, cette association résultant d'une attraction purement électrostatique entre deux ions de charges opposées. La constante d'association peut alors être élevée.

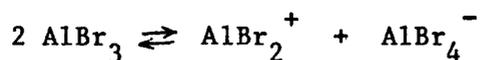
Dans ce cas l'écriture des schémas de dissociation est plus délicate puisqu'un électrolyte peut être complètement ionisé mais pas nécessairement totalement dissocié. Pour un électrolyte fort, complètement ionisé, mais avec formation des paires d'ions, on peut alors envisager deux formes d'écriture :



Dans le cas de l'équilibre (2) AB ne représente plus une molécule d'électrolyte mais une paire d'ions.

Les deux schémas (1) et (2) sont équivalents. Pour notre part, nous avons opté pour le second système, le plus simple.

La loi limite d'Onsager $\Lambda = \Lambda_0 - S \sqrt{C}$ est valable aux très faibles concentrations pour lesquelles on suppose que le terme $1 + K_A$ est très voisin de 1 (cas des électrolytes forts). Pour les solutions de AlBr_3 dans CH_3CN Λ est une fonction linéaire de \sqrt{C} . C'est pourquoi nous considérons que AlBr_3 est un électrolyte fort et comme de plus il peut y avoir formation de paires d'ions sa dissociation est écrite suivant l'équilibre :



Dans toutes les équations précédentes nous avons volontairement omis pour simplification la possibilité de solvation des différents ions.

INTRODUCTION

Le présent travail entre dans le cadre d'une étude systématique des halogénométallates des métaux du groupe III B ; notre contribution porte sur les composés bromés de l'aluminium. Nous nous sommes intéressés à AlBr_3 et plus particulièrement à sa conductance et sa solvataion dans l'acétonitrile et son addition avec les bromures d'éléments monovalents conduisant aux bromoaluminates.

Même si le tribromure d'aluminium a été synthétisé pour la première fois il y a une centaine d'années et s'il est très utilisé comme bromurant, agent de synthèse et catalyseur, les études en solution le concernant sont cependant peu nombreuses.

Jusqu'en 1950, les systèmes $\text{AlBr}_3 - \text{MBr}$ et $\text{AlBr}_3 - \text{MBr} - \text{solvant}$ ont fait l'objet de nombreux travaux. Plus récemment l'intérêt des chercheurs s'est porté sur les bromoaluminates en tant que milieux fondus en raison de

leurs points de fusion relativement bas et de leurs bonnes stabilités thermiques. Cependant l'hygroscopicité du bromure d'aluminium et des bromoaluminates a souvent retardé leur utilisation dans de nombreux domaines.

Pour notre part le principal solvant choisi a été l'acétonitrile dont les propriétés acides et basiques sont faibles. Le bromure d'aluminium doit sa solubilité particulière dans ce solvant en raison de la formation des solvates stables du type $\text{AlBr}_3 \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$.

Le peu de données bibliographiques concernant les caractères physiques des bromoaluminates et l'absence totale d'étude chimique constituaient une raison supplémentaire de notre choix.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté en trois parties :

- La première partie décrit la synthèse et la détermination de quelques caractères physiques et chimiques des bromoaluminates. L'utilisation de techniques faisant appel à des solvants permet d'accéder avec plus ou moins de succès aux tétrabromoaluminates alcalins et de nitrosyle et aux heptabromoaluminates alcalins.

La sensibilité à l'humidité des bromoaluminates apparaît lors des essais de caractérisations.

Le caractère ionique du tétrabromoaluminate de nitrosyle, mis en évidence par spectrométrie Raman, est confirmé par voie chimique par action des bromures alcalins.

L'étude de quelques propriétés chimiques des tétrabromoaluminates alcalins est abordée. Nous décrivons successivement l'action de chlorurants, de l'acide sulfurique et de l'eau

- La deuxième partie traite de la solvataion du bromure d'aluminium et des tétrabromoaluminates alcalins par le bromure d'éthyle et l'acétonitrile. Cette étude, entreprise en vue d'expliquer des observations faites lors des essais de synthèses, montre le pouvoir solvatant de l'acétonitrile.

La technique conductimétrique a permis de mettre en évidence l'existence des solvates stables dont quelques caractères physiques et chimiques sont donnés.

- La troisième partie, divisée en quatre chapitres, aborde l'étude conductimétrique de la complexation du bromure d'aluminium par l'acétonitrile.

Le chapitre III - 1 apporte l'essentiel des connaissances sur la théorie d'Onsager et la loi limite qui en résulte, applicable aux électrolytes forts monovalents.

L'appareillage et le contrôle de pureté du solvant acétonitrile font l'objet du chapitre III - 2 et tiennent une place importante. En effet si la conductimétrie peut apparaître comme une technique simple, de sérieuses difficultés expérimentales subsistent.

L'utilisation d'une cellule spécialement conçue pour cette étude et la pureté rigoureusement contrôlée de l'acétonitrile ont permis de vaincre ces difficultés. L'influence des impuretés contenues dans le solvant est prépondérante sur les résultats expérimentaux. Pour la détermination de leurs concentrations nous avons fait appel à la chromatographie en phase gazeuse et à la polarographie.

Le chapitre III - 3 est consacré à l'étude du système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ à

25°C. L'influence de l'eau fait l'objet d'une étude particulière qui permet l'interprétation des courbes conductimétriques.

L'exploitation des données conductimétriques expérimentales conduit, à l'aide de l'équation d'Onsager, à proposer un schéma de dissociation pour le bromure d'aluminium dans l'acétonitrile aux très faibles concentrations.

En déterminant dans le chapitre III - 4, les conductances équivalentes limites des ions présents en solution dans l'acétonitrile, nous avons complété l'étude conductimétrique du système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$. La méthode conductimétrique que nous proposons pour cette détermination, est la seule actuellement possible et nécessite l'étude préliminaire des bromures de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium et celle des tétrabromoaluminates de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium ; les deux derniers sels ayant du être synthétisés. Les constantes d'association des électrolytes étudiés sont évaluées lors de l'exploitation des données conductimétriques.

A partir des conductances équivalentes limites, il est possible de déterminer des grandeurs physiques difficilement accessibles autrement, telles que distance minimum d'approche, rayon et nombre de solvation.

Dans le but d'alléger le texte de ce mémoire, nous avons regroupé un certain nombre de données et de résultats en annexe.

Première Partie

BROMOALUMINATES

SYNTHESES, CARACTERES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

I - 1 - SYNTHÈSE DES BROMOALUMINATES

Un nombre important de travaux dont nous ne donnerons que les plus représentatifs (1) à (14) étudient les synthèses $MBr - AlBr_3$ et $MBr - AlBr_3 - solvant$ (solvant = benzène, bromure d'éthyle, nitrobenzène, acétonitrile, xylène, toluène...) ($M = Li, Na$ et K). Tous indiquent la formation de composés définis $MBr, xAlBr_3$ avec $x = 1 - 2$ et $3,5$.

Si l'ensemble de ces travaux établit de façon sûre l'existence des deux premières combinaisons, celle du composé $2MBr, 7AlBr_3$ ($x = 3,5$) est moins évidente. Seuls Kendall et Coll. (4) pour Li et Na et Cronenberg et Spronsen (5) pour K signalent de tels composés.

A ces travaux il convient d'ajouter l'étude effectuée par Brigich (15) sur le système $KBr - AlBr_3 - C_6H_5NO_2$ avec le rapport $x = 3$ mais l'auteur ne prend pas position sur l'existence éventuelle de $MBr, 3AlBr_3$.

Les valeurs données dans la bibliographie pour l'ensemble de ces sels concernent le plus souvent les propriétés physicochimiques telles que densité, viscosité... En fait les tétrabromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) n'ont été, à notre connaissance, isolés à l'état qu'une seule fois chacun : par Plotnikov et Mikhailovskaya (1) pour $M = K$, par Gorenbein et Ruchko (2) pour $M = Na$ et par Plotnikov et Gorenbein (3) pour $M = Li$. Quant à la combinaison obtenue pour $x = 2$, seul Kikets (16), lors d'une étude électrochimique, obtient un composé formulé $KBr, 2AlBr_3 - nC_6H_6$.

L'absence de méthodes de synthèses systématiques et de données bibliographiques concernant les caractères chimiques des bromoaluminates alcalins a été une raison de notre choix.

Par ailleurs, l'existence de NOAlCl_4 (17 - 18) et l'analogie pouvant exister entre AlBr_3 et AlCl_3 nous ont incités à tenter la synthèse du tétra-bromoaluminate de nitrosyle NOAlBr_4 . L'intérêt de ce composé réside dans son caractère d'agent de synthèse en raison de la volatilité de NOBr . Aucune donnée bibliographique ne mentionne l'existence de NOAlBr_4 , ni à plus forte raison sa préparation et sa caractérisation.

A - Réactifs utilisés.

1 - Bromure d'aluminium

Quelque soit sa provenance, le bromure d'aluminium commercial ne présente pas un degré de pureté suffisant pour les réactions de synthèses envisagées (tableau I - ligne 1). En effet il est partiellement hydrolysé et plus ou moins souillé comme l'indique la coloration jaune due à des traces de brome et d'éléments métalliques tel que le fer.

Une technique de purification utilisant le benzène est parfois proposée pour éliminer les impuretés. Il s'agit d'une cristallisation fractionnée de AlBr_3 dissous préalablement dans C_6H_6 . Si cette méthode permet effectivement d'améliorer la qualité du produit commercial, elle est toutefois loin d'être parfaite.

Aussi nous avons retenu comme méthode de synthèse du bromure d'aluminium l'action directe du brome sur l'aluminium, inspirée de la procédure décrite dans "Handbook of preparative inorganic chemistry" (19). Nous avons conçu un appareil entièrement en verre (figure I), constitué schématiquement d'un réacteur (a) surmonté d'un condenseur à air (b), lui-même relié au ballon de récupération (c). La manipulation comprend trois étapes :

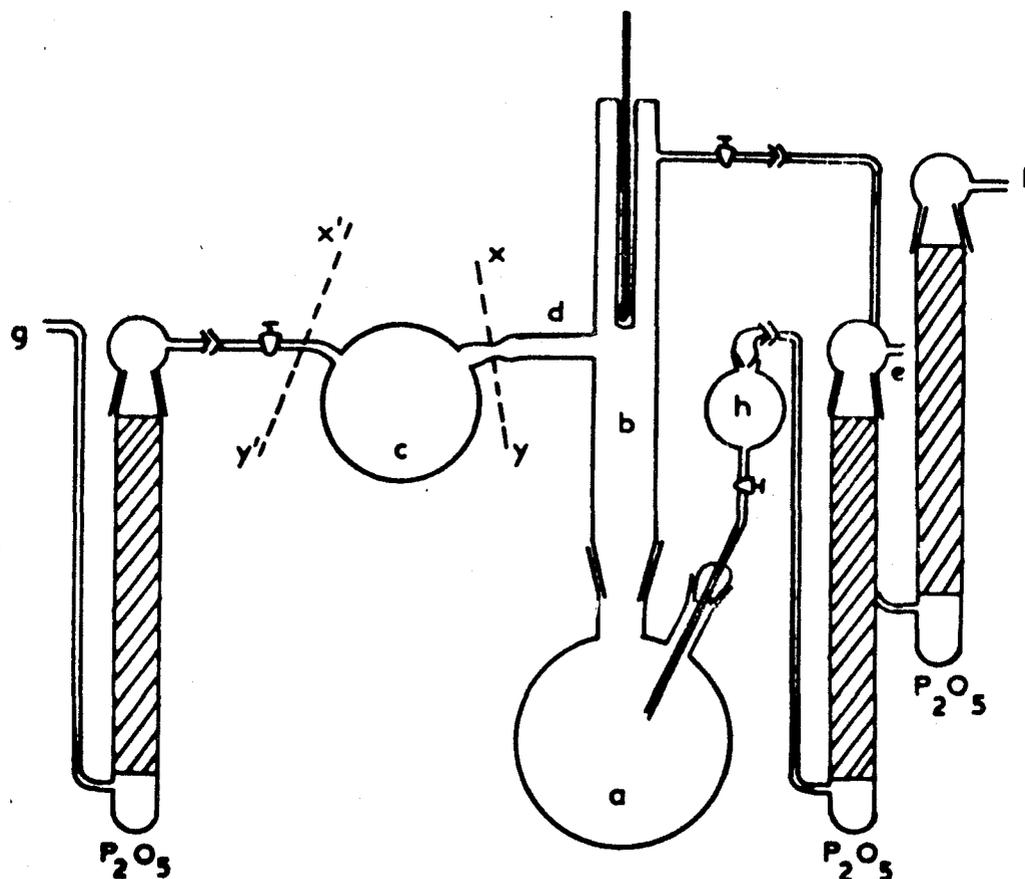


Figure I - Appareillage de synthèse du bromure d'aluminium.

- Après avoir déposé un ruban d'aluminium (99,99 %) dans le réacteur (a), on effectue un séchage énergique de l'appareil par chauffage au chalumeau alors qu'un courant d'azote sec circule de (g) vers (e) puis de (g) vers (f).

- Le courant d'azote est maintenu de (g) vers (f). Par l'intermédiaire de l'ampoule (h), le brome est introduit lentement de façon à maintenir AlBr_3 à ébullition dans le bas du condenseur à air (b).

- La réaction terminée, on élimine le brome qui n'aurait pas réagi jusqu'à ce que le bromure d'aluminium condensé en (b) soit totalement incolore. On inverse alors le courant d'azote de (f) vers (g) et AlBr_3 est distillé de (a) en (c) maintenu à 0°C .

	Prise initiale (mg)	Al x 10 ³		Br x 10 ³		Br/Al	Bilan pondéral (mg)
		théor.	Exp.	théor.	Exp.		
(1)	494,3	1,85	1,93	5,55	5,50	2,84	492,1
(2)	514	1,92	1,92(5)	5,70	5,76	3,00	512,6
(3)	636,5	2,38	2,37	7,14	7,19	3,03	639,2
(4)	423,2	1,58	1,60	4,74	4,76	2,97(5)	424

Tableau I - Analyse du bromure d'aluminium commercial (1) et synthétisé au laboratoire (2 à 4)

Le produit recueilli est blanc et cristallisé en aiguilles et son analyse donne un rapport Br/Al à peu près égal à 3 (tableau I, ligne (2) à (4)).

2 - Bromures alcalins et de nitrosyle

Les bromures alcalins MBr (M = Li, Na et K) commerciaux sont desséchés sous vide et le bromure de nitrosyle NOBr est obtenu par synthèse directe :



Le monoxyde d'azote résulte de l'action d'une solution aqueuse saturée de nitrite de sodium sur une solution sulfurique de sulfate ferrique. Après dessiccation, NO barbotte dans du brome RP refroidi. La fixation de NO est suivie par pesée.

3 - Solvants bromure d'éthyle et acétonitrile

Le bromure d'éthyle commercial est desséché sur chlorure de calcium. Après plusieurs heures de reflux, il est distillé une première fois. Deux autres distillations sont ensuite effectuées en éliminant les têtes et queues de distillation.

L'acétonitrile est purifié selon la méthode préconisée par Coetzee (20). CH₃CN est agité avec CaH₂ (10g/l) pendant deux jours puis filtré à l'abri de

l'humidité. Cette opération est suivie d'une distillation fractionnée sur P_2O_5 (5g/l), puis d'un maintien à reflux de CH_3CN sur CaH_2 (5g/l) pendant plusieurs jours et enfin d'une deuxième distillation fractionnée très lente.

B - Réactions de préparation des bromoaluminates

1 - Choix du mode de synthèse

Si la fusion directe des bromures alcalins avec le bromure d'aluminium nous a permis d'isoler les tétrabromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K), cette méthode manque de souplesse opératoire. Une surchauffe du mélange initial entraîne inévitablement un noircissement superficiel du produit et il est nécessaire de travailler avec des quantités relativement faibles. L'ensemble de ces inconvénients nous a amené à mettre au point la synthèse en milieu solvant.

Il nous fallait trouver un solvant dont l'utilisation conduirait avec le maximum d'efficacité et de fiabilité aux tétrabromoaluminates avec un degré de pureté le plus élevé possible.

Après avoir testé un certain nombre de solvants (SO_2 , $SOCl_2$, $SOBr_2$, C_6H_6 , C_2H_5Br , C_6H_5Br , CH_3CN ...) notre choix s'est arrêté sur le bromure d'éthyle et sur l'acétonitrile. Le premier permet d'accéder facilement aux tétrabromoaluminates alcalins purs et le deuxième, même s'il ne nous permet pas d'isoler $MAlBr_4$ s'est avéré très intéressant comme nous le verrons ultérieurement. Le bromure d'éthyle et l'acétonitrile sont d'excellents solvants des tétrabromoaluminates alcalins à l'exception toutefois du bromure d'éthyle pour le sel de potassium. Par ailleurs C_2H_5Br possède un point d'ébullition relativement bas ($38^\circ C$) permettant son élimination facilement.

2 - Suivi de la synthèse des bromoaluminates alcalins par conductimétrie

L'étude conductimétrique des systèmes $AlBr_3 - MBr$ ($M = Li, Na$ et K) dans le

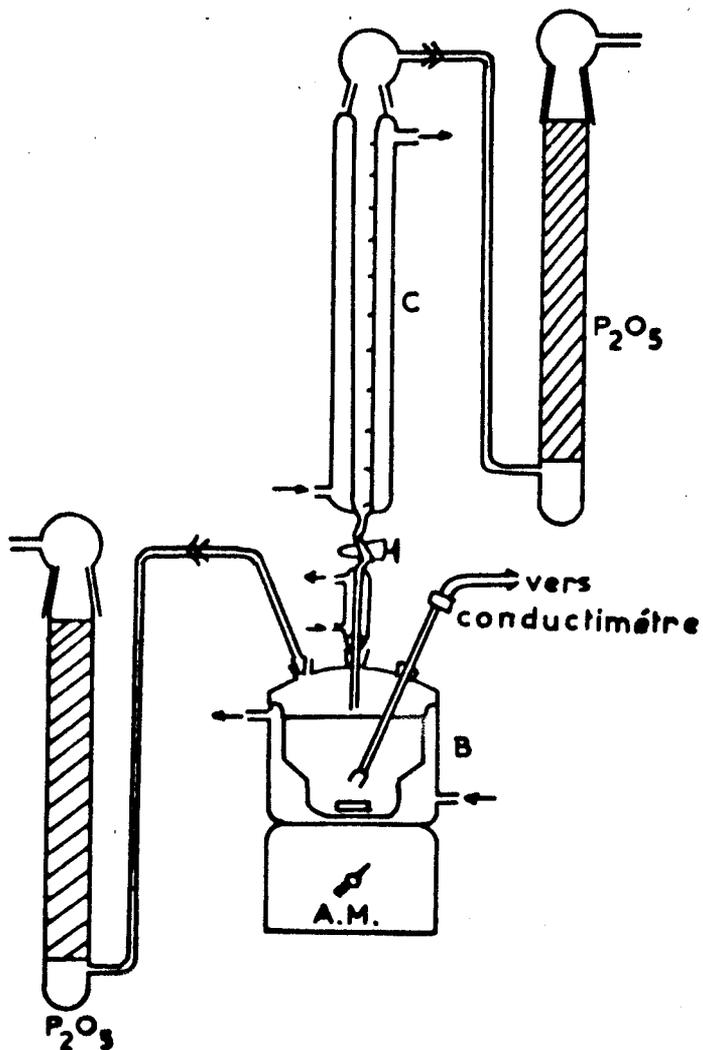


Figure II - Ensemble conductimétrique (Premier type)

bromure d'éthyle et l'acé-
tonitrile devait mettre en
évidence l'existence des
bromoaluminates alcalins
dans ces solvants.

L'ensemble conductimé-
trique utilisé est représen-
té sur la figure II. Il
est constitué d'un récipient
thermostaté (B) dans lequel
plongent les électrodes. Le
bromure alcalin, insoluble
dans le bromure d'éthyle et
l'acétonitrile (sauf pour
LiBr dans CH_3CN) est placé
en (B). La solution de AlBr_3

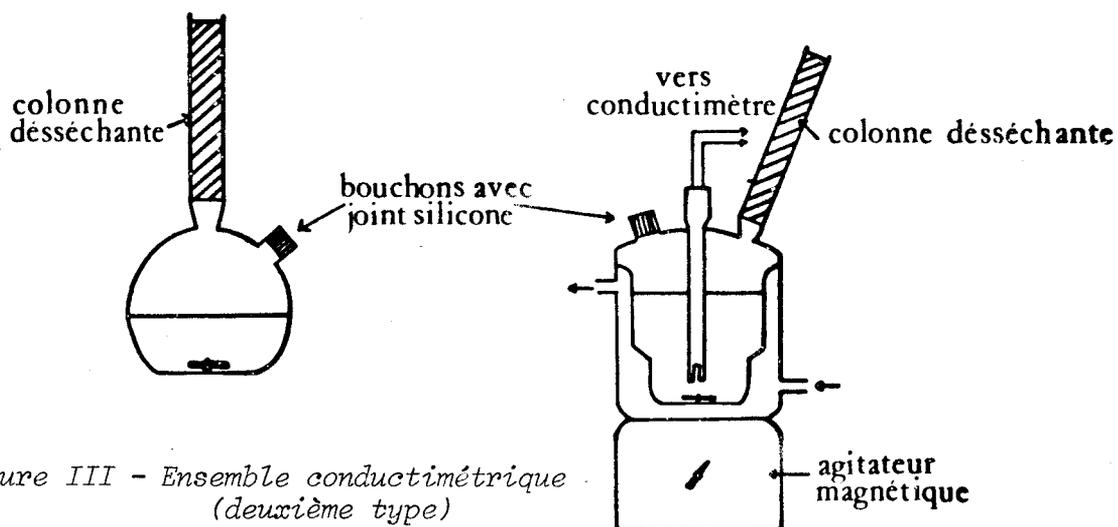


Figure III - Ensemble conductimétrique (deuxième type)



se trouve dans la burette thermostatée (C). Une agitation magnétique permet d'avoir une homogénéisation efficace de la solution. Nous avons également utilisé un montage un peu différent : la solution de AlBr_3 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ou CH_3CN est préparée dans un ballon (figure III) surmonté d'un bouchon à vis muni d'un joint en silicone. La solution est alors prélevée du ballon

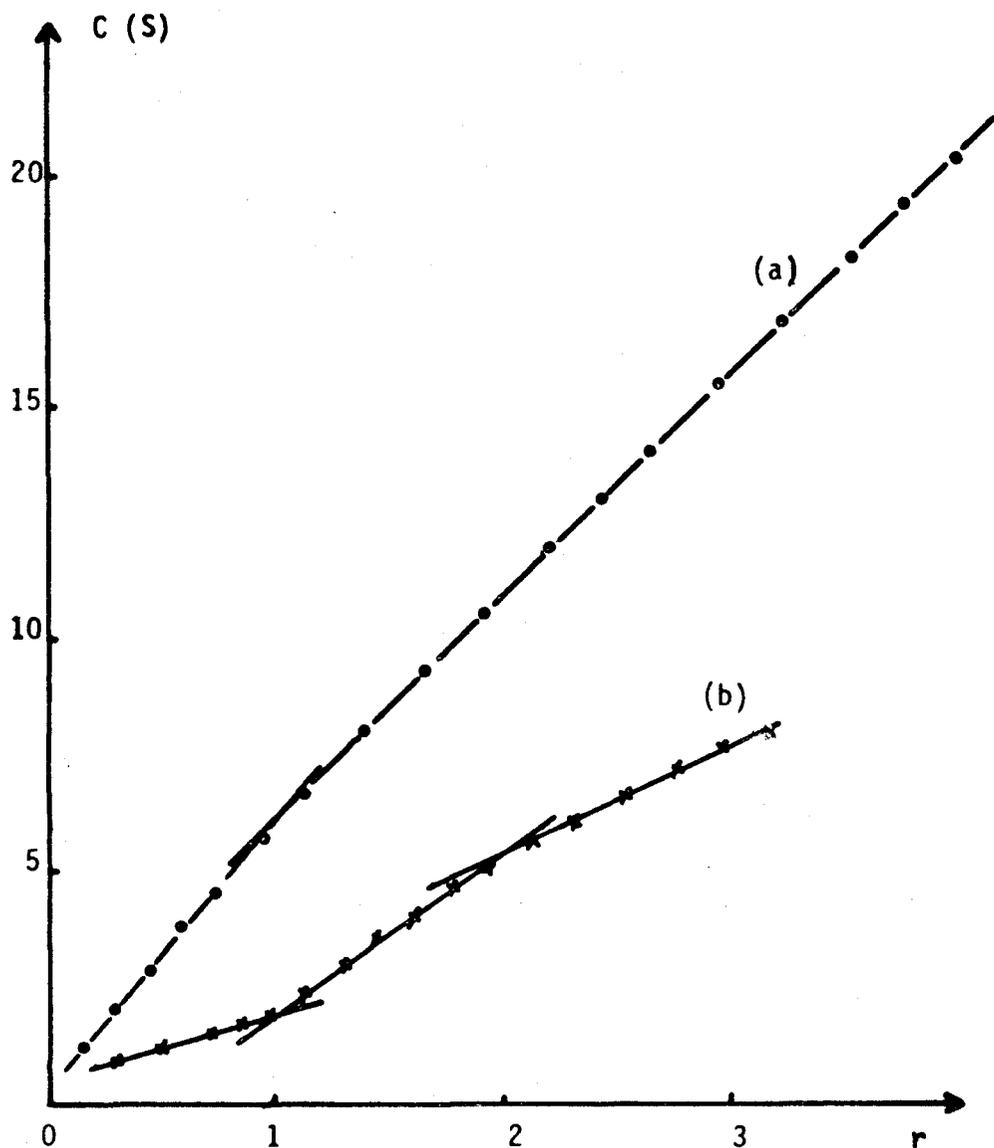


Figure IV - Etude conductimétrique du système $\text{AlBr}_3 - \text{LiBr}$ dans l'acétonitrile (a) et le bromure d'éthyle (b) à 25°C
Lire $C \times 10^{-3}$ pour (a) et $C \times 10^{-5}$ pour (b) et $r = \text{AlBr}_3/\text{LiBr}$

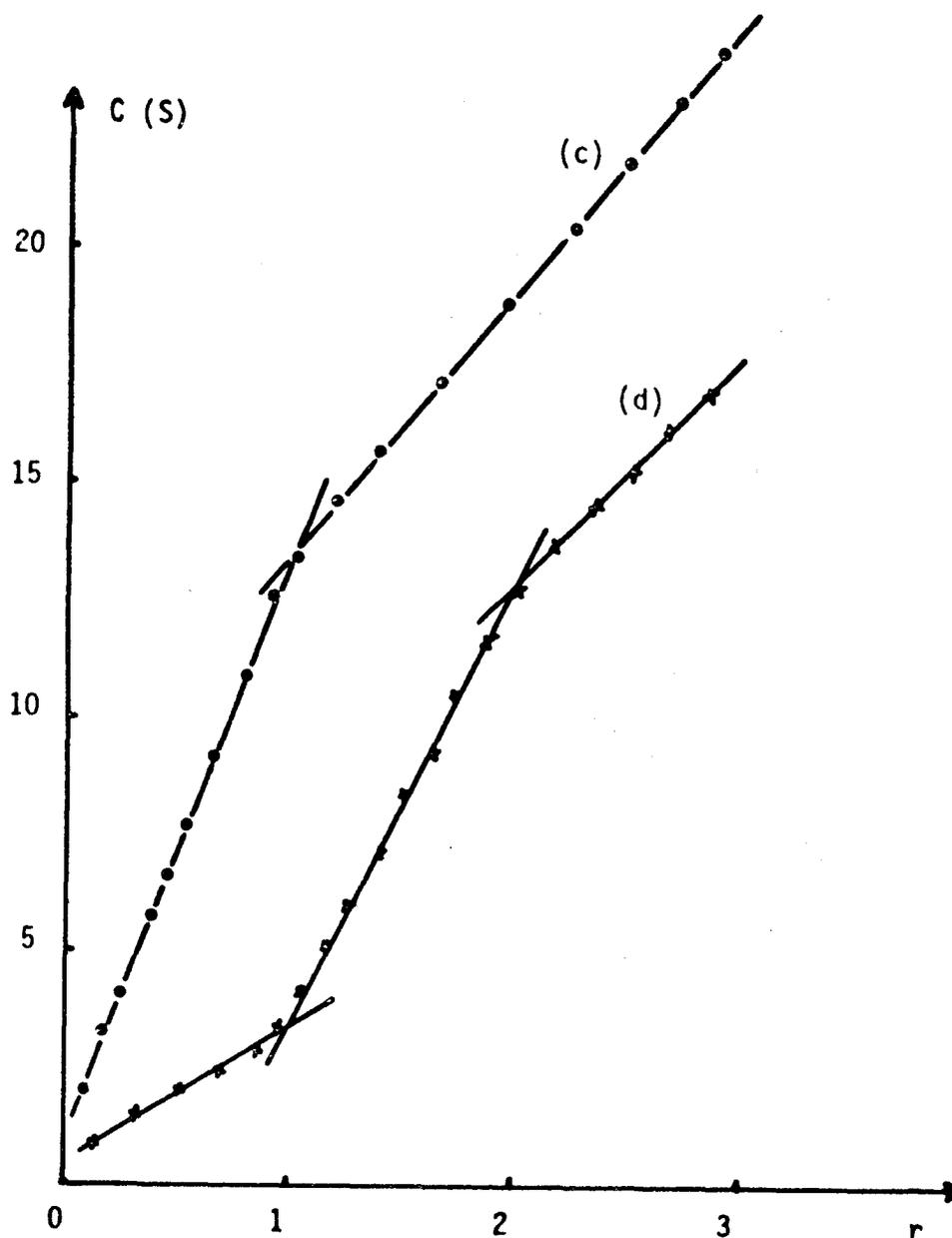


Figure V - Etude conductimétrique du système $AlBr_3 - NaBr$ dans l'acétonitrile (c) et le bromure d'éthyle (d) à $25^\circ C$
Lire $C \times 10^{-3}$ pour (c) et $C \times 10^{-5}$ pour (d) et $r = AlBr_3/NaBr$

à l'aide d'une microsiringue de précision munie d'une aiguille amovible de longueur convenable et elle est introduite dans le réacteur (figure III) au travers de l'un des rodages fermé par un septum silicone. En raison de l'hygroscopicité des réactifs utilisés, le second montage dont l'encombrement

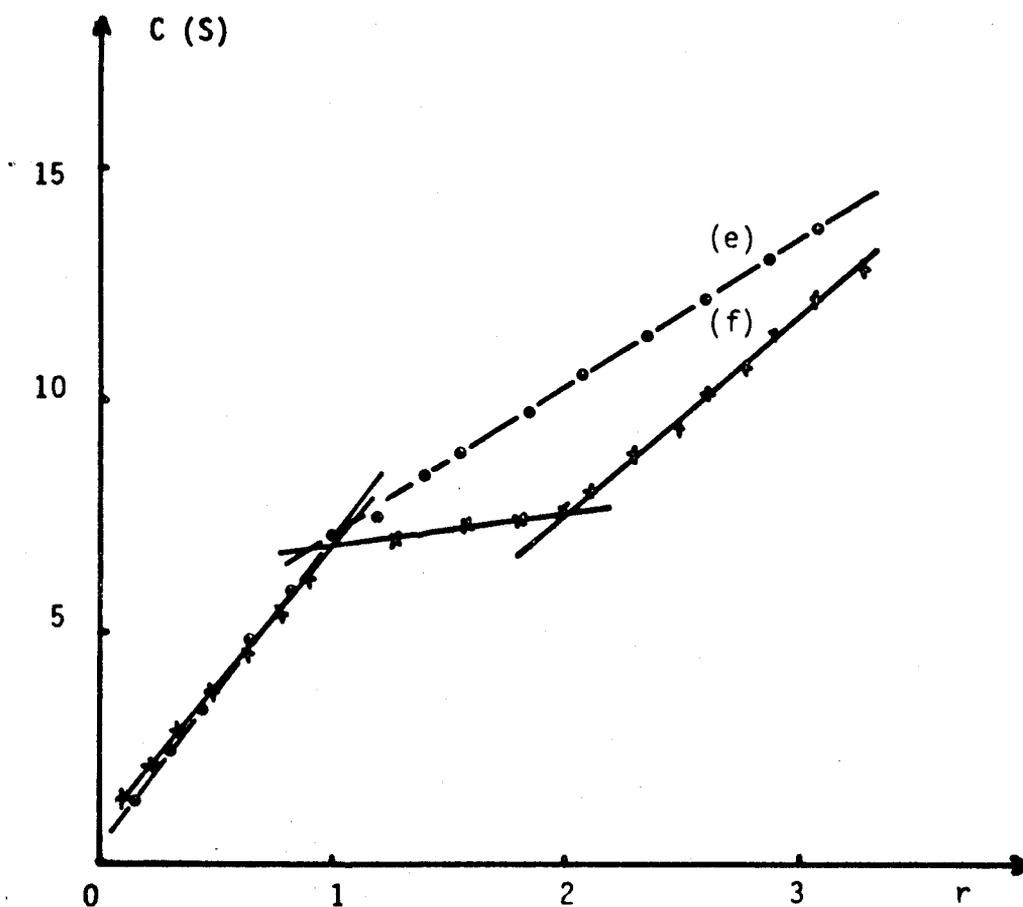


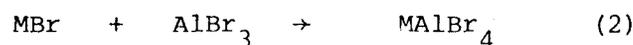
Figure VI - Etude conductimétrique du système $AlBr_3 - KBr$ dans l'acétonitrile (e) et le bromure d'éthyle (f) à $25^\circ C$
 Lire $C \times 10^{-3}$ pour (e) et $C \times 10^{-5}$ pour (f) et $r = AlBr_3/KBr$

est plus faible, permet de travailler directement en atmosphère sèche à l'intérieur d'une boîte à gants.

Les concentrations des bromures alcalins dans la cellule sont de l'ordre de 10^{-2} mole/l, celles des solutions de $AlBr_3$ sont de 1 mole/l environ. Les courbes conductimétriques (figure IV - courbe (b) (0,043 mole/l de LiBr), figure V - courbe (d) (0,054 mole/l de NaBr) et figure VI - courbe (f) (0,039 mole/l de KBr)) obtenues par addition d'une solution de bromure d'aluminium dans le bromure d'éthyle à MBr placé en suspension dans C_2H_5Br à $25^\circ C$ montrent deux cassures nettes pour $r = AlBr_3/MBr = 1$ et 2. Avec CH_3CN solvant, les courbes représentant la variation de conductance en fonction du

rapport molaire r (figure IV - courbe (a) (0,042 mole/l de LiBr), figure V - courbe (c) (0,0515 mole/l de NaBr) et figure VI - courbe (e) (0,031 mole/l de KBr)), sont constituées de deux segments de droites dont l'intersection est obtenue pour $r = 1$. Pour $r < 1$, on a une réaction lente liquide - solide qui nécessite pour chaque valeur de r de tracer les courbes conductance = f (temps) pour s'assurer de l'arrivée à la valeur d'équilibre.

Pour les deux solvants, la brisure pour $r = 1$ montre la formation des tétrabromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ en accord avec la réaction globale :



Contrairement au cas de CH_3CN , on observe avec C_2H_5Br une rupture de pente pour $r = 2$, ce qui laisse penser à une association particulière correspondant à la formule MAl_2Br_7 .

3 - Synthèse des tétrabromoaluminates alcalins

L'étude conductumétrique ayant montré l'existence des tétrabromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) dans C_2H_5Br et CH_3CN , nous avons donc voulu tenter de synthétiser en quantités appréciables ces sels dans ces solvants. La réaction de MBr et $AlBr_3$ dans C_2H_5Br et CH_3CN est faite dans un appareil (figure VII) permettant si nécessaire la filtration à l'abri de l'humidité. Il comprend principalement un réacteur (a) muni d'une plaque de verre fritté, un ballon (b) pour la récupération des solvants et une ampoule (c) pour l'introduction des solutions. La disparition du bromure alcalin peu soluble dans le bromure d'éthyle et l'acétonitrile permet de suivre l'avancement de la réaction. Celle-ci est lente et nécessite plusieurs heures à la température ambiante. Elle peut être accélérée par élévation de la température de travail.

Pour les sels de lithium et sodium dans le cas de C_2H_5Br et les sels de

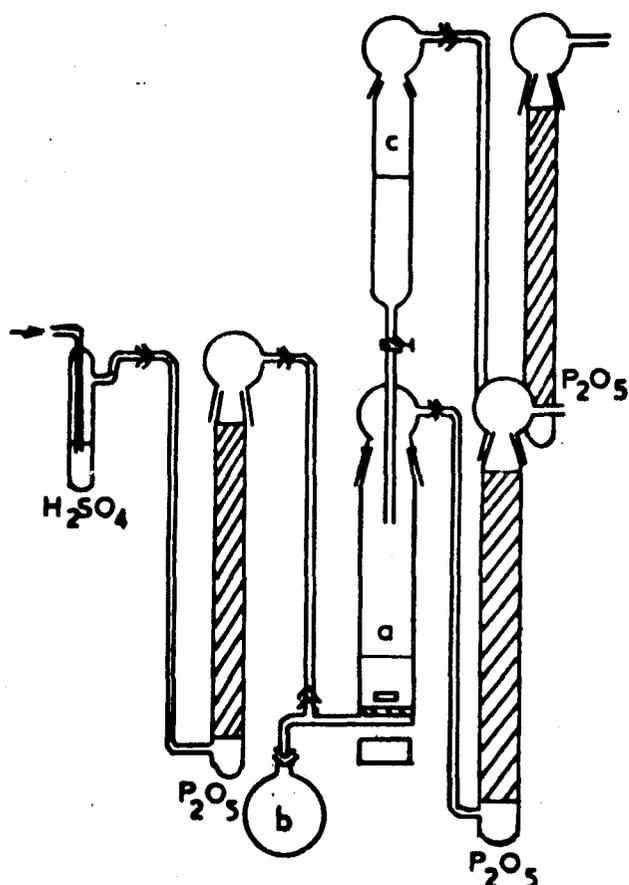


Figure VII - Appareillage pour la préparation des tétrabromoaluminates alcalins

pression réduite à température ambiante.

Le tétrabromoaluminate de potassium est peu soluble dans le bromure d'éthyle, aussi le mode opératoire pour sa préparation est légèrement différent. Cette fois AlBr_3 est mis en excès. On récupère le sel sur le verre fritté après plusieurs lavages avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et séchage sous pression réduite.

Dans tous les cas on récupère un résidu poudreux dont l'analyse donne pour les rapports inter-éléments $\text{Br/Al/M} = 4/1/1$ (tableau II).

L'examen des valeurs du tableau (II) montre que, pour les sels obtenus dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, le bilan pondéral est satisfaisant. Par contre il présente dans le cas du solvant CH_3CN un déficit important qui laisse supposer qu'un constituant du

lithium, sodium et potassium dans le cas de CH_3CN le mode opératoire est le suivant : MBr placé sur le verre fritté est en très léger excès par rapport à la quantité de AlBr_3 introduite en solution au moyen de l'ampoule (c). L'ensemble maintenu sur la plaque de verre fritté par une légère pression d'azote sec est soumis à une agitation magnétique. En fin de réaction on récupère le filtrat dans le ballon (b) en inversant le sens du balayage d'azote. Le solvant est ensuite éliminé par distillation sous

Solvant de synthèse	Nature du cation	Prise initiale (mg)	Br x 10 ³	Al X 10 ³	M X 10 ³	Br/Al	Br/M	Bilan Pondéral	Ecart (%)
C ₂ H ₅ Br	Li	643,6	7,30	1,83	1,82	3,98	4,01	646,1	0,4
	Na	499,1	5,38	1,35	1,33	3,98	4,04	497,3	0,4
	K	727	7,48	1,88	1,86	3,97	4,02	724,8	0,3
CH ₃ CN	Li	854,7	6,60	1,66	1,66	3,97	3,97	584,4	31,6
	Na	690,1	6,08	1,51	1,52	4,02	4,00	562,1	18,55
	K	1028,2	8,75	2,20	2,18	3,98	4,01	844,4	17,9

Tableau II - Analyse du produit de réaction entre AlBr₃ et MBr (M = Li, Na et K) obtenu dans C₂H₅Br et CH₃CN

produit échappe aux dosages. Nous reviendrons sur ce point par la suite. Signalons dès à présent que le cliché de diffraction X des produits synthétisés dans C₂H₅Br ne présentent plus les raies de MBr ni celles de AlBr₃ et sont identiques à ceux obtenus pour MAlBr₄ préparés par fusion directe des bromures sauf pour M = K.

Pour M = Na et K les clichés de diffraction X des composés obtenus dans CH₃CN contiennent les raies de MBr. Enfin le spectre X du sel de Li synthétisé dans CH₃CN ne contient ni les raies de LiBr ni celles de AlBr₃ mais ne correspond pas à celui du composé obtenu dans C₂H₅Br ou en milieu fondu.

L'ensemble de ces résultats montrent que l'utilisation du solvant C₂H₅Br permet d'accéder aux tétrabromoaluminates alcalins. Dans le cas de l'acétonitrile, même si on n'obtient apparemment pas le résultat escompté, l'étude pose un problème auquel un chapitre sera réservé.

4 - Synthèse des heptabromoaluminates alcalins

L'étude conductimétrique du système MBr - AlBr₃ dans le bromure d'éthyle

montre l'existence de composés de formule MBr , $2AlBr_3$ ou MAl_2Br_7 ($M = Li, Na$ et K). Cependant nous n'avons pu isoler les heptabromoaluminates alcalins alors que nous les avons synthétisés par fusion directe de $AlBr_3$ avec MBr dans le rapport $AlBr_3/MBr = 2$. En effet, sous pression réduite et à température ambiante, l'élimination des dernières gouttes du solvant bromure d'éthyle entraîne toujours une déflagration brutale avec projections; on obtient alors un produit pâteux qui devient noir. L'hypothèse du passage par un solvate $MAl_2Br_7 \cdot xC_2H_5Br$ qui se régrade est à retenir. On observe les mêmes phénomènes à la violence de la "réaction" près, si on élimine C_2H_5Br sous courant d'azote sec ou si l'on redissout dans le bromure d'éthyle MAl_2Br_7 synthétisé par fusion directe des bromures.

5 - Synthèse du tétrabromoaluminate de nitrosyle

Le bromure de nitrosyle est utilisé en excès et joue ainsi le rôle de solvant. L'appareil utilisé est représenté sur la figure (VIII). Le réacteur (B) est traversé de bas en haut par un courant d'azote sec qui préserve de l'humidité extérieure. La légère surpression maintient le liquide sur la plaque de verre fritté sur laquelle $AlBr_3$ est préalablement déposé. On introduit $NOBr$ à l'aide de l'ampoule (A) thermostatée à $-20^\circ C$

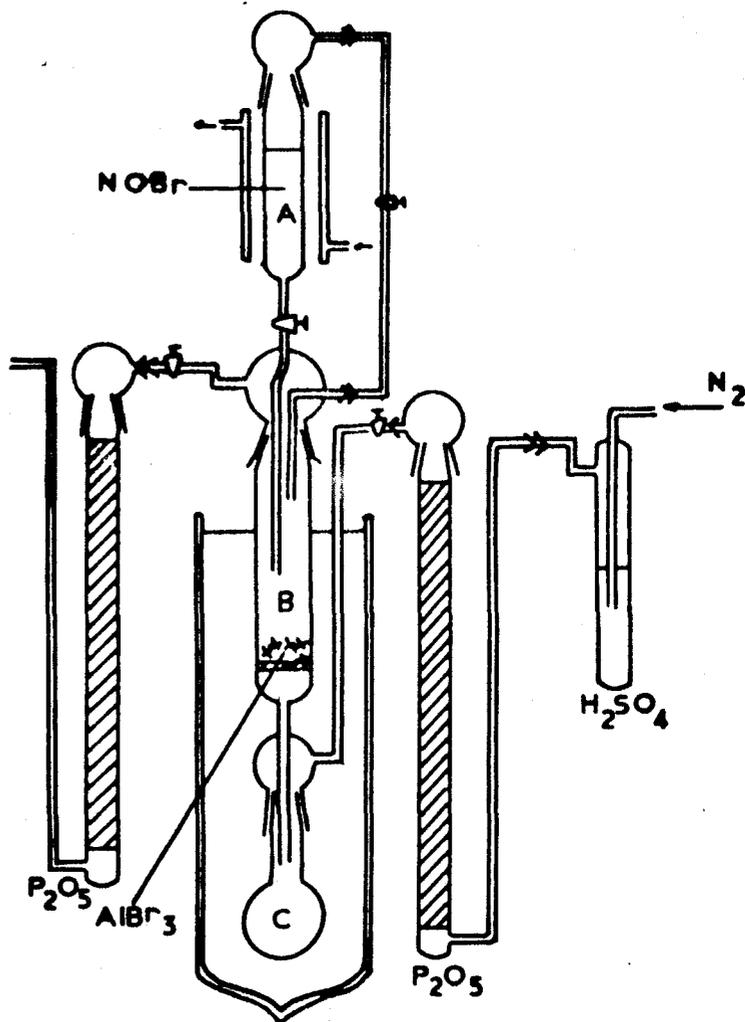
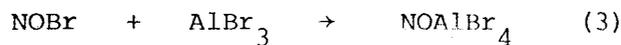


Figure VIII - Appareillage de synthèse du tétrabromoaluminate de nitrosyle

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

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



est bien vérifiée.

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

Tableau III - Analyse du tétrabromoaluminate de nitrosyle

L'élimination de NOBr en excès est le point le plus délicat de la synthèse, aussi l'utilisation de solvant aurait pu faciliter cette opération. Malheureusement les nombreux essais avec divers solvants tels que SO_2 , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$,

C_6H_5Br ... se sont soldés par des échecs, ceci peut être dû au manque de stabilité de $NOAlBr_4$. En effet nous avons constaté que le tétrabromoaluminate de nitrosyle évoluait lentement au cours du temps en perdant du monoxyde d'azote alors qu'il se mouille de brome. Afin d'éviter cette dégradation partielle, nous conservons $NOAlBr_4$ à basse température ($-20^\circ C$ environ).

I - 2 - CARACTERISATIONS DES TETRABROMOALUMINATES ALCALINS

Même si les tétrabromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) ont été occasionnellement synthétisés, aucun travail de caractérisation n'est mentionné dans la bibliographie hormis la détermination de leur point de fusion lors de l'étude des diagrammes en milieu fondu (4 et 5) et une étude Raman du seul sel $NaAlBr_4$ (21).

Nous avons entrepris l'étude des caractères physiques de $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) dans le but de compléter les quelques études réalisées antérieurement.

Les tétrabromoaluminates alcalins $LiAlBr_4$, $NaAlBr_4$ et $KAlBr_4$ sont tous obtenus sous la forme de poudre blanche. Ils sont très sensibles à l'humidité. Il est nécessaire de prendre le maximum de précautions vis à vis de l'eau car leur hydrolyse partielle perturbe les essais de caractérisations. Aussi toutes les manipulations de ces sels sont faites uniquement à l'intérieur d'une boîte à gants sèche.

A - Température de fusion

Pour la détermination des points de fusion, nous avons amené, à plusieurs reprises, les échantillons à l'état fondu. Nous n'avons jamais observé de décomposition du produit, si ce n'est un très léger noircissement superficiel qui ne provoque aucune variation du point de fusion et n'altère apparemment pas sa qualité.

Les valeurs des températures de fusion ont été déterminées de deux façons: d'une part par analyse enthalpique différentielle à l'abri de l'humidité (tableau IV - colonne I) et d'autre part dans des tubes scellés (tableau IV - colonne II). A la colonne III du tableau IV nous avons fait figurer les valeurs relevées sur les diagrammes de la bibliographie (4 et 5).

Sel	Colonne I	Colonne II	Colonne III
Li AlBr ₄	196,5° C	195° C	197° C
Na AlBr ₄	200,5° C	199° C	201° C
K AlBr ₄	191° C	192° C	191,5° C

Tableau IV - Température de fusion de $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) déterminée par AED (colonne I), en tubes scellés (colonne II) et à partir des données bibliographiques (colonne III)

Nous pouvons noter une bonne correspondance des valeurs entre nos essais, les faibles écarts s'expliquent par les conditions de travail différentes (régime de chauffe et conditionnement: capsules ou capillaires). Pour caractériser nos produits, nous avons retenu les valeurs de la colonne II, car un produit placé dans un capillaire soudé est moins sensible à l'humidité.

B - Comportement et stabilité thermique

L'étude du comportement thermique des tétrabromoaluminates alcalins a été effectuée avec le maximum de précaution vis à vis de l'humidité en raison de leur hygroscopicité. Nous avons opéré de la façon suivante: le four de la thermobalance est balayé par un courant d'azote sec, chauffé jusqu'à environ 250°C et le creuset contenant le produit est alors introduit. Nous avons auparavant vérifié que les $MAlBr_4$ étaient stables jusqu'à cette température.

En régime dynamique de chauffe de 150°C/h $LiAlBr_4$ est stable jusque 410°C,

NaAlBr_4 jusque 440°C et KAlBr_4 jusque 500°C . On observe dans tous les cas une perte qui correspond au départ de une mole de bromure d'aluminium environ par mole de tétrabromoaluminate (figure IX). Ceci est confirmé par l'analyse des résidus en Q qui ne contiennent plus d'aluminium alors que nous retrouvons l'alcalin dans sa totalité et que le rapport M/Br est égal à 1. Les clichés de diffraction X confirment l'existence en Q des bromures alcalins dont on observe le départ aux températures plus élevées.

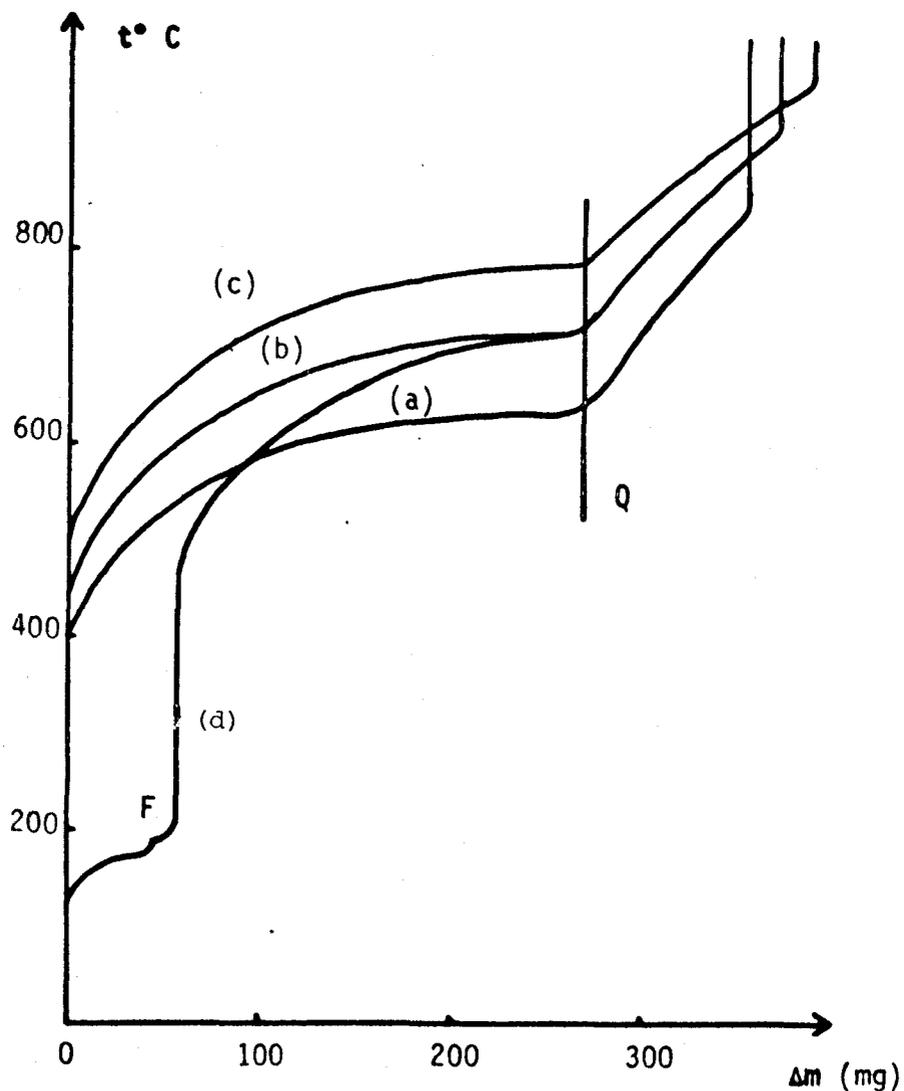
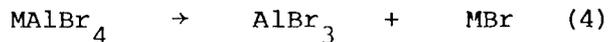


Figure IX - Thermogrammes des tétrabromoaluminates alcalins
(a) - LiAlBr_4 (b) - NaAlBr_4 (c) - KAlBr_4
(d) - NaAlBr_4 sous pression de vapeur d'eau⁴ de 5,94 torrs

La dégradation s'effectue par le mécanisme inverse de la synthèse.



Le mode d'obtention de MAlBr_4 , avec ou sans solvant n'influence en rien l'allure des courbes.

Lorsque les précautions vis à vis de l'humidité ne sont pas suffisantes, les courbes thermogravimétriques des tétrabromoaluminates alcalins présentent une allure différente. Au même régime de chauffe, on observe cette fois, dès 110°C une perte de masse s'effectuant en deux étapes séparées par un point anguleux (F). L'importance de la perte et celle de chacune des étapes varient d'ailleurs d'un essai à l'autre. La courbe (d) de la figure (IX) représente la thermolyse de NaAlBr_4 sous une pression imposée de vapeur d'eau de 5,94 torrs de façon à amplifier le phénomène d'hydrolyse. On vérifie aisément que la phase gaz est uniquement composée de HBr et on observe en fin de thermolyse aux hautes températures la présence d'alumine.

L'étude de l'hydrolyse de MAlBr_4 sera effectuée ultérieurement, ceci dans le but d'expliquer ce phénomène.

C - Etude radiocristallographique

Bien que l'analyse des produits montre la formation de KAlBr_4 en milieu fondu et dans le solvant $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, nous avons vu précédemment que les clichés de diffraction X étaient influencés par le mode de préparation. Nous allons tenté d'expliquer ce phénomène.

Les premiers essais de l'étude radiocristallographique ont été effectués avec les tétrabromoaluminates alcalins obtenus en milieu fondu. Bien cristallisés dans les trois cas, ils donnent des clichés nets, exempts de fluorescence, très reproductibles dont nous avons pu effectuer le dépouillement au microdensitomètre. Les valeurs des distances interréticulaires (d) et des intensités (I)

$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
4,92	tf	1,81	m	1,46(5)	tf
4,84	tf	1,79	m	1,45	tf
3,39	m	1,77	m	1,44(5)	tf
3,13	m	1,71	f	1,35	m
3,03	TF	1,70	f	1,34	f
2,99	TF	1,68	m	1,32	f
2,96	F	1,66	m	1,31	tf
2,34	f	1,65	m	1,28	tf
2,30	f	1,54	f	1,27(5)	tf
2,28	f	1,50	f	1,25	f
1,97	m	1,49	tf	1,23	tf

Tableau V - Diffractogramme X de LiAlBr_4

des raies de LiAlBr_4 et NaAlBr_4 sont données respectivement dans les tableaux (V et VI), celles de KAlBr_4 obtenu en milieu fondu (forme II) dans le tableau (VII).

Pour LiAlBr_4 et NaAlBr_4 préparés dans le solvant bromure d'éthyle, nous avons toujours retrouvé ces clichés. Par contre pour KAlBr_4 , le cliché de diffraction X est différent et les raies ne peuvent être attribuées ni à KBr ni à AlBr_3 . Les valeurs d et I des raies caractéristiques sont reportées au tableau (VII) (forme I).

Lors des essais de choix de solvant, pour la synthèse des MAlBr_4 , de nombreux solvants ont été utilisés et il s'est avéré que quelque soit sa nature nous avons toujours obtenu la forme (I).

Une influence quelconque du solvant sur le système cristallin du tétra-bromoaluminate de potassium étant à écarter, l'hypothèse la plus vraisemblable consiste à admettre l'existence de deux formes allotropiques :

Forme (I)		Forme (II)	
d(Å)	I	d(Å)	I
6,19	f	5,57	tf
5,67(5)	f	5,45	f
5,45	m	4,78	tf
4,44	f	4,49(5)	tf
4,02	f	4,19	f
3,29	m	3,70	tf
3,25	F	3,65(5)	f
3,15	TF	3,53	f
3,07	F	3,38	f
3,02	m	3,30(5)	m
2,92	m	3,19	f
2,85	m	3,12	TF
2,79	m	3,08	f
2,74	m	2,97	f
2,68	m	2,92	f
2,52	f	2,86	m
2,38	m	2,81	m
2,34	f	2,79	m
2,29	m	2,71	f
2,11	tf	2,68	tf
1,98	f	2,64	tf
1,88	f	2,53	f
1,85	tf	2,44(5)	f
1,84	f	2,39(5)	f
1,78	tf	2,38	f
1,76	tf	2,20	tf
1,68	tf	2,14	tf
1,63	f	2,10	tf
1,46	tf	2,03	tf
		1,95	tf
		1,93	tf
		1,88	m
		1,87	f
		1,83	tf
		1,78	f
		1,70	f
		1,69	tf
		1,66(5)	f
		1,65	tf

Tableau VII - Diffractogrammes X de $KAlBr_4$ (forme I : milieu solvant ;
forme II : milieu fondu)



- Forme (I) ($KAlBr_4$ I) obtenue aux basses températures en milieu solvant
- Forme (II) ($KAlBr_4$ II) stable aux températures plus élevées, obtenue

par fusion directe des bromures.

$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
5,21	f	2,40	f	1,66	m
5,07	f	2,33	m	1,62	f
3,68	f	2,09	m	1,60	f
3,46	m	2,03	f	1,58(5)	tf
3,31	m	1,97	tf	1,56	tf
3,26	TF	1,90	m	1,55	tf
3,21	m	1,88	f	1,52	tf
3,14	F	1,83	m	1,50	tf
2,98	m	1,80	m	1,48	tf
2,69	m	1,78	m	1,45	f
2,61	m	1,75	f		
2,45	m	1,70	f		

Tableau VI - Diffractogramme X de NaAlBr_4

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons eu recours à l'analyse enthalpique différentielle, la meilleure confirmation étant d'établir le passage de l'une à l'autre des formes.

D - Etude A.E.D.

Sur la figure (X) sont représentées les courbes relatives à la zone de température de 150°C à 210°C dans laquelle les phénomènes intéressants cette étude sont observés.

La courbe (a) relative à KAlBr_4 (II) montre, avec un régime de chauffe de 240°C/h, un pic (1) unique endothermique à 192°C qui correspond à la fusion du produit ainsi que nous l'avons vérifié. Au refroidissement nous constatons une surfusion de l'ordre de 10°C, variable selon le régime de refroidissement, le pic (2) exothermique correspondant à la cristallisation.

La courbe (b) est relative à KAlBr_4 (I). En montée de température on observe à 176°C un pic (3) endothermique qui n'est accompagné d'aucune varia-

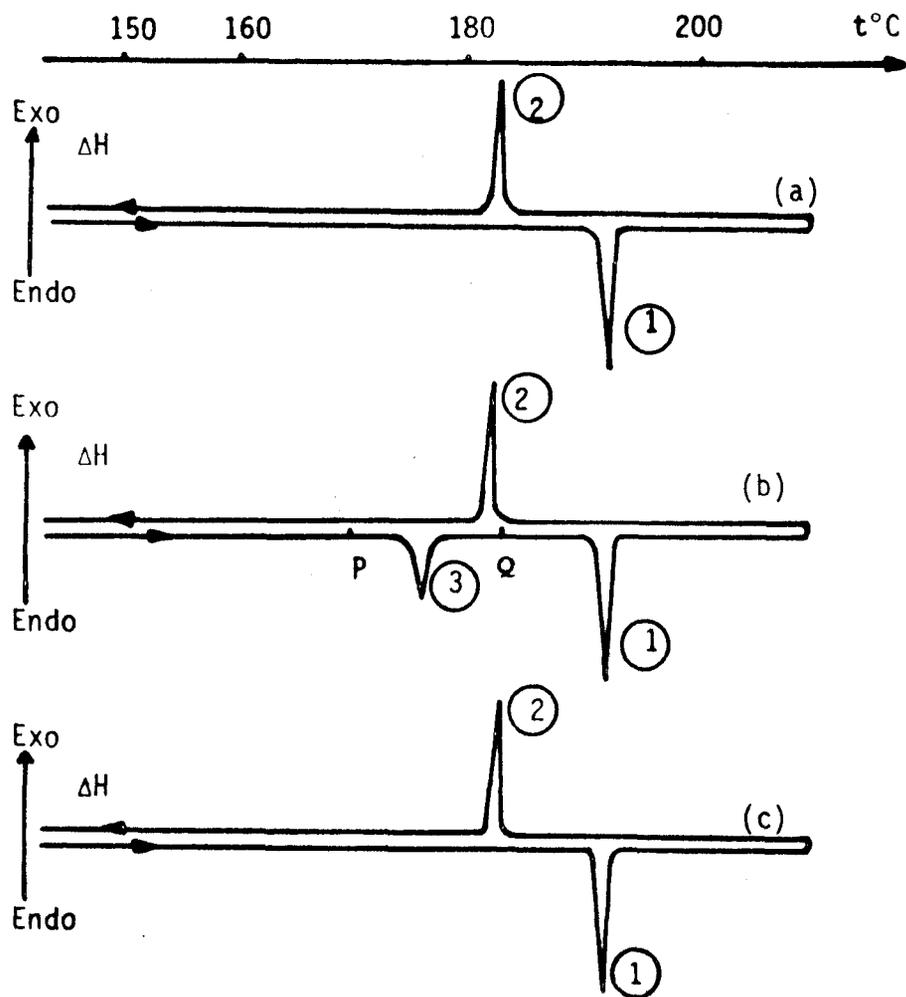


Figure X - Analyse enthalpique différentielle de $KAlBr_4$ II (a), $KAlBr_4$ I (b) et $KAlBr_4$ I 2ème cycle et suivants (c)

tion de masse, ni fusion. Celle-ci correspond comme précédemment au pic (1). En descente de température, on retrouve la surfusion. Lorsque le produit est soumis à plusieurs cycles thermiques consécutifs (courbe c), on ne met plus en évidence que la fusion et la cristallisation du produit. Le pic (3) n'apparaît qu'à la première montée de température.

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

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

Lorsque $KAlBr_4$ (I) est soumis au chauffage pour la première fois, le

pic (3) peut être attribué à une transformation KAlBr_4 (I) \rightarrow KAlBr_4 (II). Si le pic (3) disparaît dans les cycles thermiques ultérieurs, c'est que la transformation n'est pas réversible ou très lente.

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

- Si le prélèvement est fait en P à 170°C, on trouve le spectre de la forme (I)

- Si le prélèvement est fait en Q à 185°C, on trouve le spectre de la forme (II)

En Q le spectre X de la forme (I) a disparu et l'état de cristallisation est déjà suffisant pour que les raies de la forme (II) apparaissent. Un recuit de quelques jours à 185°C est suffisant pour obtenir KAlBr_4 (II) parfaitement cristallisé.

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

Déjà bien cristallisée à froid, la forme (I) peut être soumise aux recuits à condition de ne pas dépasser 176°C. C'est dans ces conditions qu'on obtient le meilleur spectre X de KAlBr_4 (I).

Si l'obtention de KAlBr_4 (II) à partir de KAlBr_4 (I) est facile par simple chauffage, la transformation inverse KAlBr_4 (II) \rightarrow KAlBr_4 (I) n'est possible qu'en redissolvant KAlBr_4 (II) dans un solvant.

E - Etude Raman

A notre connaissance, les premières études par spectrométrie Raman sont à attribuer à Rice et Bald (22) d'une part et à Taylor et Moyer (23) d'autre part sur les composés MeBr-AlBr_3 et EtBr-AlBr_3 . En 1970, Brown et Stewart (24) attribuaient les fréquences de vibration de l'ion AlBr_4^-

Li AlBr_4^- (a) (cm^{-1})	74	112	208	-	394
Na AlBr_4^- (a) (cm^{-1})	75	113	209	-	394
K AlBr_4^- (a) (cm^{-1})	75	113	208	-	395
NO AlBr_4^- (a) (cm^{-1})	-	113-124	211	-	348-440
Intensités relatives I/I_0	11	40	100		4,5
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{AlBr}_4^-$ } $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{AlBr}_4^-$ } (b) (cm^{-1})	98	114	212	316	393
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{AlBr}_4^-$ (c) (cm^{-1})	76	119	214	-	400
Na AlBr_4^- (d) (cm^{-1})	75	114	209	-	409
Attributions	ν_2	ν_4	ν_1	$\nu_1 + \nu_4$	ν_3

Tableau VIII - Fréquences de vibration de l'ion AlBr_4^-
 (a) nos résultats (b) Brown et Stewart (24)
 (c) Jones, Bradley et Brier (25)
 (d) Begun, Boston, Torsi et Mamantov (21)

déduites d'informations obtenues à propos de $\text{NMe}_4^+\text{AlBr}_4^-$ et $\text{NEt}_4^+\text{AlBr}_4^-$.

Certaines attributions diffèrent très largement avec celles des travaux précédent

Par la suite les mesures effectuées par Brown et Stewart ont été à peu près confirmées par les travaux de Jones et Coll. (25) relatifs également à $\text{NMe}_4^+ \text{AlBr}_4^-$ et $\text{NEt}_4^+ \text{AlBr}_4^-$ et par ceux de Begun et Coll. (21) à propos du seul sel de sodium NaAlBr_4 .

Les sels MAlBr_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) possèdent des spectres Raman très nets, parfaitement reproductibles et exempts de fluorescence. Nous avons reporté dans le tableau (VIII) nos valeurs de fréquences de l'ion AlBr_4^- obtenues dans chacun des cas. Pour comparaison, nous avons fait figurer également les valeurs relevées dans la bibliographie. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Jones et Coll. (25) et ceux de Begun et Coll. (21). Comme eux nous n'observons pas l'harmonique $\nu_1 + \nu_4$ à 316 cm^{-1} relevée par Brown et Stewart (24) qui par ailleurs situe la ν_2 à 98 cm^{-1} alors qu'elle est plus généralement trouvée vers 75 cm^{-1} . Ces quelques différences ne remettent aucunement en cause les attributions des différentes fréquences dont nous retiendrons les quatre fondamentales ($75, 113, 208$ et 394 cm^{-1}).

A partir des travaux de Baenziger (26) qui établissent pour la première fois que l'ion AlCl_4^- possède une symétrie tétraédrique, Jones et Coll. (25) montrent qu'il est raisonnable de considérer pour AlBr_4^- la même géométrie. L'ensemble de ces observations permettent de considérer pour l'ion tétraédrique AlBr_4^- une structure C_{3v} .

I - 3 - CARACTERISATIONS DES HEPTABROMOALUMINATES ALCALINS

Comme nous l'avons vu précédemment les heptabromoaluminates alcalins MAl_2Br_7 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) n'ont malheureusement pas pu être isolés lors des essais de préparations en milieu solvant car ils se dégradent durant l'élimination de ce solvant. Nous les avons cependant obtenu par fusion directe des bromures dans le rapport $\text{AlBr}_3/\text{MBr} = 2$, leur pureté dépendant évidemment

de la précision des pesées. Il nous a semblé utile de donner quelques caractéristiques de ces sels afin d'éviter des risques d'attributions erronées à propos des tétrabromoaluminates alcalins. A notre connaissance, seul le travail de Begun et Coll. (21) traite de ce sujet : lors d'une étude Raman du système $\text{AlBr}_3\text{-NaBr}$ les auteurs mettent en évidence l'ion Al_2Br_7^- .

$\text{K Al}_2\text{Br}_7$		$\text{Na Al}_2\text{Br}_7$		$\text{Li Al}_2\text{Br}_7$	
$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
5,98	m	5,18	tf	6,85	tf
5,43	m	5,05	tf	6,41	tf
4,82	tf	4,49	f	6,23	tf
4,51	tf	4,00	tf	5,46	tf
4,09	m	3,70(5)	f	5,01	tf
3,70	tf	3,48	f	4,39	f
3,54(5)	m	3,32	m	4,23	tf
3,47	f	3,26	TF	4,08	tf
3,39(5)	tf	3,21	m	3,59	tf
3,33	tf	3,18	F	3,51	f
3,21	F	3,14	TF	3,41	m
3,17	TF	3,11	f	3,35	f
3,14	TF	2,99(5)	m	3,24	m
3,10	F	2,88	tf	3,16	m
3,00	F	2,70	f	3,14	TF
2,97	F	2,62	f	3,05	m
2,89	f	2,56	tf	3,02	m
2,85	f	2,46	m	2,83	m
2,79	m	2,40	tf	2,79	f
2,70	tf	2,32(5)	f	2,71	f
2,66	tf	2,09	tf	2,67	f
2,45	f	2,03(5)	tf	2,30(5)	tf
2,39	f	1,91	m	2,18	tf
2,32	f	1,86	f	2,11	tf
2,10	tf	1,81	f	2,02	tf
2,05	tf	1,78	tf	1,98	tf
1,89	m	1,76	tf	1,90	tf
1,76(5)	tf	1,71	f	1,86	f
1,70(5)	tf	1,66	tf	1,79	f
1,62(5)	tf	1,61	tf	1,74	tf
1,58	tf	1,49	tf	1,66	tf
				1,63	tf
				1,51	tf

Tableau IX - Diffractogrammes X de MAl_2Br_7 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K)

Les heptabromoaluminates alcalins MAl_2Br_7 ($M = Li, Na$ et K) se présentent sous forme d'une poudre blanche et sont extrêmement hygroscopiques. La détermination de leur point de fusion a donné respectivement $134^\circ C$ pour le sel de lithium, $109^\circ C$ pour le sel de sodium et $90^\circ C$ pour le sel de potassium.

A - Etude radiocristallographique :

Les diffractogrammes X des heptabromoaluminates alcalins, nets et reproductibles, constituent la première identification. Les distances interréticulaires et les intensités (I) sont reportées dans le tableau (IX).

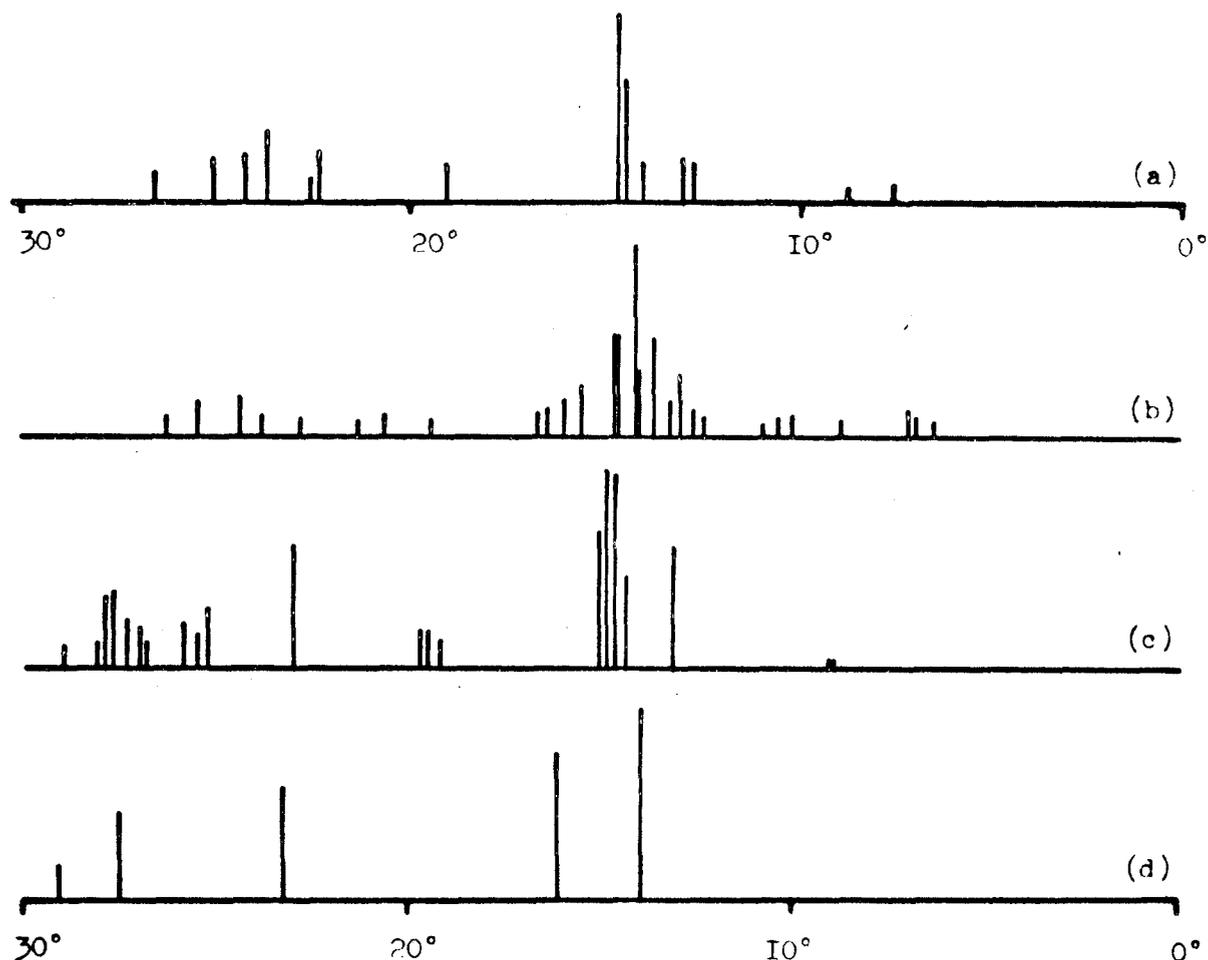


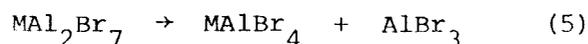
Figure XI - Comparaison des diffractogrammes X de $AlBr_3$ (a), $LiAl_2Br_7$ (b), $LiAlBr_4$ (c) et $LiBr$ (d)

Afin de confirmer que se sont des composés définis et différents du mélange de MBr , $AlBr_3$ et $MAlBr_4$ nous avons reporté à la figure (XI) les clichés de

diffraction X dans le cas $M = Li$.

B - Décomposition thermique

En régime dynamique de chauffe de $150^{\circ}C/h$, les heptabromoaluminates alcalins sont stables jusque $175^{\circ} - 180^{\circ}C$ figure (XII). Au delà de cette température, on observe une perte pondérale d'environ 267 mg par millimole de MAl_2Br_7 qui correspond à l'élimination d'une millimole de $AlBr_3$. En P, vers $350^{\circ}C$, le résidu stable est constitué de tétrabromoaluminates. Cette transformation selon le schéma :



est complète comme le confirme l'analyse chimique, les clichés de diffractions X et le comportement thermique aux températures supérieures à $350^{\circ}C$.

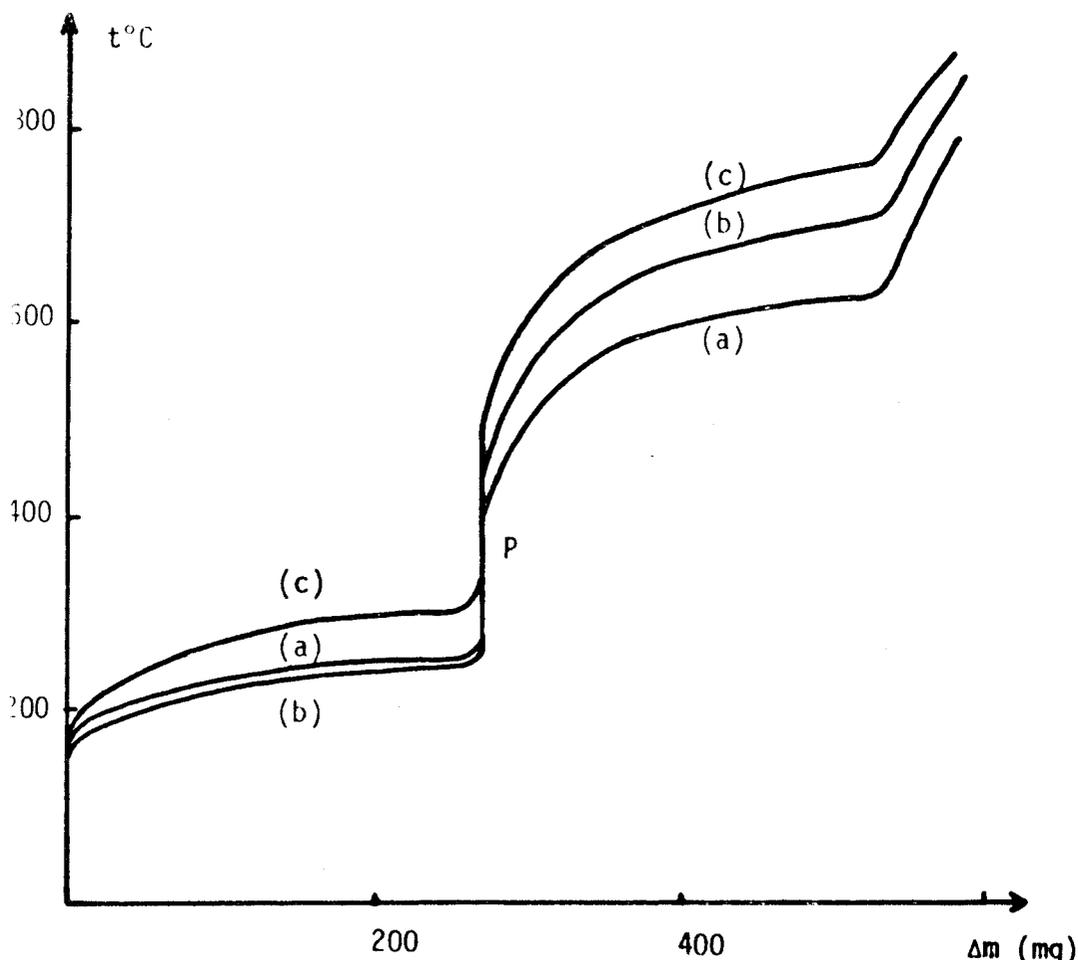


Figure XII - Thermogrammes de MAl_2Br_7 $M = Li$ (a), $M = Na$ (b), $M = K$ (c)

Si LiAl_2Br_7 possède la température de fusion la plus élevée, il n'est cependant pas le plus stable des trois sels. En effet la stabilité thermique des heptabromoaluminates va dans le sens $\text{Na} < \text{Li} < \text{K}$, le sel de sodium étant le moins stable.

C - Etude Raman

L'étude du spectre Raman devait permettre de caractériser l'ion Al_2Br_7^- . L'allure générale du spectre obtenu est la même quelque soit l'alcalin Li, Na ou K. Il est constitué de trois raies dont la plus intense se situe toujours à 198 cm^{-1} . Dans le tableau (X) figurent nos résultats en regard de ceux de Begun et Coll. (21) relatif au seul sel de sodium. La concordance des valeurs est excellente.

Nos valeurs (cm^{-1})	BEGUN et Coll.(21) (cm^{-1})	Intensité
55 - 60	60	moyenne
105	104	moyenne
198	198	très forte

Tableau X - Spectre Raman de l'ion Al_2Br_7^-

Les courbes de la figure (XIII) correspondent à des enregistrements obtenus pour $\text{M} = \text{K}$. La finesse du spectre et surtout l'intensité de la raie à 198 cm^{-1} qui est à considérer comme la plus caractéristique de l'ion Al_2Br_7^- , permettent de déceler la présence simultanée de MAlBr_4 et de MAl_2Br_7 comme le montre le spectre (B) qui correspond à un mélange molaire $\text{MAl}_2\text{Br}_7/\text{MAlBr}_4 = 10$. Le spectre Raman constitue donc un bon critère de pureté.

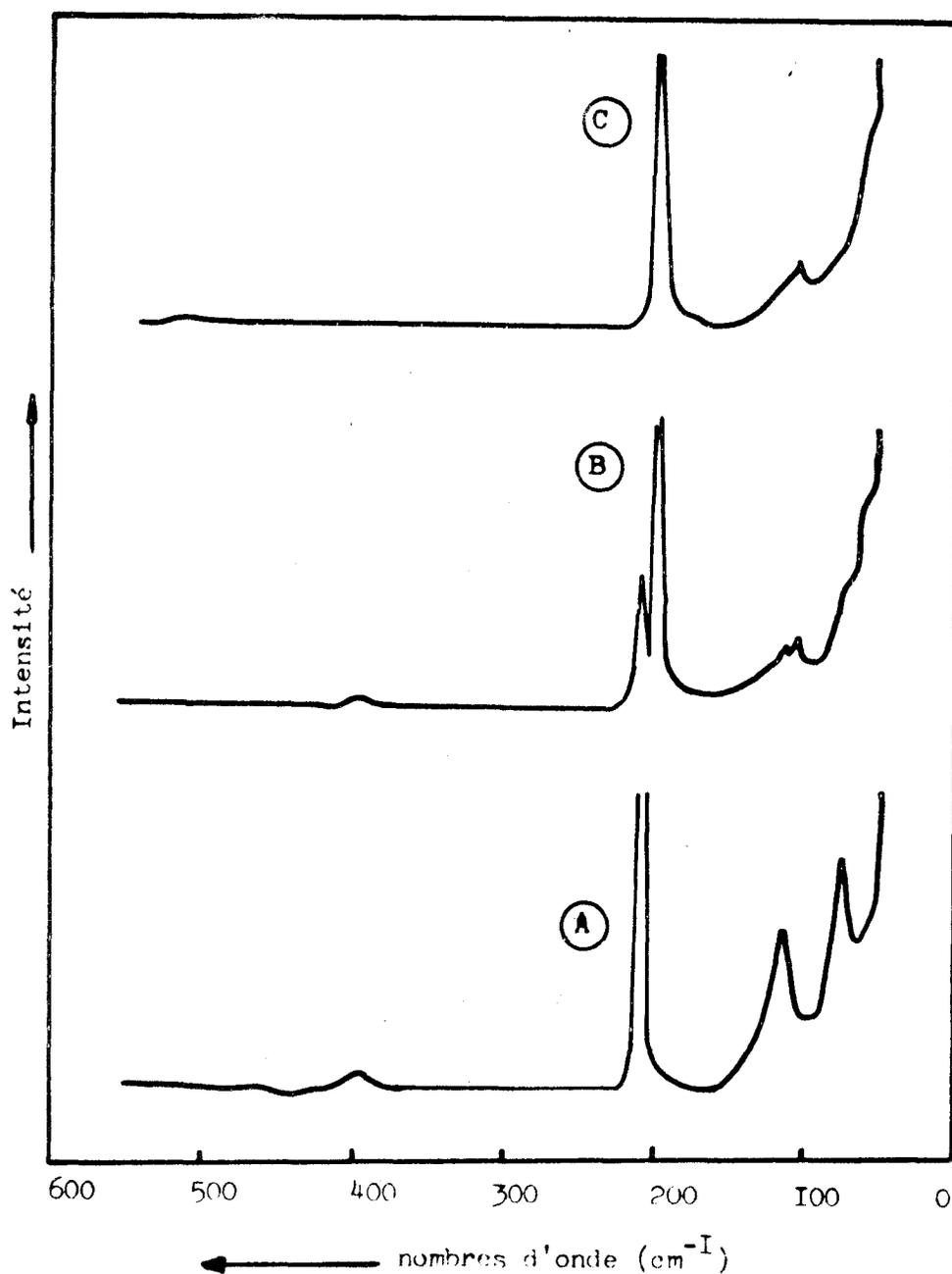


Figure XIII - Spectres Raman de KAl_2Br_7 (A), $KAl_2Br_7 + KAlBr_4$ (B) et $KAlBr_4$ (C)

I - 4 - CARACTERISATIONS DU TETRABROMOALUMINATE DE NITROSYLE

Le tétrabromoaluminate de nitrosyle $NOAlBr_4$ est un composé nouveau, aussi nous avons étudié quelques unes de ces propriétés. Nous avons ainsi examiné la réaction d'échange de cation avec un bromure alcalin. La réaction des bromures alcalins avec le tétrabromoaluminate de nitrosyle met en jeu des réactifs solides et est donc du type solide - solide. Les tempé-

ratures de réaction doivent être vraisemblablement liées à la fusion de l'un des réactifs ou de l'eutectique. Il nous est apparu intéressant de connaître au préalable le comportement thermique de NOAlBr_4 .

Les études radiocristallographique et spectrométrique Raman ont porté sur des échantillons polycristallins. La détermination du point de fusion montre le caractère instable de NOAlBr_4 .

A - Température de fusion

La manipulation de NOAlBr_4 doit s'effectuer en boîte sèche en raison de sa grande hygroscopicité. La détermination du point de fusion a été faite sur le produit placé à l'abri de l'humidité dans un capillaire en pyrex. On obtient la valeur de $90,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Après plusieurs cycles fusion - solidification, on observe une dégradation du produit qui a pour conséquence de faire varier de plusieurs degrés le point de fusion. Cette dégradation s'accroît d'autant plus que le nombre de cycles augmente.

B - Comportement thermique

Le thermogramme du produit {figure (XIV) courbe (a)} a été réalisé en régime dynamique de chauffe de $150^\circ\text{C}/\text{h}$ entre l'ambiante et 800°C . Il présente une perte de masse s'effectuant en deux étapes dont les rapports massiques sont variables suivant les essais, la première perte étant dans tous les cas la plus importante. En fin de thermolyse on récupère un résidu mal cristallisé non identifié, dont la masse correspond sensiblement à 7 % de la masse initiale de NOAlBr_4 .

Ce comportement rappelle celui observé au laboratoire pour NOAlCl_4 (18). La première perte de masse est due essentiellement à la distillation de NOAlCl_4 et s'accompagne d'une légère décomposition suivant le schéma inverse

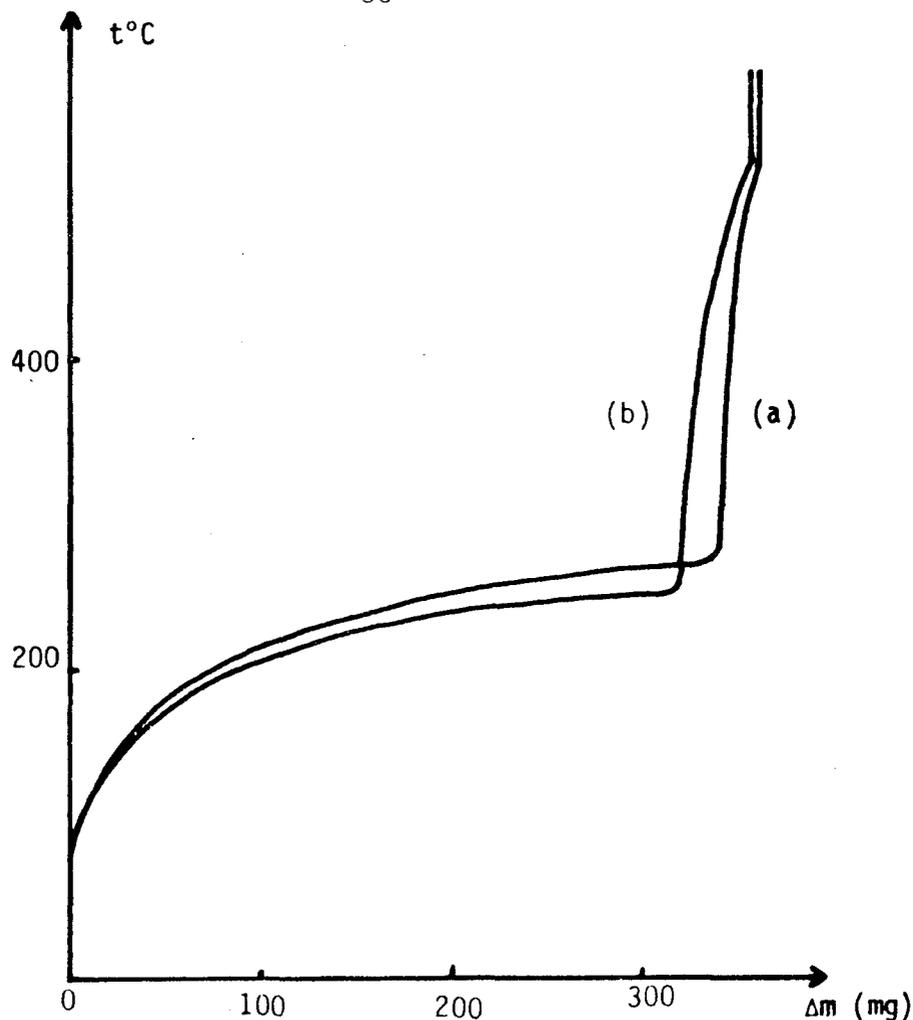


Figure XIV - Thermogrammes de NOAlBr_4 Courbe (a) : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$
 Courbe (b) : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,38$ mm de Hg

de formation. De plus l'auteur attribue à l'hydrolyse partielle du produit l'existence des pertes ultérieures qu'il trouve au nombre de deux alors que pour NOAlBr_4 nous n'en observons qu'une seule.

Cette interprétation pouvait être à priori transposable de NOAlCl_4 à NOAlBr_4 . Pour vérifier nous avons effectué deux types d'essai :

- Thermolyses de NOAlBr_4 dans les mêmes conditions de chauffe que précédemment, mais cette fois le creuset contenant le produit est placé dans un tube horizontal en pyrex balayé par un courant d'azote sec. Après avoir atteint une température d'environ 250°C , on récupère sur les parois froides du tube un produit pâteux rougeâtre alors qu'on caractérise le départ du

monoxyde d'azote dans la phase gaz. De toute évidence il s'agit d'un solide mouillé de brome. Le brome est éliminé sous pression réduite, l'analyse du résidu montre qu'il s'agit du mélange $\text{NOAlBr}_4 - \text{AlBr}_3$ dans le rapport $\text{AlBr}_3/\text{NOAlBr}_4 \approx 3$. Ceci montre que la première perte correspond à la distillation de NOAlBr_4 dont les deux tiers environ se décomposent suivant la réaction inverse de la synthèse. Cette décomposition peut avoir lieu soit avant, soit pendant la distillation du bromoaluminate de nitrosyle.

- Thermolyses sous des pressions partielles de vapeur d'eau croissantes. Pour cela la tension de vapeur d'eau est obtenue à l'aide d'un courant d'azote vecteur plongeant dans un saturateur $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ placé avant le réacteur. Le thermogramme (b) de la figure (XIV) est réalisé avec une pression de vapeur d'eau de 2,38 mm de Hg. La courbe est ramenée à une prise d'essai de une millimole de tétrabromoaluminate de nitrosyle. On observe une augmentation sensible de la deuxième perte lorsque la pression de vapeur d'eau croît. Ce résultat montre que cette perte correspond à la transformation d'une espèce formée par l'hydrolyse partielle de NOAlBr_4 . Ce phénomène est explicable par l'importante hygroscopicité du composé et par la vulnérabilité à l'eau atmosphérique d'un système thermogravimétrique classique.

De ces observations, on peut déduire que la première perte observée sur le thermogramme correspond à la distillation du tétrabromoaluminate de nitrosyle, celle-ci étant accompagnée d'une décomposition en bromure d'aluminium et bromure de nitrosyle et que la seconde perte est la conséquence d'une hydrolyse partielle pendant la thermolyse. A la limite, on peut admettre que, en atmosphère parfaitement anhydre, NOAlBr_4 distille vers 200°C .

C - Etude radiocristallographique

L'étude du diffractogramme X du tétrabromoaluminate de nitrosyle a été réalisée sur de la poudre introduite en boîte sèche dans des capillaires de Lindeman. Les clichés sont nets et exempts de fluorescence. Les résultats (d et I) sont reportés dans le tableau (XI).

$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
6,35	tf	2,32	tf
6,19	f	2,29	tf
5,64	f	2,19	tf
5,50	m	2,11	tf
4,47	f	2,00	f
3,98	tf	1,96	f
3,85	tf	1,95	f
3,71	m	1,92	tf
3,36	f	1,90	tf
3,29	m	1,86	f
3,21	F	1,85	m
3,14	TF	1,82	tf
3,08	F	1,80	tf
3,00	m	1,76	f
2,91	m	1,75	f
2,84	m	1,73	tf
2,75	f	1,71	tf
2,73	m	1,69	f
2,61	f	1,61	tf
2,53	f	1,57	m
2,39	tf	1,55	tf
2,37	tf	1,53	tf

Tableau XI - Diffractogramme X de NOAlBr_4

D - Etudes Infrarouge et Raman

Nos premiers résultats, relatifs au tétrabromoaluminate de nitrosyle (27), ont été publiés presque simultanément à ceux de Brown et Stewart (24) pour l'ion AlBr_4^- et confirmés par d'autres plus récemment (21 et 25).

NOAlBr_4 (cm^{-1})	NaAlBr_4 (cm^{-1})	Attributions
-	75	ν_2
113 - 124	113	ν_4
211	209	ν_1
348 - 440	394	ν_3
2145	-	ν_{NO^+}

Tableau XII - Fréquences de vibration Raman de NOAlBr_4

L'enregistrement du spectrogramme Raman de NOAlBr_4 est obtenu à partir d'un échantillon solide. Les fréquences caractéristiques sont reportées dans le tableau (XII) comparativement à celles de l'ion AlBr_4^- obtenues précédemment pour NaAlBr_4 . la vibration ν_2 que les essais avec les tétrabromoaluminates alcalins permettent de situer vers 75 cm^{-1} est masquée par une fluorescence assez importante du produit. La dernière valeur correspond à la vibration ν_{NO^+} que nous retrouvons par spectrométrie infrarouge. Ces résultats montrent bien l'existence de l'ion AlBr_4^- dans NOAlBr_4 .

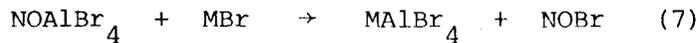
E - Réaction d'échange de cations

L'action des bromures alcalins MBr sur NOAlBr_4 devait, à notre avis, confirmer par voie chimique le caractère ionique du tétrabromoaluminate de

nitrosyle montré lors de l'étude spectroscopique. La grande réactivité de l'ion NO^+ permet de passer aisément d'un sel de nitrosyle NOA à son homologue alcalin correspondant MA par action d'un halogénure alcalin (18 et 28). Le schéma général d'échange de cation est :



soit dans notre cas :



La volatilité de NOBr devait encore faciliter la réaction.

Les essais pour $M = \text{Li}$, Na et K ont été réalisés par thermogravimétrie (programme de chauffe de $150^\circ\text{C}/\text{h}$). Dans les trois cas la réaction commence entre 60 et 75°C et se termine entre 195 et 240°C figure (XV). Elle a lieu en milieu fondu et la vitesse de réaction est relativement lente et comparable pour les trois sels.

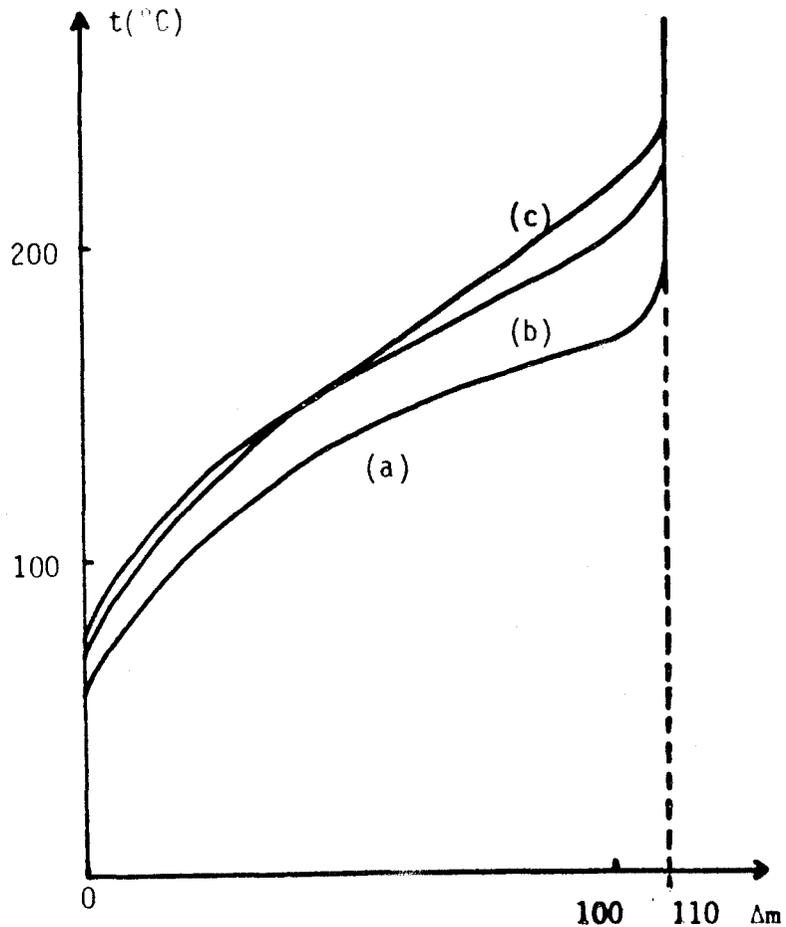


Figure XV - Thermogrammes du mélange $\text{NOAlBr}_4\text{-MBr}$ avec $M = \text{Li}$ (a), $M = \text{Na}$ (b), $M = \text{K}$ (c)

La perte de masse est environ de 110 mg par

millimole de NOAlBr_4 , soit une millimole de NOBr. Le bromure de nitrosyle est caractérisé par spectrométrie infrarouge. Les dosages tableau (XIII) montrent que les résidus obtenus au palier ne contiennent plus d'azote.

Les rapports interéléments M/Al/Br voisins de 1/1/4 correspondent à la formation de $MAlBr_4$ identifiés par ailleurs par leur cliché de diffraction X et leur comportement thermique aux températures supérieures.

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

Tableau XIII - Analyse du résidu de thermolyse du mélange $NOAlBr_4 + MBr$
(M = Li, Na et K)

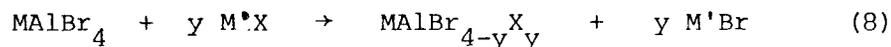
L'action des bromures alcalins sur le tétrabromoaluminate de nitrosyle conduit donc bien aux tétrabromoaluminates alcalins correspondants. Cette réaction doit être considérée plus comme une voie d'accès aux sels alcalins que comme une méthode de préparation.

I - 5 - CARACTERES CHIMIQUES DES TETRABROMOALUMINATES ALCALINS

L'absence totale de données sur les caractères chimiques des tétrabromoaluminates alcalins nous a conduit à orienter pour une part la suite de nos travaux dans cette voie.

Nous nous sommes principalement intéressés aux réactions de substitution nucléophile en nous limitant, dans le cadre de ce travail, à quelques exemples. Les substitutions totales $Br^- \rightarrow Cl^-$ et $Br^- \rightarrow 1/2 SO_4^{--}$ devaient nous permettre de relier les tétrabromoaluminates aux tétrachloroaluminates et aux sulfates mixtes. La substitution partielle pouvait être envisagée comme voie d'accès à des composés interhalogénés mis en évidence par (25 et 29) pour Al, (30 et 31) pour Tl, (32 et 33) pour Zn, (34) pour Fe et (35) pour Sn sans que les produits correspondants n'aient été isolés.

De manière générale ces réactions de substitution peuvent s'écrire globalement :



où $y = 1, 2, 3$ ou 4 .

Sans qu'elle puisse réellement se classer dans la catégorie des substitutions, nous avons enfin étudié l'hydrolyse de MAlBr_4 qui devait expliquer les réactions parasites observées lors de la thermolyse.

A - Réactions avec des composés donneurs de Cl^-

Avec les composés contenant du chlore, on pouvait s'attendre à une substitution de Br par Cl, la liaison Al — Cl étant plus polaire et plus stable que Al — Br. Deux types de réactions ont été testées : l'action de MAlBr_4 d'une part avec des composés bons donneurs de chlore (Cl_2 et HCl) et d'autre part avec des produits de pouvoir chlorurant plus faible (SOCl_2 et CCl_4), ces derniers essais étant faits dans le but d'obtenir des composés mixtes $\text{Cl} \leftrightarrow \text{Br}$.

1 - Action de Cl_2 et HCl

Les réactions sont effectuées dans un réacteur tubulaire vertical muni à sa base d'une plaque de verre fritté (figure XVI). Des robinets placés en amont et en aval de celui-ci permettent de l'isoler du reste de l'appareillage et de suivre par pesées sur une balance de précision l'avancement de la réaction. Le tétrabromoaluminate est déposé en boîte sèche sur la plaque de verre fritté. Un agitateur permet l'homogénéisation et le broyage sans perte de produit et à l'abri de l'humidité. Les gaz qui se dégagent, peuvent être recueillis dans un piège maintenu à température convenable.

Lors de l'action de HCl ou Cl_2 gazeux sur MAlBr_4 ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K), à différentes températures ($0, 10, 25$ et 50°C), les pesées sont effectuées

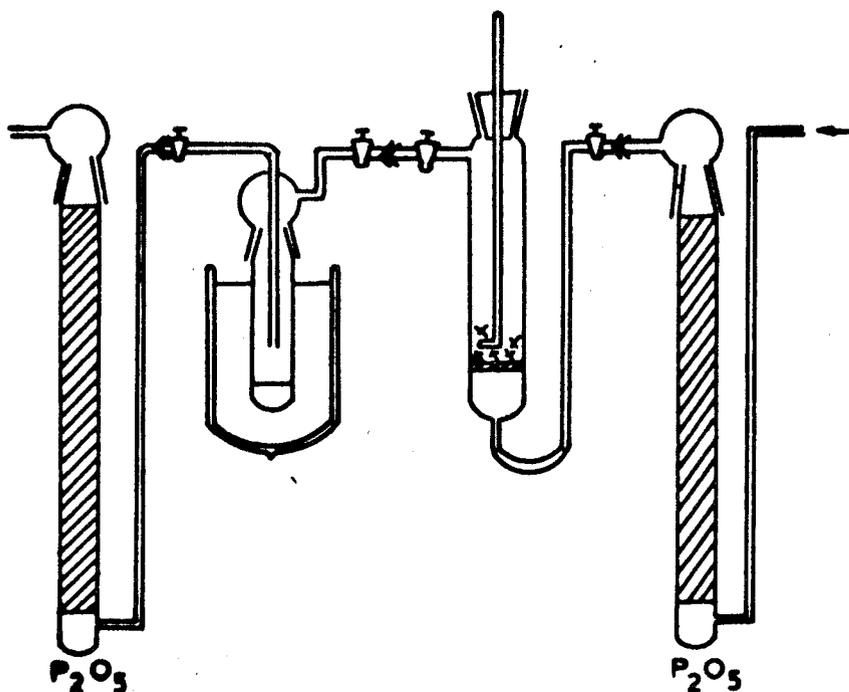


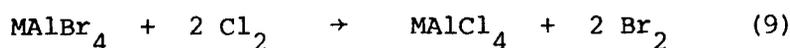
Figure XVI - Appareillage utilisé pour les réactions solide - gaz

après des durées de passages de gaz de deux à quatre heures environ et des purges par l'azote pendant plusieurs heures. Quelque soit la température et la nature de l'alcalin, les courbes de diminution de masse en fonction du temps ne présentent aucune rupture de pente ou inflexion. Le palier final correspond dans chacun des cas au remplacement de quatre atomes de brome par quatre atomes de chlore pour une molécule de $MAlBr_4$ initiale. L'analyse chimique et le cliché de diffraction X indiquent que le résidu est exclusivement composé de $MAlCl_4$. Par ailleurs la phase volatile peut être identifiée facilement : il s'agit bien de HBr .

Un contrôle supplémentaire a été effectué en cours de réaction : on est alors en présence du mélange $MAlBr_4 - MAlCl_4$ comme le montrent les dosages et les clichés de diffraction X.

Dans tous les cas, l'action de HCl et de Cl_2 gaz sur $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) conduit à une substitution nucléophile complète avec formation du $MAlCl_4$ correspondant.

Ces résultats sont compatibles avec les réactions suivantes :



2 - Action de SOCl_2 et CCl_4

Le chlorure de thionyle purifié (36) est souvent utilisé comme chlorurant en chimie minérale. Le tétrachlorure de carbone a été testé car il est loin d'être reconnu comme chlorurant et pouvait peut être permettre d'atteindre les composés $\text{MAlBr}_{4-y}\text{Cl}_y$ ($1 \leq y \leq 3$).

Les résultats attendus n'ont pas été confirmés car comme dans les cas précédents (HCl et Cl_2) l'action de SOCl_2 et de CCl_4 sur MAlBr_4 conduit directement aux chloroaluminates et ne permet pas d'atteindre les composés mixtes.

L'ensemble de ces réactions qui correspond à la transformation facile et totale $\text{AlBr}_4^- \rightarrow \text{AlCl}_4^-$ ne permet pas d'isoler des composés mixtes dans ces conditions opératoires. Ceci confirme un travail ancien (37) qui montre que si l'on fait réagir MR_4 et $\text{M}'\text{R}_4$ on obtient un mélange de mixtes $(\text{R R}'_{4-n})\text{M}$ où la concentration de chacun est régie par la composition initiale du mélange $\text{MR}_4 + \text{M}'\text{R}_4$.

Une étude Raman nous a par ailleurs montré que l'intensité des pics attribuables aux différents mixtes pour un mélange $\text{MAlBr}_4 - \text{MAlCl}_4$ est constante lorsque la température varie.

B - Action de l'acide sulfurique

L'action de l'acide sulfurique sur les tétrabromoaluminates alcalins a été étudiée dans le but de relier ces sels aux sulfates mixtes alcalins connus pour $\text{M} = \text{Na}$ et K , par remplacement des atomes de brome par des groupes sulfates suivant le schéma :



Notons que l'existence du sulfate mixte d'aluminium et de lithium n'a jamais été signalée.

1 - Résultats expérimentaux

Les essais sont réalisés avec H_2SO_4 100% pour éviter l'hydrolyse partielle de MAlBr_4 . Dès le contact entre les deux réactifs, une réaction très vive mais incomplète se produit. Cependant et de manière générale (M = Li, Na et K), pour obtenir une réaction complète, caractérisée par l'absence de brome dans le résidu, il est nécessaire de travailler avec un rapport molaire $z = \text{H}_2\text{SO}_4/\text{MAlBr}_4$ supérieur à 2. Les divers essais réalisés montrent qu'il faut au minimum $z \approx 2,2$, l'excès d'acide sulfurique étant certainement nécessaire pour assurer une homogénéisation correcte de l'ensemble réactionnel. Le résidu est alors sec et pulvérulent. L'analyse par spectrométrie infra-rouge de la phase gaz formée révèle la présence unique de HBr.

Afin d'éviter l'utilisation d'un excès d'acide, nous avons fait appel à un bon solvant de H_2SO_4 , le nitrométhane soigneusement desséché (38). MAlBr_4 est placé en suspension dans un volume connu de CH_3NO_2 et on introduit la quantité nécessaire d'acide sulfurique mis en solution dans CH_3NO_2 . Après un temps contact de 24 heures, la phase insoluble est séparée de la solution par filtration. On élimine ainsi H_2SO_4 n'ayant pas réagi. Après plusieurs lavages avec CH_3NO_2 , le solide poudreux et blanc est séché sous pression réduite. Il y a alors deux possibilités en dépendance du rapport z de départ :

- Si z est largement supérieur à 2 l'analyse du résidu montre qu'il ne contient plus de brome si ce n'est à l'état de trace et que le rapport $\text{S}^{\text{VI}}/\text{Al}$ est supérieur à 2.

- Si z est égal à 2 le résidu contient toujours du brome (environ 15% du brome de départ) même si le temps de réaction est considérablement accru.

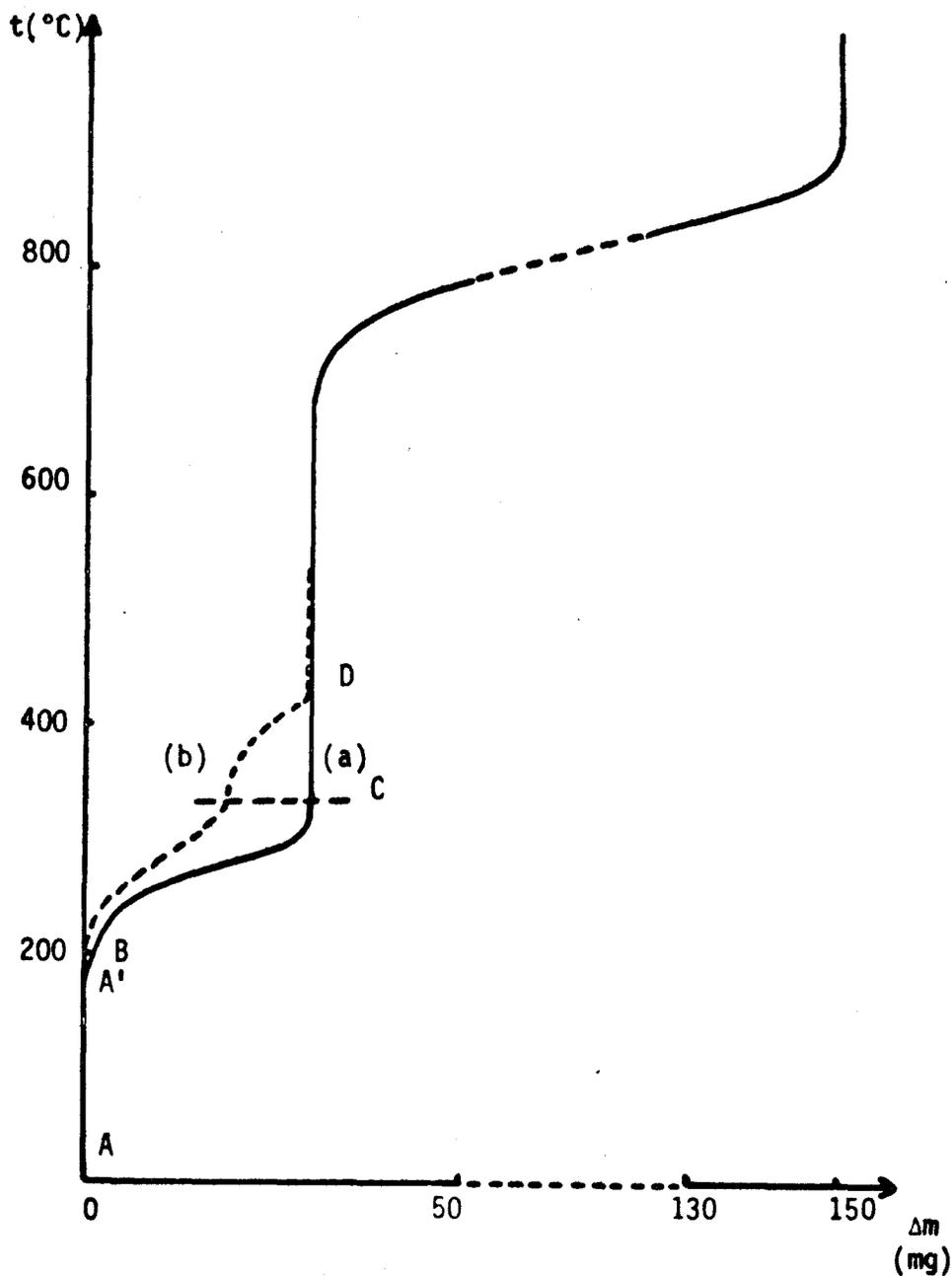


Figure XVII - Thermolyse de 10^{-3} mole de $\text{MAL}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{SO}_4$
 $M = \text{Na et K}$ (a) $M = \text{Li}$ (b)

Le rapport pour un produit obtenu par action directe de l'acide sulfurique reste inchangé lorsque celui-ci est lavé de nombreuses fois avec du nitrométhane. Selon l'excès de H_2SO_4 initial, la valeur de z dans le résidu peut atteindre jusqu'à 2,5 dans certain cas, sans que l'aspect physique du sel ne soit modifié.

Nous retiendrons principalement de ce qui précède, l'impossibilité d'obtenir $z = 2$ et simultanément un résidu exempt de brome.

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

Tableau XIV - Analyse du résidu obtenu par réaction de H₂SO₄ et MAlBr₄ (M = Li, Na et K) par action directe suivie de lavages au nitrométhane (1) ou dans le solvant nitrométhane (2)

Quelque soit son mode de préparation (action directe ou dans CH₃NO₂ solvant) et lorsque $z > 2,2$, le produit de la réaction est pratiquement exempt de brome. Le rapport Al/M est peu différent de 1 et l'alcalin se retrouve intégralement (tableau XIV). Le résidu soumis à la thermolyse (figure XVIII) perd l'acide sulfurique exédentaire. Cette élimination s'effectue en une seule étape entre 190 et 320°C pour M = Na et K et en deux étapes successives pour M = Li : la première entre 190 et 320°C et la seconde entre 320 et 420°C. Les rapports massiques des deux pertes dans le cas du sel de lithium est d'environ 3/2, la première perte étant dans tous les cas la plus importante. A ce stade (en C), le résidu est du sulfate double d'aluminium et d'alcalin MAl(SO₄)₂ pour M = Na et K et d'un mélange de sulfate de lithium Li₂SO₄ et de sulfate d'aluminium Al₂(SO₄)₃ pour M = Li comme le montre l'analyse, le comportement thermique aux températures supérieures et les clichés de diffraction X.

2 - Discussion

Dans le cas des sels de sodium et de potassium la réaction de MAlBr₄

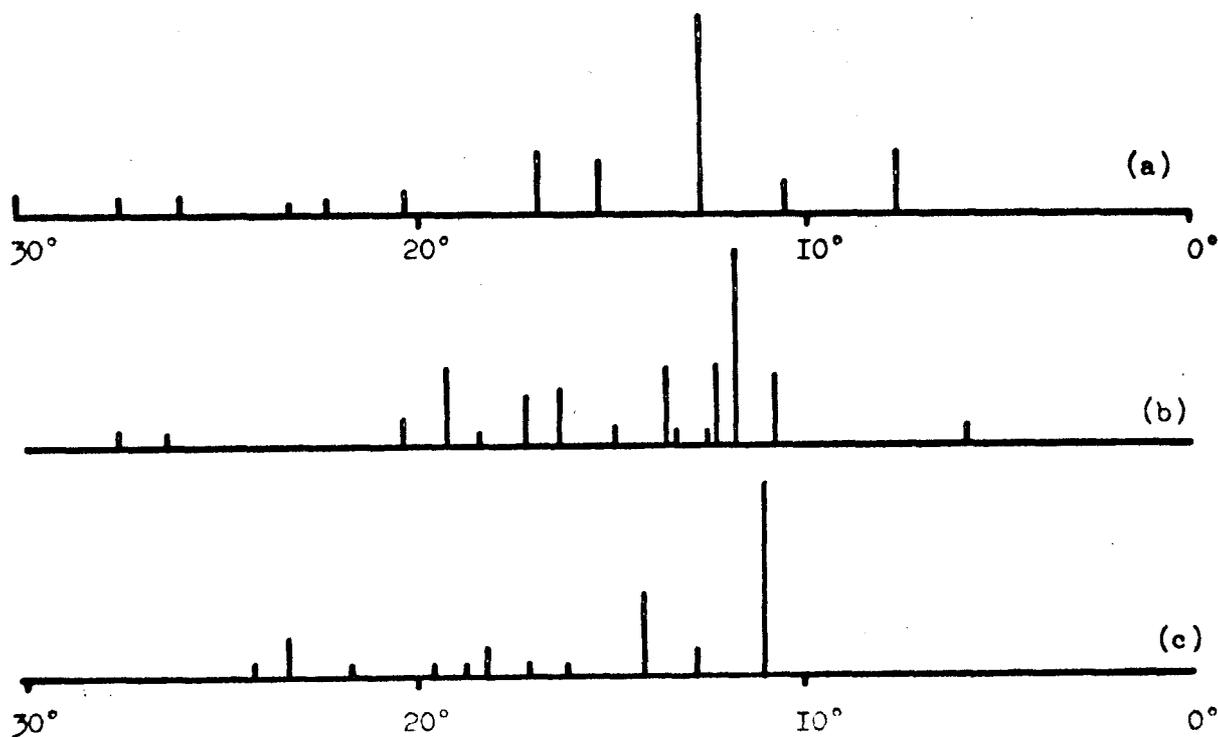


Figure XVIII - Comparaison des spectres de diffraction X de $Al_2(SO_4)_3$ (a), $LiAl(SO_4)_2 \cdot xH_2SO_4$ (b) et Li_2SO_4 (c)

avec H_2SO_4 conduit bien à température ambiante aux sulfates doubles connus mais il est nécessaire d'opérer un traitement thermique pour les obtenir exempt d'acide sulfurique. Avec le sel de lithium la thermolyse du produit conduit d'un mélange de sulfates $Al_2(SO_4)_3$ et Li_2SO_4 mouillés de H_2SO_4 (B) au même mélange exempt d'acide (D). Par contre le produit obtenu aux basses températures (A) et jusqu'à $170^\circ C$ (A') présente un cliché de diffraction X (tableau XV) reproductible et différent de celui correspondant au mélange $Al_2(SO_4)_3 - Li_2SO_4$ (figure XVIII). Ce cliché ne peut pas non plus être attribué à $LiAlBr_4$ n'ayant pas réagi ni à un autre sel connu formé à partir des mêmes éléments.

On peut alors émettre trois hypothèses dans le cas du sel de lithium :

- Ces raies sont attribuables à $LiAl(SO_4)_2$ qui serait obtenu pour la première fois semble-t-il.
- Ces raies sont la conséquence de la modification des réseaux de $Al_2(SO_4)_3$.

et Li_2SO_4 en raison de la présence d'un excès d'acide sulfurique. Ces composés mouillés de H_2SO_4 pourraient s'écrire $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ et $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ soit $\text{H}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ déjà signalé (39 et 40) et LiHSO_4 .

- Ces raies correspondraient à $\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ soit $\text{H}_2\text{LiAl}(\text{SO}_4)_3$. Dans ce dernier cas en plus de ces raies on devrait observer celles des sulfates de Li et Al car $2 < z < 3$.

$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
7,56	tf	2,74	m
4,13	m	2,60	m
3,77	TF	2,44	tf
3,61	m	2,34	m
3,56	tf	2,21	f
3,35	tf	1,73	tf
3,29	m	1,66	tf
2,99	tf		

Tableau XV - Diffractogramme X de $\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$

Une étude conductimétrique devait permettre de montrer l'existence éventuelle de ces différents intermédiaires. Effectuée dans le nitrométhane, elle s'est révélée très délicate en raison du manque de stabilité des mesures. Néanmoins de nombreux essais ont été effectués et nous avons toujours observé une brisure unique sur les courbes conductimétriques pour le rapport $z = 2$ correspondant à la substitution de quatre atomes de brome par deux groupements sulfate. Ces résultats permettent à priori d'exclure la formation de tout composé tel que $\text{H}_2\text{LiAl}(\text{SO}_4)_3$ et $\text{H}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ dont l'existence impliquerait une rupture de pente pour $z = 3$, ce que nous n'avons jamais observé. Nous pouvons

donc, à priori, rejeter les deux dernières hypothèses. Par ailleurs le fait que, pour le cas $M = \text{Li}$, l'élimination de H_2SO_4 se fasse en deux étapes s'explique par une fixation simultanée de H_2SO_4 avec Li_2SO_4 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, cet acide en excès s'éliminant à des températures différentes dans chacun des cas. Ceci est confirmé par l'analyse thermique d'un mélange synthétique de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Dans ces conditions l'interprétation la plus logique de cet ensemble de résultats est de considérer la formation de $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K), l'excès d'acide sulfurique ($z > 2$) n'intervenant que comme diluant. Ces conclusions rejoignent celles de Barbier (18) concernant le système $\text{NOAlCl}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ mais obtenues par des moyens différents. Ceci implique d'envisager très sérieusement l'existence du sulfate mixte d'aluminium et de lithium, même s'il n'a pas été obtenu à l'état pur. Il serait en effet mouillé par un excès d'acide sulfurique dont l'élimination par thermolyse conduit au mélange $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$.

C - Hydrolyse

Cette étude a été entreprise dans le but de préciser les observations faites précédemment à propos du comportement thermique des tétrabromoaluminates alcalins.

L'appareil utilisé pour l'hydrolyse est celui de la figure (XVI) auquel on ajoute un saturateur $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ en amont du réacteur de façon à imposer une pression partielle connue de vapeur d'eau. Les variations pondérales sont suivies par pesées, celles-ci correspondent à des durées de passage de vapeur d'eau de une à deux heures environ suivies d'un balayage par un courant d'azote sec de plusieurs heures.

Pour les essais dont nous allons discuter, la présence de HBr dans la phase gaz a été vérifiée par spectrométrie infrarouge. Les bilans analytiques

des solides, caractérisés par leurs clichés de diffraction X le cas échéant, sont bons. La quantité d'eau fixée est calculée à partir du déficit pondéral et vérifiée sur la courbe de fixation d'eau.

1 - Hydrolyse à température ambiante

A température ambiante, si l'allure générale des courbes d'hydrolyse est la même, la vitesse de fixation d'eau est fonction de la tension de vapeur d'eau et du débit de gaz vecteur. Nous donnons à titre d'illustration

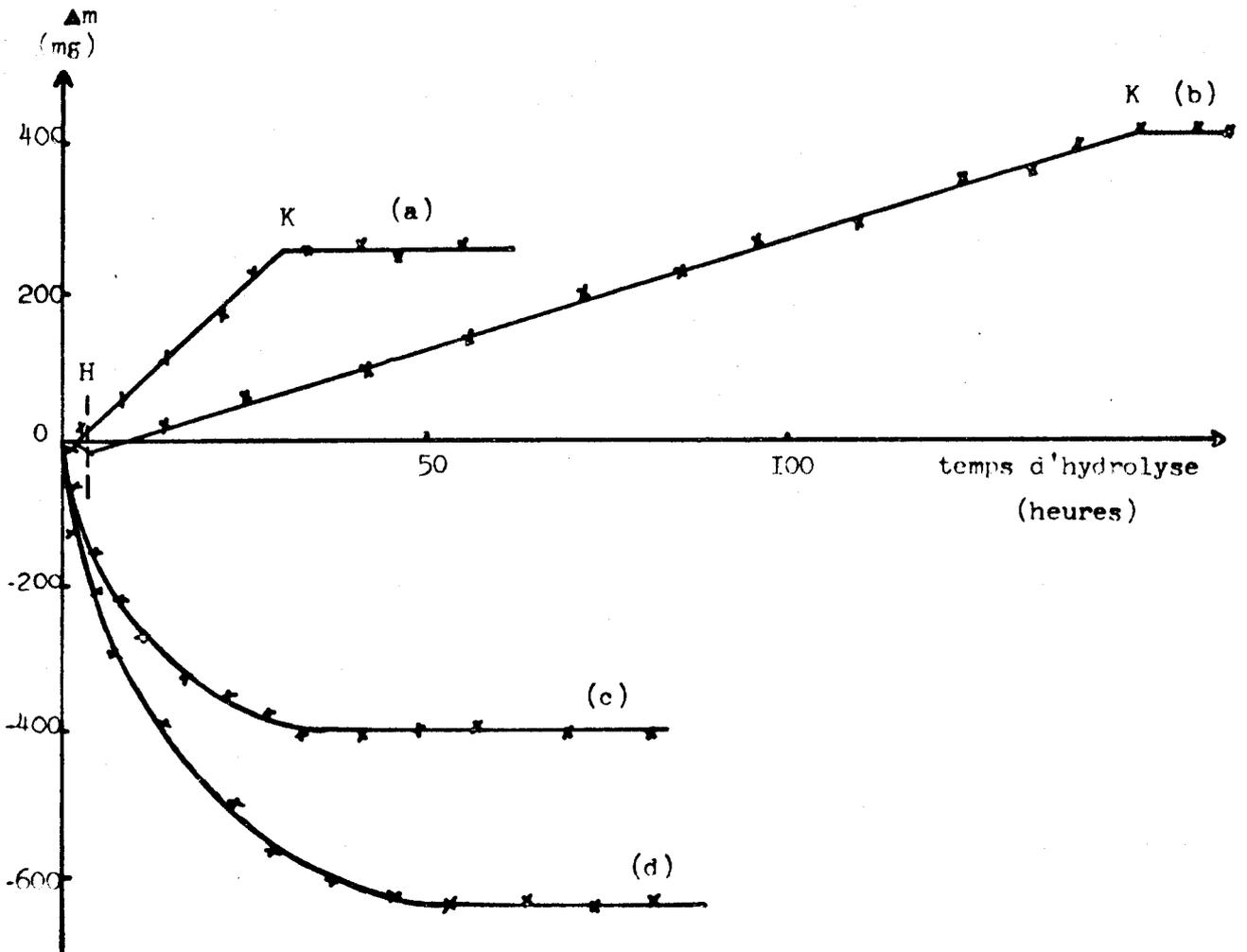


Figure XIX - Hydrolyse ménagée de NaAlBr_4
Courbe (a) : 0,868 g de sel, $t = 20^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,56$ torrs

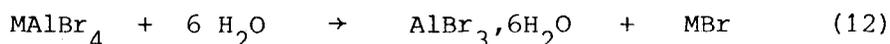
Courbe (b) : 1,524 g de sel, $t = 20^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,19$ torrs

Courbe (c) : 1,036 g de sel, $t = 80^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,19$ torrs

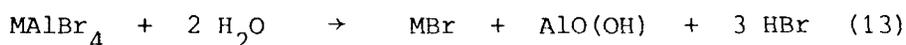
Courbe (d) : 1,124 g de sel, $t = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,19$ torrs

les courbes (a) et (b) (figure XIX) qui sont relatives à des essais pour NaAlBr_4 , avec LiAlBr_4 et KAlBr_4 elles sont similaires. Dans tous les cas, elles présentent deux ruptures de pente (points H et K). Jusqu'en H la variation de masse due au départ de HBr est compensée partiellement par la fixation d'eau. La perte faible en HBr et l'apparition des raies de NaBr qui s'ajoutent à celles de MAlBr_4 , laisse penser à une réaction parasite. Après le point H aucun des éléments (brome en particulier) n'est plus éliminé, seule persiste la fixation d'eau. Le point K correspond sensiblement à la fixation de six moles d'eau par mole de sel. Le résidu reste sec et pulvérulent avec augmentation du volume initial (doublement approximatif). Au delà de K, le produit ne fixe plus d'eau. Le cliché de diffraction X du solide indique la présence de bromure alcalin et l'apparition de raies nouvelles. Notons que ces raies non attribuées se développent sur le cliché au cours de la fixation d'eau en même temps que celles de MAlBr_4 disparaissent progressivement pour ne plus être décelables pour le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{MAlBr}_4 \approx 5,8$, ce qui exclut la formation de composés intermédiaires. De plus les clichés de diffraction X obtenus dans les trois cas ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) sont parfaitement superposables à l'exception évidemment des bromures alcalins correspondants.

Au point K on obtient donc pratiquement l'hexahydrate $\text{AlBr}_3,6\text{H}_2\text{O}$, composé signalé une seule fois dans la littérature par Fairbrother et Frith (41), suivant la réaction :



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



La thermolyse (figure XX, courbe a) du produit d'hydrolyse montre que le mélange $\text{AlBr}_3,6\text{H}_2\text{O} - \text{MBr}$ est stable jusque 130°C . Le résidu obtenu à l'issu

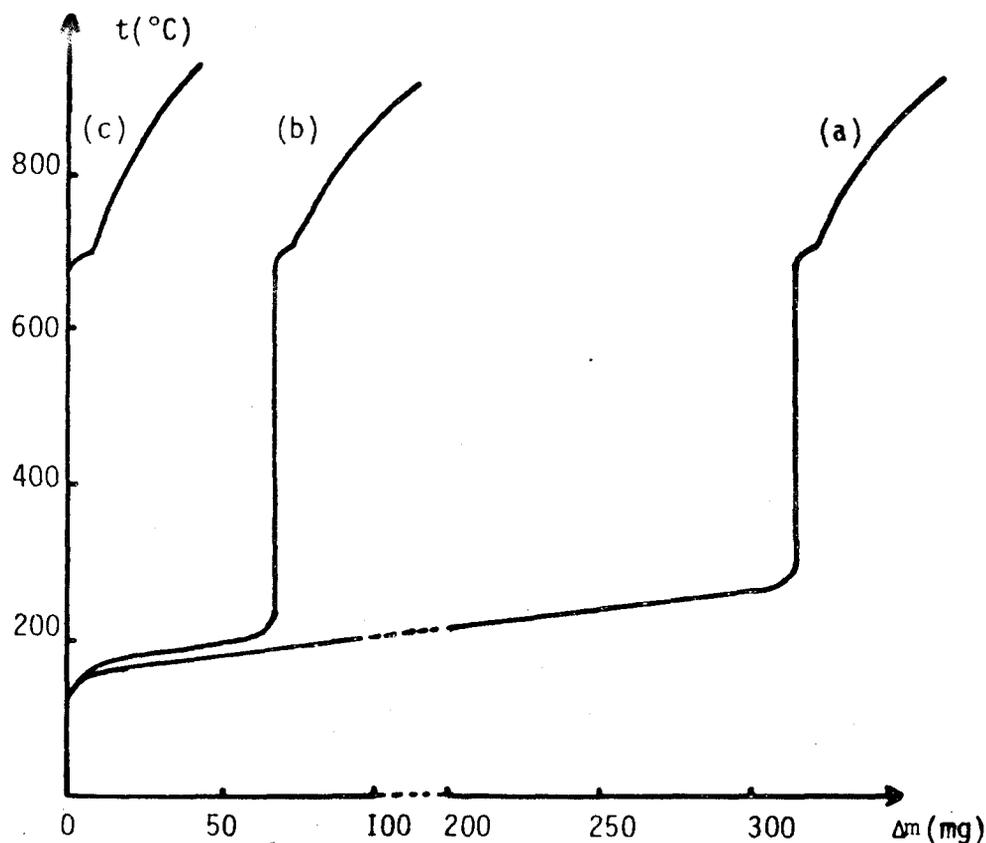
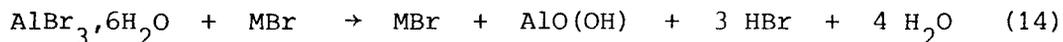


Figure XX - Thermolyse des produits d'hydrolyse ménagée à 20°C (courbe a), 80°C (courbe b) et 120°C (courbe c)
 Courbes ramenées à 1 Al soit 1 NaAlBr₄ initial

de la première perte est constitué de MBr et AlO(OH) et la phase gaz de HBr et H₂O. Les analyses et les bilans pondéraux sont en accord avec :



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



et à partir de 800°C, la sublimation de MBr.

La formation de AlOBr, très réactif avec l'eau (42) est à envisager comme une étape intermédiaire puisqu'elle conduit à AlO(OH).

2 - Hydrolyse à "haute" température

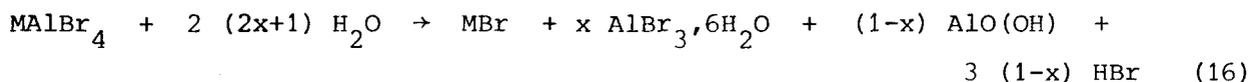
La formation de l'hydrate ne peut être qu'un mécanisme de basse température (20°C). Aussi en élevant la température de réaction, un autre méca-

nisme pouvait intervenir. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à l'action de l'eau en maintenant le réacteur à des températures plus élevées.

A 120°C on observe la courbe d'hydrolyse (d) de la figure (XIX) pour NaAlBr_4 qui ne montre qu'une perte de masse limitée à celle attendue pour la réaction totale (13). Cette hydrolyse conduit, avec départ de HBr et sans formation d'hydrate, à MBr et AlO(OH) , ce que confirment les clichés de diffraction X et la courbe c (figure XX) du comportement thermique. Le mécanisme (13) correspond donc à l'hydrolyse "haute" température.

Des hydrolyses à des températures intermédiaires ($20 < t < 120^\circ\text{C}$) ont ensuite été réalisées. Pour l'essai qui suit, nous discutons sur un exemple relatif à NaAlBr_4 mais avec les sels de lithium et de potassium, les résultats sont semblables. De même la température de 80°C a été choisie car elle permet de mieux faire apparaître les phénomènes observés, étant intermédiaire entre les températures extrêmes.

A 80°C (courbe c - figure XIX) on observe une perte de masse de 395 mg pour une masse initiale de NaAlBr_4 égale à 1,036 g soit 141 mg par millimole de NaAlBr_4 de départ. Elle s'interprète facilement par la concurrence des deux mécanismes dont la réaction globale (12 + 13) peut s'écrire :



L'analyse du résidu recueilli permet de retrouver dans son intégralité l'aluminium et l'alcalin et donne le rapport $\text{Br/Al} = 1,63$, ce qui indique que pour une millimole de MAlBr_4 de départ il reste 1,63 millimoles de brome contenu dans une millimole de MBr et x millimole de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et donc que $3x = 0,63$ soit $x = 0,21$. Le mécanisme (12) est donc intervenu pour 21% et le mécanisme (13) pour 79%. La perte de masse pour le mécanisme (13) intervenant

pour 79% est de 163,55 mg alors que la perte observée est de 141 mg. Le déficit pondéral dû à la fixation de molécules d'eau pour donner $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est de 22,55 mg, ce qui correspond à $22,55/18 = 1,252$ millimoles d'eau soit très exactement $1,252/0,21 = 5,96$, c'est-à-dire approximativement la valeur 6 attendue. Le comportement thermique du résidu (courbe b - figure XX) permet de trouver pour la décomposition de l'hydrate une perte de masse de 67 mg au lieu de 66 mg calculée.

$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
6,75	m	2,21	f
6,10	tf	2,13	m
4,05	tf	2,10	m
3,89	m	1,95	tf
3,74	F	1,88	f
3,50	m	1,86	f
3,40	TF	1,79	f
3,38	TF	1,71	m
3,29	m	1,68(5)	f
2,97	F	1,53	f
2,62	f	1,49	f
2,55	f	1,44	tf
2,51	f	1,37	f
2,38	m	1,33	f
2,24	tf	1,22	m

Tableau XVI - Diffractogramme X de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

L'ensemble de ces résultats montre que l'hydrolyse des tétrabromoaluminates alcalins se fait selon deux mécanismes, en fonction de la température. Le mécanisme basse température conduit à la formation de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ caractérisé par son diffractogramme X (tableau XVI), composé que nous retrouvons

ultérieurement dans des conditions tout à fait différentes. Le mécanisme "haute" température conduit à l'élimination de brome sous forme de HBr et intervient comme réaction parasite pendant la période d'initiation du premier mécanisme.

3 - Interprétation des phénomènes parasites observés lors des thermolyses de $MAlBr_4$

Nous pouvons maintenant expliquer l'intervention de l'eau sur le comportement thermique des tétrabromoaluminates alcalins. Celle-ci est responsable la perte de masse observée à 120°C (courbe d - figure IX). Le point anguleux F est la conséquence de la concurrence des deux mécanismes et fixe le pourcentage de chacun que l'analyse chimique permet de retrouver. L'alumine résiduel provient de la transformation de $AlO(OH)$ en Al_2O_3 avec un départ d'eau vers 680°C qui se confond avec celui de $AlBr_3$ dans la dégradation des tétrabromoaluminates alcalins.

I - 6 - MECANISME DE SYNTHÈSE DES BROMOALUMINATES ALCALINS

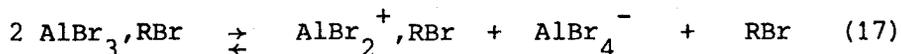
L'étude du mécanisme de formation des bromoaluminates alcalins en solution a été entreprise afin d'expliquer un certain nombre d'observations et notamment l'existence de $MAlBr_4$ et MAl_2Br_7 dans C_2H_5Br ($M = Li, Na$ et K), la formation du seul sel $MAlBr_4$ dans CH_3CN et enfin le fait que l'on ne puisse les isoler à partir de CH_3CN solvant.

A - Solvant bromure d'éthyle

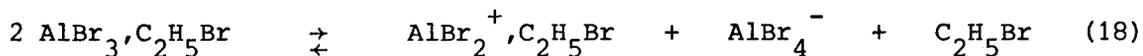
L'explication du mécanisme est liée à la connaissance des équilibres existants dans les solutions de $AlBr_3$ dans C_2H_5Br . A ce sujet la bibliographie nous donne un certain nombre de renseignements.

Les nombres de transport pour $AlBr_3$ ont été déterminés dans C_2H_5Br par Sheka (43 et 44) et dans CH_3Br par Van Dyke (45 et 46). Ce dernier montre

que $t_+ \approx t_-$, résultat que l'auteur traduit par l'équation (17):

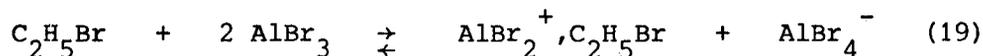


Si l'on admet l'existence de $\text{AlBr}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ l'équation (17) peut s'écrire:

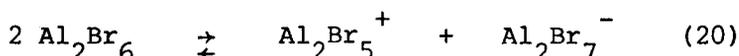


En ce qui concernent les études conductimétriques de AlBr_3 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (47 - 48 - 49), les auteurs sont unanimes pour reconnaître l'instabilité des mesures.

Nous avons entrepris l'étude conductimétrique du système $\text{AlBr}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Les valeurs de conductances se stabilisent après environ une dizaine de minutes. A 25°C les courbes conductance équivalente (1000k/RC) en fonction de la racine carrée de la concentration (mole/l) présentent toutes un minimum pour $3,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l environ puis la conductance équivalente croit à peu près linéairement. Elle est d'environ $0,25 \cdot 10^{-5}$ S mole⁻¹ m² pour une concentration de $1,5 \cdot 10^{-1}$ mole/l; AlBr_3 est donc un électrolyte faible dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Ceci est à rapprocher du cas des électrolytes faibles dans un solvant de constante diélectrique basse, discuté par Fuoss et Kraus (50). Nos résultats rejoignent ceux de Fairbrother et Scott (49) qui par ailleurs proposent comme mécanisme responsable de la conductance des solutions de AlBr_3 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ l'équilibre (19):



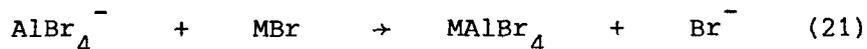
Un travail récent de Grattan et Plesch (51) traite de la conductivité de AlBr_3 dans CH_3Br et montre que l'instabilité des mesures est causée par des impuretés et par ailleurs accepte les équilibres (19) et (20),



le cation $\text{AlBr}_2^+, \text{CH}_3\text{Br}$ étant, tout au moins aux faibles concentrations, le plus abondant.

Les résultats de Fairbrother et Scott dans le cas de C_2H_5Br et ceux de Grattan et Plesch pour CH_3Br , transposables à priori à notre étude, pouvaient donner un mécanisme de formation de MAI_2Br_7 et MAI_4Br_4 .

En utilisant l'équilibre (19) dans notre cas, qui implique la participation de MBr , nous pouvons prévoir la réaction de $AlBr_4^-$ suivant:



et ensuite:



La réaction (22) déplace l'équilibre (19) vers la formation de $AlBr_4^-$ qui doit être lente et (22) montre la disparition des ions $AlBr_2^+, C_2H_5Br$ avec formation de $AlBr_3, C_2H_5Br$ qui se dissocie à nouveau suivant l'équilibre (19).

Par ailleurs l'équilibre (20) nous donne:



ensuite on obtient le même schéma que précédemment: (23) déplace (20) vers la droite et Al_2Br_6 formé par (24) se dissocie à nouveau.

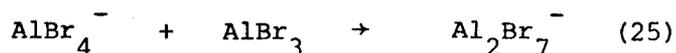
La faible ionisation de $AlBr_3$ dans C_2H_5Br et la concurrence des deux mécanismes (19) et (20) peut expliquer la formation lente de MAI_4Br_4 .

B - Solvant acétonitrile

En ce qui concerne le système $AlBr_3 - CH_3CN$, aucune donnée bibliographique ne nous permet d'écrire ces mêmes schémas. Mais à priori il n'est pas impossible de penser que l'existence dans CH_3CN de l'équilibre (19) permette d'accéder à MAI_4Br_4 et que la non obtention de MAI_2Br_7 implique la non existence du schéma (20). Nous tenterons dans la troisième partie de donner un schéma de dissociation de $AlBr_3$ dans CH_3CN .

L'équilibre (19) conduit à la formation de l'ion $AlBr_4^-$ qui peut se combiner à $AlBr_3$ non dissocié, suivant l'équilibre (25), autre voie d'accès au heptabromo-

aluminates alcalins :



Dans ce cas la formation de solvates MAlBr_4 , x solvant (solvant = $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et CH_3CN) devrait jouer un rôle important. En effet l'existence de solvates stables en solution avec CH_3CN peut expliquer le blocage de la réaction (19) au niveau de MAlBr_4 . Au contraire s'il n'existe pas de solvate stable entre MAlBr_4 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, à la suite de l'équilibre (19) on peut avoir l'équilibre (25).

L'étude de la solvatisation de AlBr_3 et MAlBr_4 par $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et CH_3CN a été entreprise dans ce sens.

I - 7 - CONCLUSION

Malgré les difficultés techniques dues à l'hygroscopicité des produits, les tétrabromoaluminates MAlBr_4 ($\text{M} = \text{NO}, \text{Li}, \text{Na}$ et K) ont été obtenus à l'état pur. Tous ont été caractérisés par radiocristallographie, spectrométrie Raman et comportement thermique.

L'observation des mêmes quatre fréquences fondamentales (75, 113, 208 et 394 cm^{-1}) lors de l'étude Raman a permis de mettre en évidence l'ion AlBr_4^- dans chacun des sels.

L'étude des diffractogrammes X de chacun des quatre tétrabromoaluminates permet leur identification. Deux variétés allotropiques ont été trouvées pour le sel de potassium et la transformation à 176°C d'une forme à l'autre est suivie par analyse thermique.

Le schéma de dégradation thermique correspond à l'inverse de la réaction de synthèse à partir des bromures.

Des essais complémentaires ont conduit à la synthèse des heptabromoaluminates alcalins MAl_2Br_7 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K). Des études radiocristallographiques, thermiques et Raman ont permis leurs caractérisations.

Quelques propriétés chimiques des tétrabromoaluminates ont été abordées. La réaction des bromures alcalins sur NOAlBr_4 met en évidence la présence de l'ion NO^+ et permet de relier le sel de nitrosyle aux composés alcalins. La substitution des bromes de l'ion AlBr_4^- conduit aux tétrachloroaluminates par action de chlorurants pour tous les alcalins et aux sulfates mixtes par action de l'acide sulfurique pour les sels de sodium et potassium. L'existence du sulfate mixte de lithium et d'aluminium est à envisager très sérieusement.

L'hydrolyse ménagée des tétrabromoaluminates alcalins se fait selon deux mécanismes concurrents dans la dépendance de la température. L'un à température ambiante, conduit à la formation de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'autre, aux températures plus élevées, à l'élimination du brome sous forme de HBr avec formation de $\text{AlO}(\text{OH})$. Aux températures intermédiaires les deux mécanismes sont concurrentiels.

Deuxième Partie

**SOLVATATION DU BROMURE D'ALUMINIUM
ET DES TETRABROMOALUMINATES ALCALINS
PAR LE BROMURE D'ETHYLE ET L'ACETONITRILE**

L'étude de la solvataion des tétrabromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ ($M = Li, Na$ et K) par l'acétonitrile a été entreprise pour deux raisons principales: tenter d'expliquer le fait que l'on n'obtienne pas MAl_2Br_7 dans CH_3CN et préciser les mécanismes réactionnels lors de l'élimination du solvant CH_3CN dans le but d'isoler $MAlBr_4$. L'étude a porté sur le bromure d'aluminium et les tétrabromoaluminates alcalins en solution dans le bromure d'éthyle et l'acétonitrile.

II - 1 - SOLVANT BROMURE D'ETHYLE

Korshok et Lebedev (52) sont les premiers auteurs qui suggèrent la formation de solvates $AlBr_3, nEtBr$ lors d'une étude de spectrométrie d'absorption. Par la suite, la preuve de l'existence du complexe $AlBr_3, C_2H_5Br$ en solution dans le bromure d'éthyle a été obtenue par des mesures de constante diélectrique (53), par l'étude de la cinétique de l'alkylation de composés aromatiques par le bromure d'éthyle en présence de $AlBr_3$ (54), par des études d'équilibre de phase (55 - 56 et 57) et par spectrométrie Raman (22). Tous ces travaux, effectués le plus souvent à des températures inférieures à $0^\circ C$, mentionnent l'existence de solvate entre $AlBr_3$ et C_2H_5Br mais en aucun cas entre $MAlBr_4$ ou MAl_2Br_7 et C_2H_5Br . Le solvate $AlBr_3, C_2H_5Br$ n'a jamais été isolé.

Pour notre part, nous n'avons jamais pu, même s'il existe en solution à des températures inférieures à $0^\circ C$, isoler un tel composé dans nos conditions de travail c'est à dire à $25^\circ C$. L'élimination du solvant bromure d'éthyle aboutit toujours à $AlBr_3$ ou $MAlBr_4$ non solvaté; et ceci même lorsque le solvant est éliminé très lentement sous courant d'azote sec et à température ambiante.

En ce qui concerne MAl_2Br_7 , rappelons les observations faites précédemment à propos de leur préparation dans le bromure d'éthyle: l'élimination des dernières gouttes de solvant entraîne une déflagration brutale avec projections et donne naissance à une pâte noirâtre. Ce phénomène peut s'expliquer en émettant

l'hypothèse du passage par un solvate $\text{MAl}_2\text{Br}_7 \cdot x\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ qui se dégrade lorsque la quantité de solvant devient insuffisante, la coloration noire pourrait être attribuée à la présence de carbone obtenu lors de la déflagration et provenant de la décomposition partielle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Notons encore que ces observations forment un argument supplémentaire en faveur de la formation de MAl_2Br_7 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ et non d'un mélange $\text{AlBr}_3 - \text{MAlBr}_4$ car ni AlBr_3 ni MAlBr_4 n'ont un comportement semblable à celui de MAl_2Br_7 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

II - 2 - SOLVANT ACÉTONITRILE

A ce stade du travail, la seule preuve de l'existence des tétrabromoaluminates alcalins dans l'acétonitrile est tirée de l'étude conductimétrique: on observe sur les courbes {conductance = $f(\text{MBr}/\text{AlBr}_3)$ } une brisure pour $\text{MBr}/\text{AlBr}_3 = 1$ attribuable à la formation de MAlBr_4 . Parmi les études relativement anciennes et citées au début de ce mémoire, concernant le système $\text{MBr} - \text{AlBr}_3$ solvant, peu d'entre elles utilisent l'acétonitrile comme solvant et aucune n'a permis d'isoler MAlBr_4 . Aussi nous mentionnerons plus particulièrement un travail récent de Gorenbein et Shapiro (58) qui, par des mesures de densité et de viscosité, expliquent la présence d'un minimum pour le rapport $\text{AlBr}_3/\text{LiBr} = 1$, par l'existence de LiAlBr_4 dans l'acétonitrile.

Si l'existence de MAlBr_4 dans CH_3CN est très probable, aucun travail ne signale celle de leurs solvates avec l'acétonitrile. Bien que cela ne concerne pas directement MAlBr_4 signalons que Reedjik, Vervelde et Groeneveld ont obtenu, parmi un nombre très important de composés solvatés par l'acétonitrile, pour les composés bromés de l'aluminium le seul solvate $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{AlBr}_4)_2$ (59) et en ce qui concerne les dérivés chlorés de l'aluminium les solvates $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{M}'\text{Cl}_4$ avec $\text{M}' = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ et Tl (60).

Les travaux relatifs au système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ sont peu nombreux. Cependant les solvates $\text{AlBr}_3, x\text{CH}_3\text{CN}$ ont été isolés pour $x = 2$ (61 et 62) et $x = 1$ et 1,5 (62). L'identité du solvate existant en solution n'est pas déterminé. Nous séparerons par la suite les deux systèmes $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{MAlBr}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$.

A - Système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$

1 - Synthèse de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$

La dissolution du bromure d'aluminium est très exothermique. Il ne semble pas a priori y avoir de dégradation car la solution reste incolore. Deux méthodes de préparation ont été utilisées. La première méthode consiste à introduire le plus rapidement possible quelques grammes de bromure d'aluminium dans 50 cc d'acétonitrile. Cette opération s'effectue en boîte sèche. Après quelques minutes d'agitation de la solution, l'excès d'acétonitrile est éliminé par distillation sous pression réduite à température ambiante. On récupère alors un résidu blanc dont l'analyse donne les rapports $\text{Br}/\text{Al}/\text{N} = 3/1/2$ (tableau XVII - ligne 1 et 2) et qui correspond à la formulation $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$. L'acétonitrile contenu dans les solvates est dosé par la méthode préconisée par Rose et Zuliotto (63).

Masse hydrolysée (mg)	Br. 10^3	Al. 10^3	N. 10^3	Br Al	N Al	Bilan * Pondéral (mg)
520,6	4,53	1,50	2,97	3,02	1,98	524,6
753,6	6,56	2,18	4,31	3,01	1,98	760,4
752	6,60	2,18	4,30	3,03	1,97	763,2
598,6	5,10	1,70	3,41	3,00	2,01	593,7

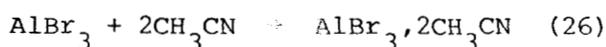
Tableau XVII - Analyse de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$

* Le bilan pondéral est déterminé avec N sous forme de CH_3CN

Pour la deuxième méthode, on prépare en atmosphère anhydre et à température

ambiante, une solution proche de la saturation de bromure d'aluminium dans l'acétonitrile. Le refroidissement à -40°C entraîne la précipitation d'un solide que la filtration à l'abri de l'humidité et à cette température permet d'isoler de la solution mère. L'analyse (tableau XVII - lignes 3 et 4) du produit correspond à ce que nous attendions c'est à dire $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$.

La réaction de formation s'écrit dans les deux cas :



2 - Caractérisations de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$

$\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$ obtenu par ces différents procédés est généralement bien cristallisé, aussi nous avons pu obtenir son spectre de diffraction X. Les valeurs (d et I) sont reportées au tableau (XVIII).

$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
9,65 (5)	tf	4,79	tf	3,21	tf	2,31	tf
8,62	tf	4,58	f	3,08	m	2,22	f
6,80	f	4,33	tf	3,06(5)	tf	2,09	tf
6,00	TF	4,00	f	2,95	m	2,01	tf
5,71	m	3,70	m	2,88	m	1,98	tf
5,58	F	3,49	tf	2,54	m	1,65	f
5,45	m	3,39	TF	2,46	tf	1,60	tf
5,21	f	3,28	TF	2,36	f		

Tableau XVIII - Spectre de diffraction X de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$

Parallèlement nous avons étudié son comportement thermique. En régime dynamique de chauffe de $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$, le thermogramme (figure XXI) montre qu'il est stable jusqu'à 60°C (point A) où s'amorce une perte de masse correspondant au départ de 0,5 millimole de CH_3CN par millimole de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$ initial. La phase gaz caractérisée par spectrométrie infrarouge est bien constituée de CH_3CN , et

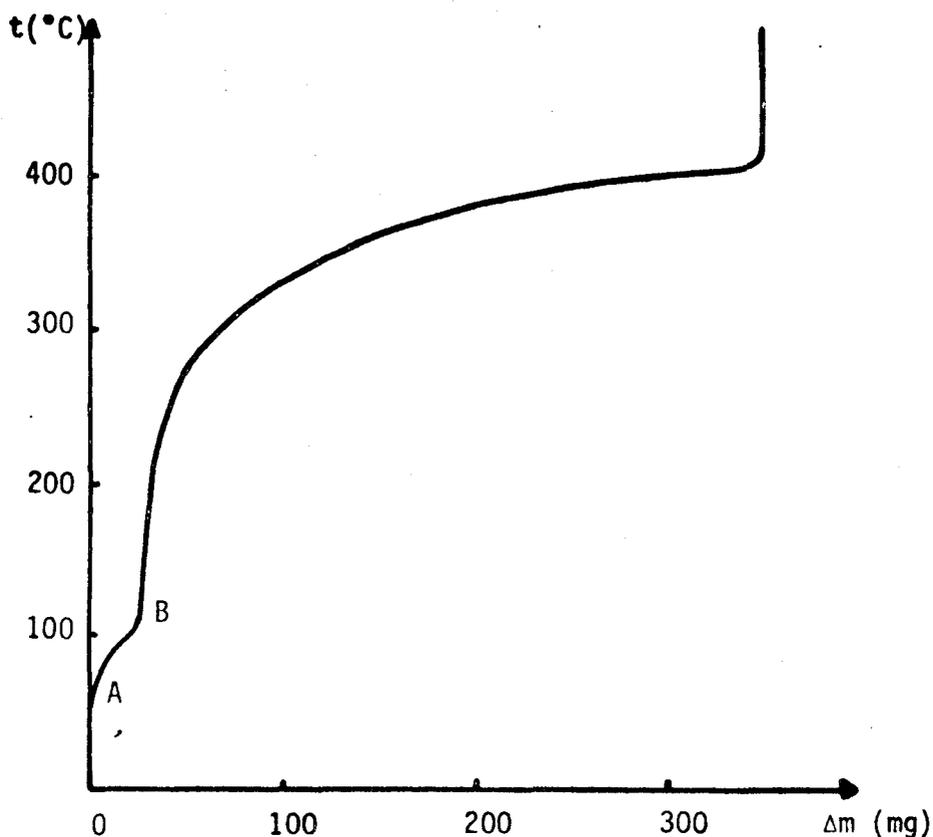


Figure XXI - Thermogramme de $AlBr_3, 2CH_3CN$

l'analyse du résidu solide (B) donne les rapports $Br/Al/N = 3/1/1,5$ (tableau XIX). Aux températures supérieures à $100^\circ C$, on observe une deuxième perte de masse correspondant à l'élimination totale de $AlBr_3, 1,5CH_3CN$. Il est intéressant de savoir si cette élimination s'effectue sans étape intermédiaire ou avec formation de produits de décomposition tels que les solvates inférieurs comme $AlBr_3, CH_3CN$ signalé (62). Pour cela nous avons récupéré cette phase. L'analyse et le cliché

masse hydrolysée (mg)	$Br \times 10^3$	$Al \times 10^3$	$N \times 10^3$	$\frac{Br}{Al}$	$\frac{N}{Al}$	Bilan pondéral (mg) *
648,4	5,91	1,97	2,90	3,00	1,47	644,9
558,9	5,13	1,70	2,50	3,02	1,47	558,8

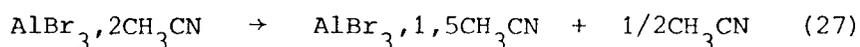
Tableau XIX - Analyse de $AlBr_3, 1,5CH_3CN$
 * Le bilan pondéral est calculé avec N sous forme de CH_3CN

de diffraction X montrent qu'il s'agit exclusivement de $\text{AlBr}_3,1,5\text{CH}_3\text{CN}$. Donc dans nos conditions de travail aucun argument n'apparaît en faveur de l'existence éventuelle de solvates inférieurs.

d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
6,32	f	3,95	tf	3,24	F	2,65	tf
5,71	f	3,70	m	3,00	m	2,38	tf
4,99	tf	3,52	F	2,93	f	2,16	tf
4,67	tf	3,38	TF	2,71	tf	1,82	f
4,28	tf						

Tableau XX - Spectre de diffraction X de $\text{AlBr}_3,1,5\text{CH}_3\text{CN}$

Le cliché de diffraction X (tableau XX) du produit obtenu en B est différent de celui de $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$ et confirme l'identité propre du solvate $\text{AlBr}_3,1,5\text{CH}_3\text{CN}$ obtenu par dégradation directe du précédent.



3 - Identification du solvate en solution

Jusqu'à présent les solvates $\text{AlBr}_3,1,5\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$ ont été obtenus à l'état solide. Il était intéressant de savoir s'ils existent en solution dans l'acétonitrile. Aucun travail ne traite de ce sujet. Cependant on pouvait se référer au cas du système $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ nettement plus étudié : certains auteurs (64 et 65) optent pour $\text{AlCl}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$ et d'autres (66) pour $\text{AlCl}_3,1,5\text{CH}_3\text{CN}$.

Nous avons donc tenté de mettre en évidence la formation de l'un ou de l'autre des 2 complexes $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{AlBr}_3,1,5\text{CH}_3\text{CN}$ en milieu solvant. Pour cela nous avons eu recours une fois de plus à la conductimétrie, méthode utilisée par Gorenbein et Beznis (67) pour mettre en évidence l'existence de $\text{AlCl}_3,\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{Al}_2\text{Cl}_6,\text{CH}_3\text{CN}$ dans le tétrahydrofurane.

Pour que la réaction entre AlBr_3 et CH_3CN puisse avoir lieu il fallait utiliser un solvant dont les complexes susceptibles de se former avec AlBr_3 en solution soient moins stables que ceux formés avec CH_3CN . De plus ce solvant devrait être miscible à CH_3CN . Le bromure d'éthyle s'est avéré être le plus intéressant.

La solution de AlBr_3 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ est placée dans la cellule de mesure et celle de CH_3CN dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ introduite progressivement. La variation de la conductance en fonction du rapport $t = (\text{CH}_3\text{CN})/(\text{AlBr}_3)$ (figure XXII) correspondent à une solution contenant 0,045 mole/l de AlBr_3 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Seule la formation de $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$ est rendue visible par la brisure correspondant au rapport molaire 2, celle d'autres solvates étant exclue, qu'ils soient plus riches ou plus pauvres en CH_3CN ou qu'il s'agisse de solvates mixtes du type $\text{AlBr}_3, m\text{CH}_3\text{CN}, n\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Lorsqu'on bloque la réaction au rapport $t = 2$, à la rupture de pente de la courbe, il est possible de récupérer $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$ par évaporation du solvant et de le caractériser par analyse et par spectrométrie de diffraction X.

De ces observations, on peut retirer deux enseignements. D'une part la confirmation de la présence de $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$ en solution, l'obtention de ce solvate à l'état solide après évaporation du solvant laissant supposer que celui-ci existe en solution. D'autre part si l'interaction entre AlBr_3 et CH_3CN dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ est considérée comme une réaction de donneurs d'électrons entre un acide aprotique (qui ne cède ni ne capte de protons) et une base, alors la stabilité du complexe $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$ dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ peut être expliquée par le caractère basique plus prononcé de CH_3CN par rapport à $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

B - Système $\text{MAlBr}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$ (M = Li, Na et K)

I - Réaction de MBr (M = Li, Na et K) avec AlBr_3 dans l'acétonitrile

Lorsque l'on tente de synthétiser dans l'acétonitrile les tétrabromoaluminates alcalins dont l'étude conductimétrique a montré l'existence, les résultats n'ont pas été ceux espérés : dans aucun des cas nous n'avons obtenu MAlBr_4 à

l'état solide. Cependant des observations expérimentales laissent supposer un comportement particulier.

1 - Résultats expérimentaux

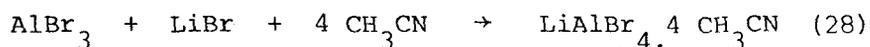
Dans la suite du travail, nous séparerons le cas de Na et K d'une part, et de Li d'autre part en raison de leur comportement différent.

a - Cas de Na et K

Pour la réaction de MBr (M = Na et K) avec AlBr_3 dans l'acétonitrile, lorsque tout le bromure alcalin est solubilisé et que la solution est limpide pour le rapport $\text{MBr}/\text{AlBr}_3 = 1$, le solvant est éliminé sous pression réduite. On observe la précipitation progressive d'un solide. Si on arrête l'élimination du solvant avant que la totalité ne soit évaporée et que l'on sépare par filtration ce solide l'analyse et le cliché de diffraction X montre qu'il s'agit de MBr. Si on effectue l'élimination totale du solvant, le résidu obtenu contient de l'acétonitrile et l'analyse donne des rapports inter éléments $\text{Br}/\text{Al}/\text{M}/\text{CH}_3\text{CN} = 4/1/1/2$. Le cliché de diffraction X du produit montre les raies de MBr et de $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ qui n'apparaît qu'à ce stade de l'évaporation.

b - Cas de Li

Comme pour M = Na et K, le bromure de lithium est totalement solubilisé pour le rapport $r = \text{AlBr}_3/\text{LiBr} = 1$. Durant l'élimination de l'acétonitrile, contrairement au cas précédent, la précipitation du produit dissous dans CH_3CN n'intervient que lorsqu'il reste très peu de solvant. L'analyse du résidu donne les rapports $\text{Br}/\text{Al}/\text{Li}/\text{CH}_3\text{CN} = 4/1/1/4$. Le spectre de diffraction X du composé obtenu ne contient plus les raies de LiBr ni celles de $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ou de LiAlBr_4 . Le schéma qui rend compte de ces observations peut s'écrire :



Le fait que MBr (M = Li, Na et K) se soit solubilisé lors de la réaction avec AlBr_3 dans CH_3CN peut s'expliquer facilement dans le cas M = Li par la for-

mation du complexe $\text{LiAlBr}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$. Pour $M = \text{K}$ et Na , nous pouvons appliquer à priori le même raisonnement sans pouvoir écarter la solubilité de MBr dans CH_3CN avec, le cas échéant, formation de solvates $\text{MBr} \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$. Nous avons dans un premier temps déterminé la solubilité des bromures alcalins dans l'acétonitrile et dans un deuxième temps tenté d'isoler de tels solvates dont l'existence n'est pas mentionnée dans la bibliographie.

2 - Solubilité de MBr dans CH_3CN

Pour déterminer la solubilité de chacun des sels, le bromure alcalin est introduit dans un volume connu d'acétonitrile à 25°C jusqu'à saturation. On récupère la phase soluble par filtration à l'abri de l'humidité et après élimination sous pression réduite du solvant, MBr qui s'est solubilisé est pesé. Notons que la masse de LiBr est déterminée après élimination des molécules de CH_3CN qui le solvatent (Cf. solvate $\text{LiBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$). Nos résultats sont rassemblés dans le tableau (XXI) en regard de ceux de Povlapoulos et Strehlon (68).

Sels	(a)	(b)
LiBr	0,8	0,78(9)
NaBr	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,(0) \cdot 10^{-3}$
KBr	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,(6) \cdot 10^{-3}$

Tableau XXI - Solubilité (mole/l) de MBr ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) dans l'acétonitrile à 25°C - (a) nos résultats ; (b) Povlapoulos - Trehlon (68).

Les différentes valeurs sont en bon accord: le bromure de lithium est environ 250 fois plus soluble que le bromure de sodium et 500 fois plus que le bromure de potassium, ce qui correspond bien à ce que nous avons observé lors des essais de synthèse.

3 - Solvates bromure alcalin-acétonitrile

Après élimination du solvant d'une solution de bromure alcalin MBr (M = Li, Na et K) dans l'acétonitrile, on récupère le bromure alcalin non solvaté dans le cas des sels de sodium et de potassium comme l'indiquent les dosages et les clichés de diffraction X, et dans le cas du bromure de lithium, on obtient un composé blanc pulvérulent dont l'analyse donne les rapports inter éléments $\text{Br/Li/CH}_3\text{CN} = 1/1/2$ et dont le cliché de diffraction X est nettement différent de celui de LiBr. Ces résultats sont donc compatibles avec la réaction :



$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
6,78	m	3,615	F	2,51	f	1,96	tf
6,32	m	3,455	f	2,38	m	1,89	f
5,94	m	3,36	tf	2,31	m	1,85	f
5,40	f	3,25	TF	2,25	m	1,815	f
5,12	tf	3,195	f	2,23	m	1,79	f
4,98	m	3,12	f	2,175	tf	1,75	tf
4,82	tf	2,98	f	2,13	tf	1,72	tf
4,33	F	2,92	m	2,095	tf	1,695	tf
4,00	m	2,835	TF	2,07	tf	1,67	tf
3,80	f	2,68	f	2,02	f	1,645	f
3,72	f	2,58	f	1,98	f	1,625	f

Tableau XXII - Clichés X observés pour $\text{LiBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

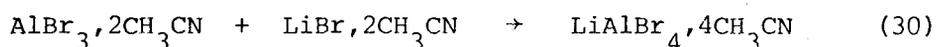
Le tableau (XXII) donne les valeurs des distances interréticulaires (\bar{d}) et les intensités (I) de ce composé $\text{LiBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. En régime dynamique de chauffe de 150°C/h, le bromure de lithium solvaté $\text{LiBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ est stable jusqu'à 40°C. A cette température, il se décompose en perdant 2 molécules de CH_3CN par molécule

de $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}$. Le schéma de décomposition est donc l'inverse de celui de formation.

L'existence du solvate $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}$ à l'état dissous, explique la plus grande solubilité de LiBr dans CH_3CN .

4 - Discussion

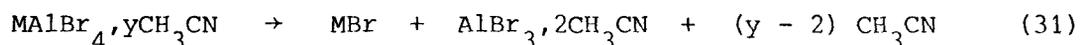
Nous pouvons maintenant écrire de façon plus complète le schéma de formation de $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$. L'équation (28) devient :



L'existence du complexe $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}$ tant à l'état dissous qu'à l'état solide doit avoir une influence favorable sur l'obtention de $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$.

La dissolution de MBr pour $\text{M} = \text{Na}$ et K ne peut s'expliquer par leur solubilité dans l'acétonitrile car, lors de la synthèse en réacteur, les concentrations des solutions utilisées sont de l'ordre de 10^{-2} mole/l soit environ 3 à 5 fois plus importante que celles des solutions saturées en MBr .

Les courbes conductimétriques montrent la formation d'un composé pour $\text{MBr}/\text{AlBr}_3 = 1$ qui correspond à MAlBr_4 et pourtant après élimination de CH_3CN , les tétrabromoaluminates de Na et K ou les solvates ne peuvent être isolés. On peut expliquer ces faits par la formation de solvates en solution, de formule générale $\text{MAlBr}_4, y\text{CH}_3\text{CN}$, qui se dégradent, lors de l'élimination du solvant, suivant l'équilibre :



avec $\text{M} = \text{Na}$ et K .

Ceci est à rapprocher des résultats de Schmitz - Dumont et Ross (69) à propos de l'hexathiocyanatoaluminate de potassium et ceux de Reedijk et Groeneveld (59) pour le mélange $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$ qui observent un comportement analogue sans toutefois l'expliquer.

Le fait que l'on ne puisse pas obtenir les solvates $MAlBr_4, 4CH_3CN$ à l'état solide pour $M = Na$ et K alors que cela est possible pour $M = Li$ doit être lié à la grosseur du cation, la stabilité étant d'autant plus grande que le cation est plus petit.

II - Caractérisations de $LiAlBr_4, 4CH_3CN$

1 - Etude radiocristallographique

Une première confirmation de l'existence de $LiAlBr_4, 4CH_3CN$ est obtenue avec l'étude radiocristallographique. Ce composé nouveau est bien cristallisé et les clichés de poudre sont parfaitement reproductibles. Les dépouillements (d et I) sont réalisés au microdensitomètre (tableau XXIII). La présence de $LiBr, LiBr, 2CH_3CN, AlBr_3, AlBr_3$ solvaté ou de $LiAlBr_4$ n'y est pas décelable, ce qui exclut en particulier l'hypothèse d'un mélange $LiBr, 2CH_3CN - AlBr_3, 2CH_3CN$

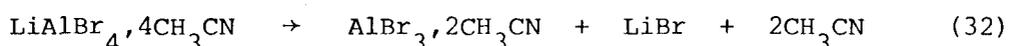
$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I
8,54	m	4,18	f	3,155	TF	2,65	tf
8,035	m	4,035	f	3,02	f	2,58	tf
7,525	F	3,735	f	2,96	f	2,50	tf
5,805	m	3,63	F	2,90	f	2,245	tf
5,50	f	3,525	m	2,81	f	1,95	tf
5,29	m	3,385	F	2,72	f	1,79	tf
5,06	tf	3,295	m				

Tableau XXIII - Clichés de diffraction X de $LiAlBr_4, 4CH_3CN$

2 - Comportement thermique

Le thermogramme a été observé en régime dynamique de chauffe de $150^\circ/h$ entre la température ambiante et $1000^\circ C$. En l'absence d'humidité, le tétrabromoaluminate de lithium solvaté $LiAlBr_4, 4CH_3CN$ est stable jusqu'aux alentours de $55^\circ C$. On observe à cette température une perte de masse correspondant à 2 molé-

cules de CH_3CN par molécule de $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ initial. L'analyse et les clichés de diffraction X à l'issue de cette perte montrent que le résidu obtenu à ce stade est un mélange $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$ et LiBr . Bien que le bromure de lithium distille à une température assez élevée, le comportement thermique ultérieur n'est pas exclusivement celui de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$. En effet, la présence de LiBr est cause de réactions parasites dans la décomposition de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$. Le thermogramme est complexe et on observe en particulier la formation de LiAlBr_4 identifié par diffraction X. Ce mélange $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{LiBr}$ se décompose de la même façon qu'un mélange synthétique effectué dans des proportions équimoléculaires de $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$ et LiBr . Le schéma de la décomposition primaire de $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ s'écrit donc :



Nous n'avons pas cherché à expliciter le schéma de décomposition du mélange $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{LiBr}$, celui-ci n'est apparemment pas simple et ne présente pas d'intérêt pour la suite de ce travail.

C - Réactions de MBr et MAlBr_4 avec CH_3CN dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

L'étude de la réaction de CH_3CN avec MAlBr_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ a été entreprise pour deux raisons : d'une part, afin de vérifier l'existence des solvates $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{MAlBr}_4, y\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Na}$ et K) et d'autre part, en vue de déterminer la valeur de y dans la formule précédente. Quant à l'étude des réactions de MBr ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) et de AlBr_3 et avec CH_3CN dans le bromure d'éthyle, elles se sont avérées nécessaires pour la compréhension des mécanismes de formation de $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{MAlBr}_4, y\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Na}$ et K) dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Pour que les réactions soient possibles, il faut que les complexes formés avec CH_3CN soient plus stables que ceux susceptibles de se former avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ en solution donc que l'acétonitrile ait un caractère basique plus prononcé. Ceci était prévisible, ainsi que nous l'avons observé pour le bromure d'aluminium.

1 - Système MBr - CH₃CN dans C₂H₅Br :

Les bromures alcalins MBr (M = Li, Na et K) sont pratiquement insolubles dans le bromure d'éthyle. On ajoute des volumes connus d'une solution d'acétonitrile à une suspension de MBr dans C₂H₅Br. La courbe de conductance en fonction du rapport $t = \text{CH}_3\text{CN}/\text{LiBr}$ pour une concentration en LiBr de 0,025 mole/l présente une rupture de pente pour le rapport $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiBr} = 2$ (figure XXII), ce qui correspond à la formation de $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Avec M = Na et K, les variations de conductance sont assez peu différentes de celles correspondant à l'addition de l'acétonitrile dans le bromure d'éthyle seul. De plus, les valeurs de conductances sont très faibles, de l'ordre de 10^{-8} S. Cependant dans les deux cas, les courbes correspondantes (non reportées) présentent pour le rapport $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MBr} = 2$ une rupture de pente peu visible qui, pour cette raison, ne sera pas prise en considération.

Lorsque la réaction entre MBr et CH₃CN dans C₂H₅Br est bloquée au rapport $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MBr} = 2$, on récupère dans le cas de M = Na et K le bromure alcalin non solvaté et pour le sel de lithium un mélange $\text{LiBr} + \text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}$ caractérisés chacun par dosage et spectres de diffraction X. Le rapport $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiBr}$ dans le mélange varie selon les essais mais dans tous les cas $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}$ prédomine très nettement.

Bien qu'un léger doute puisse subsister, il ne semble pas au vu des observations, que les bromures de sodium et de potassium soient solvatés par l'acétonitrile. Aussi pour l'écriture des réactions nous considérons qu'ils ne le sont pas.

Dans le cas du bromure de lithium, cette étude confirme l'existence de $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}$, bien que lors de l'élimination du solvant une faible partie se dégrade pour donner LiBr. Notons enfin que la réaction de CH₃CN avec LiBr dans C₂H₅Br est très lente.

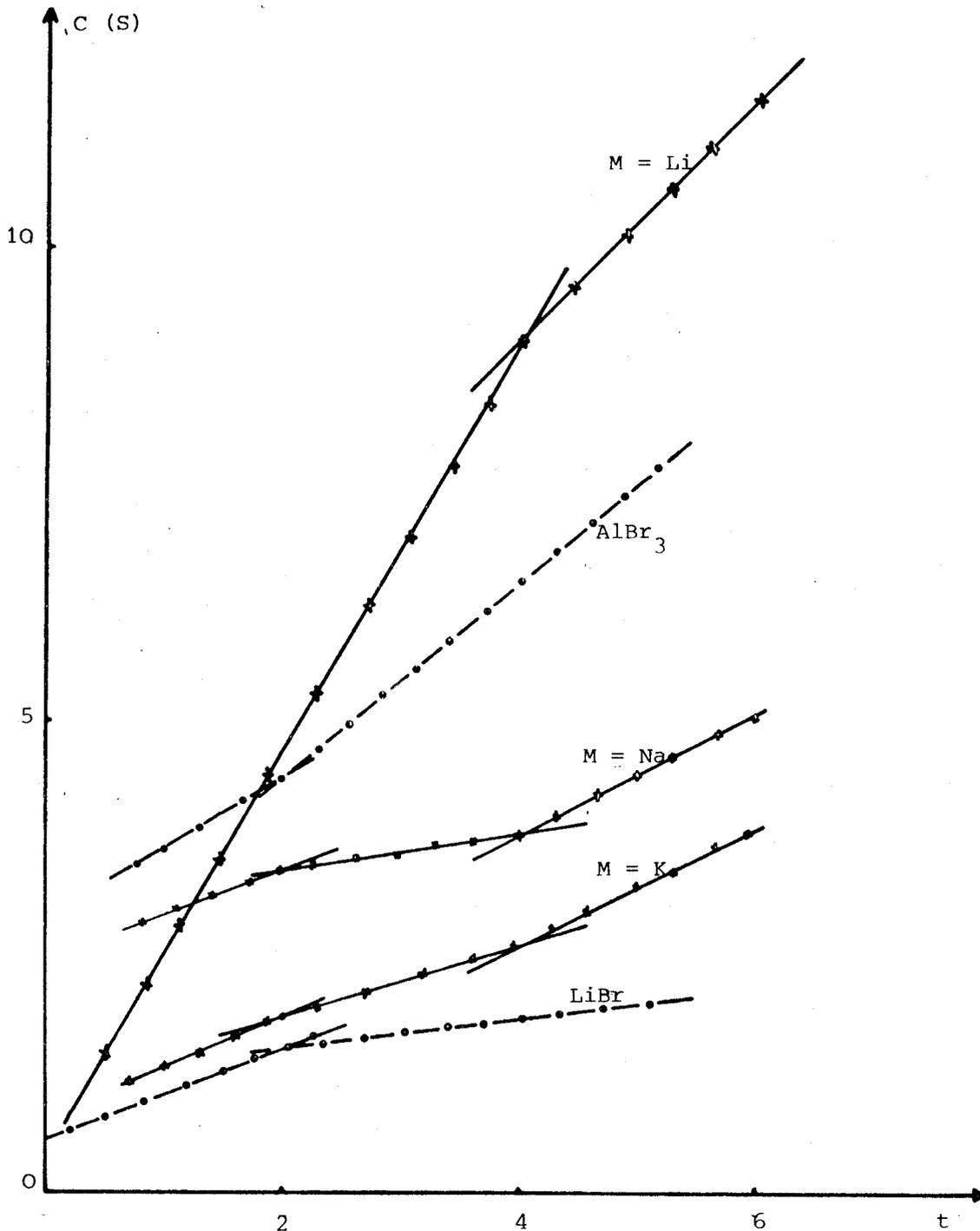


Figure XXII - Etude conductimétrique des systèmes $MAlBr_4 - CH_3CN$,
 $AlBr_3 - CH_3CN$ et $LiBr - CH_3CN$ dans le bromure d'éthyle à 25°C
 Lire $C \times 10^{-4}$ pour $LiAlBr_4$, $C \times 10^{-5}$ pour $AlBr_3$ et $MAlBr_4$
 ($M = Na$ et K) et $C \times 10^{-7}$ pour $LiBr$
 $t = CH_3CN/LiBr$ ou $CH_3CN/AlBr_3$ ou $CH_3CN/MAlBr_4$

2 - Système $MAlBr_4 - CH_3CN$ dans C_2H_5Br

a - étude conductimétrique

Aux tétrabromoaluminates alcalins placés en solution dans le bromure d'éthyle,



on ajoute des volumes connus d'acétonitrile. Les courbes conductimétriques (figure XXII) $\text{conductance} = f(t = \text{CH}_3\text{CN}/\text{MAlBr}_4)$ ont été tracées pour des concentrations initiales en sel respectivement égales à 0,024 mole/l en LiAlBr_4 , 0,035 mole/l en NaAlBr_4 et 0,054 mole/l en KAlBr_4 .

Dans le cas des sels de sodium et de potassium, elles présentent deux brisures nettes, la première située à $t = 2$ et la seconde à $t = 4$. Par contre, pour $M = \text{Li}$, on n'observe qu'une seule cassure pour $t = 4$. Il semble donc que dans le cas du lithium le passage de LiAlBr_4 à $\text{LiAlBr}_4,4\text{CH}_3\text{CN}$ se fasse sans intermédiaire. Il est à noter que les valeurs de conductances pour le sel de lithium sont environ 20 fois plus élevées que pour les deux autres.

b - identification des composés intermédiaires

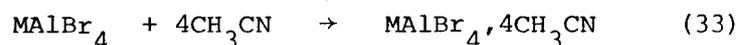
- Cas de Na et K : pour les tétrabromoaluminates de sodium et de potassium, après élimination du solvant, nous obtenons pour $t = 2$ et 4 le même mélange $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN} + \text{MBr}$ ($M = \text{Na}$ et K).

- Cas de Li : dans le cas du tétrabromoaluminate de lithium, pour le rapport $t = 4$, le produit identifié par dosage et diffraction X correspond exactement au composé $\text{LiAlBr}_4,4\text{CH}_3\text{CN}$ obtenu par action de LiBr et AlBr_3 dans l'acétonitrile. Lorsqu'on introduit en une seule fois la quantité nécessaire d'acétonitrile pour atteindre le rapport $t = 4$, un précipité apparaît. Si on sépare immédiatement la phase insoluble, celle-ci est composée de LiBr exclusivement alors que la phase soluble contient $\text{AlBr}_3,2\text{CH}_3\text{CN}$. Par contre si ces deux phases sont laissées en contact pendant environ une heure, le précipité se solubilise et après élimination du solvant on obtient exclusivement $\text{LiAlBr}_4,4\text{CH}_3\text{CN}$.

3 - Processus réactionnel

A l'aide des résultats précédents, le processus réactionnel des tétrabromoaluminates alcalins MAlBr_4 ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) avec l'acétonitrile dans le bromure d'éthyle peut être déterminé.

Dans tous les cas, la brisure conductimétrique pour $t = 4$ montre la formation du solvate $MAlBr_4, 4CH_3CN$ ($M = Li, Na$ et K) selon le schéma :

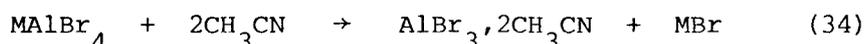


Il s'agit d'une formulation globale, les espèces présentes en solution pouvant être ionisées.

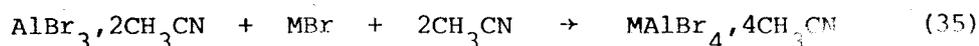
Dans le cas du lithium, on isole effectivement ce solvate. Pour $M = Na$ et K , bien que nous n'isolons pas de composé semblable, celui-ci semble exister en solution et se dégrader lors de l'élimination du solvant utilisé, acétonitrile ou bromure d'éthyle. Les essais avec ce dernier ont permis d'évaluer la valeur de y dans $MAlBr_4, yCH_3CN$ obtenu en solution, elle est égale à 4.

L'obtention à l'état dissous de $KAlBr_4, 4CH_3CN$ et de $NaAlBr_4, 4CH_3CN$ est particulièrement intéressante, car elle montre l'existence du solvate analogue à celui obtenu pour le lithium.

Dans le cas du sodium et du potassium, l'obtention du mélange $AlBr_3, 2CH_3CN + MBr$ et la brisure sur la courbe conductimétrique montre que la totalité de $MAlBr_4$ réagit avec CH_3CN pour donner $AlBr_3, 2CH_3CN$ qui, dans une seconde étape, réagit pour donner $MAlBr_4, 4CH_3CN$. On peut donc écrire les mécanismes suivant les schémas :



puis on a :



Ces processus se retrouvent cependant avec $M = Li$ comme l'indique l'apparition temporaire de $AlBr_3, 2CH_3CN$ et $LiBr$, même si la courbe conductimétrique pour $M = Li$ ne présente pas de brisure pour $t = 2$. Ceci s'explique par le fait que pour chaque volume de CH_3CN ajouté, on attend que la valeur de conductance se soit stabilisée donc en fin de compte, que la réaction (35) soit terminée.

Dans le mécanisme, nous préférons écrire LiBr à l'état non solvaté dans le bromure d'éthyle, car l'apparition de $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CN}$ est plus lente que la réaction (35) qui suit.

En fait, la principale différence entre les deux cas est la suivante : pour $M = \text{Li}$, les réactions (34) et (35) apparaissent comme des étapes intermédiaires rapides tandis que pour $M = \text{Na}$ et K , la totalité de MAlBr_4 réagit avec CH_3CN selon le schéma (34), puis dans une seconde étape le mélange $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{MBr}$ donne par réaction avec CH_3CN le composé $\text{MAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ selon la réaction lente (35).

II - 3 - CONCLUSION

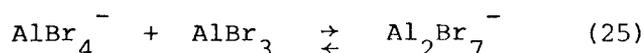
L'utilisation du bromure d'éthyle comme solvant, ne permet pas dans nos conditions de travail, de mettre en évidence l'existence de composés solvatés que ce soit avec le bromure d'aluminium ou avec les tétrabromoaluminates alcalins alors qu'avec MAl_2Br_7 on doit envisager la formation de solvates. Par contre avec l'acétonitrile les résultats sont nettement différents. Le composé $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$ a été isolé et sa décomposition thermique conduit à un solvate inférieur $\text{AlBr}_3, 1,5\text{CH}_3\text{CN}$. Les tétrabromoaluminates alcalins solvatés $\text{MAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ et K) sont préparés dans l'acétonitrile par action directe du bromure d'aluminium sur les bromures alcalins correspondants. Le seul sel de lithium a pu être isolé à l'état solide, alors que ceux de Na et K se décomposent durant l'élimination du solvant pour donner le mélange $\text{MBr} + \text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$. Le composé $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ est hygroscopique et cristallisé. Le dépouillement du diffractogramme X montre qu'il s'agit d'un composé nouveau. La première étape de la thermolyse conduit au mélange $\text{LiBr} + \text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Il ne semble pas que l'on puisse synthétiser les tétrabromoaluminates alcalins MAlBr_4 non solvatés en utilisant CH_3CN comme solvant.

Le bromure de lithium est solvaté par l'acétonitrile, tant à l'état solide qu'à l'état dissous ; l'existence de solvate est un facteur favorable pour la formation du solvate stable $\text{LiAlBr}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$. Les bromures de sodium et de potassium ne sont pas solvatés. $\text{LiBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ apparaît comme un composé nouveau caractérisé par son diffractogramme X et qui se décompose en libérant les deux molécules d'acétonitrile.

L'action de MBr et de AlBr_3 avec CH_3CN dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ conduit respectivement à la formation de $\text{LiBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. L'existence de $\text{MAlBr}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ est confirmée par action de MAlBr_4 avec CH_3CN dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Les mécanismes de formation de ces solvates dans le bromure d'éthyle ont été étudiés.

Dans la première partie de ce travail, nous avons considéré l'équation (25)



comme une voie d'accès aux heptabromoaluminates alcalins. Les résultats précédents permettent à présent d'expliquer leur formation dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ alors qu'ils n'existent pas dans CH_3CN . En effet, les composés étudiés donnent dans CH_3CN des solvates qui sont, de toutes évidence, plus stables que ceux dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ quand ils existent. Cela explique que dans le cas de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, MAlBr_4 n'étant pas solvaté, l'équilibre (25) peut se déplacer aisément pour donner MAl_2Br_7 . Au contraire pour le solvant CH_3CN , l'existence des solvates stables $\text{MAlBr}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ interdit le déplacement de l'équilibre dans le même sens.

Troisième Partie

**ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DE LA COMPLEXATION
DU BROMURE D'ALUMINIUM PAR L'ACETONITRILE**

L'orientation des synthèses faisant intervenir le bromure d'aluminium implique une bonne connaissance des espèces présentes en solution.

C'est la raison pour laquelle nous avons tenté de préciser la nature des équilibres et les interactions soluté-solvant qui existent pour le système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$. La formation du solvate stable $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ explique la solubilité particulièrement élevée du bromure d'aluminium dans l'acétonitrile.

Les travaux relatifs à ce système sont assez peu nombreux. Cependant, diverses informations le concernant sont données dans la bibliographie. Akitt et Duncan (70) par R.M.N signalent l'existence des trois cations $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$, $\text{AlBr}(\text{CH}_3\text{CN})_5^{2+}$ et $\text{AlBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ avec une prédominance des deux derniers ions dans les solutions de bromure d'aluminium dans l'acétonitrile à des concentrations de l'ordre de 0,5 M. Une étude par spectrométrie de vibration a été effectuée par Dalibart et Coll (62) sur des composés à l'état solide exclusivement. Elle montre que les composés $\text{AlBr}_3 \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ possèdent un caractère ionique avec comme unique anion AlBr_4^- associé à plusieurs cations en relation avec la valeur de x : $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$ pour $x = 2$ et $1,5$ et $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2^+$ pour $x = 1$. Enfin, dans un travail récent, le seul utilisant comme technique la conductimétrie, Galova et Lux (71) montrent que les courbes de conductance équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration présentent un minimum et relient son existence à la présence d'eau dans le solvant.

Des travaux (62) et (70) il ressort que si l'existence de l'anion AlBr_4^- est admise, la nature du cation, quant à elle, reste controversée. Afin de déterminer le caractère associé du bromure d'aluminium dans l'acétonitrile et aussi de proposer un schéma de dissociation tenant compte de l'existence des ions AlBr_4^- en solution, nous avons retenu la conductimétrie comme principal moyen d'investigation.

En effet, l'équation d'Onsager permet, en exploitant les données conductimétriques expérimentales, de proposer dans certains cas des équilibres de dissociation ioniques aux très faibles concentrations.

Le premier chapitre est consacré à quelques rappels théoriques indispensables tant à la pratique des mesures qu'à leur interprétation rappelant l'essentiel de la théorie d'Onsager et sa loi limite applicable aux électrolytes forts monovalents aux faibles concentrations. Pour plus de détail on pourra se référer utilement aux ouvrages de Fuoss et Accascina (72) et Robinson et Stokes (73) par exemple.

La purification de l'acétonitrile a une part importante dans notre travail et fait l'objet du deuxième chapitre dans lequel est également inclus l'étude instrumentale.

Enfin les deux derniers chapitres abordent l'étude conductimétrique proprement dite des systèmes bromure d'aluminium-acétonitrile, tétrabromoaluminate de tétraméthylammonium ou tétraéthylammonium-acétonitrile et bromure de tétraméthylammonium ou de tétraéthylammonium-acétonitrile.

Chapitre III-1

BASES THEORIQUES CONDUISANT A L'EQUATION D'ONSAGER

La théorie des solutions d'électrolytes est basée sur le concept de l'interaction entre, d'une part l'agitation thermique des ions et d'autre part de leurs attractions ou répulsions électriques. L'idée fondamentale de la théorie est celle de la "fonction de distribution", qui donne la probabilité de trouver une particule (molécule ou ion) dans une position déterminée par rapport à une autre particule. Lorsque la distribution des ions est connue, il est possible de calculer le potentiel électrique qui en résulte. La théorie due à Debye et Hückel (74) a été complétée successivement par Bjerrum (75), Onsager (76) et Falkenhagen (77).

En 1923, Debye et Hückel utilisent l'équation de Poisson :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d\psi}{dr} \right\} = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho$$

dans le cas d'une symétrie sphérique et la fonction de distribution de Boltzmann

$$n_i' = n_i \exp \left\{ - \frac{z_i e \psi_j}{kT} \right\}$$

dans laquelle $z_i e \psi_j$ représente l'énergie potentielle électrique d'un ion i et n_i' la concentration locale moyenne des ions i au point considéré. L'indice j indique que l'ion central choisi est l'ion j . En combinant les deux équations, Debye et Hückel aboutissent à :

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\epsilon} \frac{\exp(K_a)}{1 + K_a} \frac{\exp(-K_a/r)}{r} \quad \text{et} \quad K^2 = \frac{4 \pi e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\epsilon k T}$$

qui donnent la valeur du potentiel moyen en un point situé à la distance r d'un ion de valence z_j en l'absence de forces extérieures.

Le rapport $z_i e \psi_j / kT$, qui relie l'énergie électrique de l'ion i à son énergie thermique, est maximum lorsque $r = a$; a étant la distance critique de Bjerrum.

$$\text{On obtient ainsi } \left\{ \frac{z_i e \psi_j}{kT} \right\}_{\max} = \frac{2}{1 + K_a}$$

Ceci signifie que l'énergie électrique d'un ion i ne peut en aucun cas être supérieure à $2kT$ et qu'elle diminue lorsque la concentration augmente.

L'interaction entre les charges électriques est la résultante d'un certain nombre d'effets dont les deux principaux sont l'effet de relaxation et l'effet électrophorétique.

A - Effet de relaxation

De façon générale, le déplacement des ions sous l'influence de forces extérieures perturbent leur symétrie de distribution et on note une diminution de leur vitesse. En effet, l'ion central se déplaçant en sens contraire de son atmosphère ionique, celle-ci tend à se reformer devant l'ion et à disparaître derrière lui. Il en résulte une assymétrie de l'atmosphère ionique qui produira un effet de freinage.

Dans le cas d'un électrolyte binaire dissocié en deux ions 1 et 2, en solution infiniment diluée, Onsager (76) obtient pour l'effet de relaxation la loi limite suivante :

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e^2}{3 \epsilon k T} \frac{q K}{1 + \sqrt{q}} \quad \text{avec} \quad q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \times \frac{\lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ}{|z_2| \lambda_1^\circ + |z_1| \lambda_2^\circ}$$

X et ΔX désignent respectivement le champ électrique et le champ électrique de relaxation. Les deux champs agissent dans la même direction mais en sens contraire. De ce fait ΔX est négatif. Lorsque $z_1 = z_2$ on obtient $q = 1/2$.

Pour parvenir à ce résultat, Onsager fait plusieurs approximations tenant compte du fait que ΔX est très inférieur à X aux faibles concentrations. En particulier il admet que le potentiel ψ_j est égal à $z_j e \exp(-Kr)/\epsilon r$, c'est-à-dire lorsque K_a est très inférieur à 1.

La force électrique totale agissant sur l'ion est égale à $X z_j e (1 + \frac{\Delta X}{X})$. Sous l'action de cette force, les ions prennent une vitesse par rapport au solvant égale à : $v'_j = X z_j e \mu_j^\circ (1 + \frac{\Delta X}{X})$ où μ_j° correspond à la mobilité absolue de l'ion.

En solution infiniment diluée on a $v_j^\circ = X z_j e \mu_j^\circ$
d'où :

$$v'_j = v_j^\circ \left\{ 1 + \frac{z_1 z_2 e^2}{3 \epsilon k T} \cdot \frac{q K}{1 + 1/q} \right\}$$

Depuis cette théorie d'Onsager, un certain nombre de travaux traitent de l'effet de relaxation mais sans y apporter de profondes modifications.

B - Effet électrophorétique

Lorsqu'un ion se déplace dans un milieu liquide, il entraîne derrière lui les molécules de solvant se trouvant sur son passage. Les ions voisins ont à se déplacer non plus dans un milieu stationnaire, mais avec ou contre le courant ainsi formé. Cet effet dépendra évidemment de la concentration d'ions dans la solution (il devient nul en dilution infini) et le calcul de son intensité fait intervenir la fonction de distribution. La détermination de la diminution de vitesse due à l'effet électrophorétique donne :

$$\Delta v_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n z_1^n (z_1^{n-1} k_1 - z_2^{n-1} k_2)}{a^n (z_1 - z_2)}$$

les indices 1 et 2 correspondent respectivement au cation et à l'anion avec :

$$A_n = \frac{(-1)^n}{n! 6 \pi \eta} \left\{ \frac{e^2}{\epsilon k T} \right\}^{n-1} \phi_n (K_a)$$

Dans ces équations, k_1 et k_2 sont les forces agissant sur les ions et correspondent à la distance minimum d'approche des ions en solution. $\phi_n (K_a)$ est une fonction dépendant de K_a , de la température et des propriétés du solvant et est donnée par :

$$\phi_n (K_a) = (K_a)^2 \left\{ \frac{e^{K_a}}{1 + K_a} \right\}^n S_n (K_a)$$

avec

$$S_n (K_a) = a^{n-2} \int_a^{\infty} \frac{e^{-nKr}}{r^{n-1}} dr$$

Dans le cas particulier de la conductivité électrique, k_1 et k_2 sont égales au produit de l'intensité du champ électrique par la charge de l'ion. Or le champ électrique total est égal à $X + \Delta X$, d'où les forces qui s'exercent sur les ions 1 et 2 peuvent s'écrire :

$$k_1 = (X + \Delta X) z_1 e \quad \text{et} \quad k_2 = (X + \Delta X) z_2 e$$

La vitesse de l'ion est égale à la somme algébrique des vitesses précédentes dues à l'effet de relaxation et à l'effet électrophorétique, soit pour un ion donné : $v_1 = v'_1 + \Delta v_1$. En remplaçant v'_1 et Δv_1 par leurs valeurs respectives on obtient après des étapes de calcul que nous ne détaillerons pas :

$$v_1 = (X + \Delta X) z_1 e^{\mu_1^0} + (X + \Delta X) e^{\sum_n A_n \frac{z_1^{2n} - z_1^n z_2^n}{a^n (z_1 - z_2)}}$$

En tenant compte que $v_1^0 = X z_1 e^{\mu_1^0}$, $\mu_1^0 = N \lambda_1^0 / (F^2 |z_1|)$ et $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$

On aboutit à :

$$\Lambda = \left\{ \Lambda_0 + \frac{F^2}{N} \sum_n A_n \frac{(z_1^n - z_2^n)^2}{a^n (|z_1| + |z_2|)} \right\} \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right)$$

Si pour l'effet électrophorétique on ne considère que le terme d'ordre $n = 1$ on obtient :

$$A_1 = - \frac{1}{6 \pi \eta} \frac{K_a}{1 + K_a}$$

Ce qui donne pour Λ la valeur :

$$\Lambda = \left\{ \Lambda_0 - \frac{F^2}{6 \pi \eta N} (|z_1| + |z_2|) \frac{K}{1 + K_a} \right\} \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right)$$

C - Loi limite d'Onsager appliquée à la conductimétrie

La loi limite d'Onsager, valable aux très faibles concentrations pour lesquelles on suppose que le terme $1 + K_a$ est très voisin de 1, donne pour Λ :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left\{ \frac{2,801 \cdot 10^{-6} |z_1 z_2| q \Lambda_0}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25 (|z_1| + |z_2|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right\} / I$$

I qui représente la force ionique de la solution est fonction de la concentration (C), de la viscosité du solvant (η) exprimée en poise, de la température (T), de la conductance (Λ) en $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{équivalent}^{-1}$ et de la constante diélectrique du solvant (ϵ).

La loi limite est donc de la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S \sqrt{C}$$

D'une manière générale, pour un électrolyte binaire ($z_1 = z_2 = 1$) dissocié dans un solvant, le coefficient d'Onsager S est donné par :

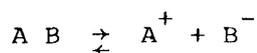
$$S = 8,204 \cdot 10^5 \frac{\Lambda_0}{(\epsilon T)^{3/2}} + \frac{82,5}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} = 0,7358 \Lambda_0 + 231,8 \text{ dans le}$$

cas de l'acétonitrile.

La valeur de Λ_0 est obtenue par extrapolation pour $C = 0$ de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$.

D - Application de l'équation d'Onsager aux cas des électrolytes faibles

Considérons un électrolyte faible qui en solution se dissocie selon le schéma :



L'équilibre est décrit par:

$$K_A = \frac{(AB) f_{AB}}{(A^+) f_{A^+} (B^-) f_{B^-}}$$

f représente les coefficients d'activité pour lesquels on suppose $f_{AB} = 1$ et $f_{A^+} = f_{B^-} = f_{\pm}$

f_{\pm} est le coefficient d'activité moyen des ions libres.

L'approximation de Debye et Hückel permet de calculer les coefficients d'activité selon l'équation :

$$-\log_{10} f = \beta / C\alpha / (1 + \delta / C\alpha)$$

avec

$$\beta = 0,4343 \frac{e^2}{2 \epsilon k T} \left\{ \frac{8 \pi N e^2}{1000 \epsilon k T} \right\}^{1/2}$$

$$\text{et } \delta = \left\{ \frac{8 \pi N e^2}{1000 \epsilon k T} \right\}^{1/2} r_i$$

où $e = 4,770 \cdot 10^{-10}$ esu

$N = 6,023 \cdot 10^{23}$

$k =$ constante de Boltzmann : $1,371 \cdot 10^{-16}$ erg/degré

$\epsilon =$ constante électrique

$T =$ température absolue

$r_i =$ rayon ionique

La constante d'association s'écrit : $K_A = \frac{(1 - \alpha)}{C \alpha^2 f_{\pm}^2}$

α représente la fraction des ions libres participant au transport du courant et à la force ionique.

Pour une solution qui contient $C\alpha/1000$ équivalent par cm^3 de cations et d'anions de mobilité respective v_A^+ et v_B^- , la conductance spécifique χ est donnée par $100 \chi = F C \alpha (v_A^+ + v_B^-)$ et la conductance équivalente par $\Lambda = \frac{1000 \chi}{C}$

En accord avec la théorie de l'interaction ionique selon laquelle les mobilités sont des fonctions linéaires de \sqrt{C} , on obtient :

$$\Lambda = \alpha (\Lambda_0 - S/\sqrt{C\alpha})$$

Ces relations seront utilisées ultérieurement pour l'exploitation des résultats et serviront à déterminer la constante d'association de sels étudiés.

Chapitre III-2

APPAREILLAGE - PURIFICATION ET CONTROLE DE PURETE DE L'ACETONITRILE

La conductimétrie peut apparaître comme une technique simple tant dans son principe que dans ses applications. Jusqu'à cette étape du travail, elle a été utilisée pour mettre en évidence l'existence de composés définis. Les solutions utilisées sont alors relativement concentrées, de l'ordre de 10^{-2} mole/l et les résultats expérimentaux sont peu influencés par les problèmes d'appareillage et de purification du solvant.

En utilisant la même technique opératoire, les premiers résultats obtenus lors de l'étude du comportement du bromure d'aluminium dans l'acétonitrile, ne sont pas reproductibles. En effet les valeurs de conductance équivalente limite Λ_0 , obtenues par extrapolation des courbes $\Lambda = f(\sqrt{C})$ et correspondant à une trentaine d'essais sont contenues dans la fourchette de 84 à 102. La détermination de la conductance équivalente limite Λ_0 implique l'utilisation de solutions très diluées, de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} mole/l et est donc très sensible aux conditions expérimentales.

Nous avons effectué une étude minutieuse de tous les éléments et conditions susceptibles d'avoir une influence sur les résultats expérimentaux. Une place importante dans le mémoire et dans les essais a été donnée à ce qui apparaît comme le préalable indispensable pour obtenir des valeurs expérimentales reproductibles.

Nous aborderons successivement les différents aspects:

- Appareillage
- Influence de la température
- Purification et contrôle de pureté de l'acétonitrile

A - APPAREILLAGE - CELLULE CONDUCTIMETRIQUE

En raison de ses caractéristiques, le pont de mesures Tacussel CD01 permet, à priori, d'effectuer des mesures très précises. Cependant quelques points particuliers concernant son utilisation ont attiré notre attention et ont fait l'objet d'un travail effectué en collaboration avec G. Lancelin (64). Cette étude a conduit à la détermination des conditions optimales pour l'utilisation du pont de mesures. Toutes nos mesures ont été effectuées à des fréquences de l'ordre de 1000 Hz, la compensation pouvant alors se faire indifféremment sur l'une ou l'autre des branches du pont.

Le choix de la cellule conductimétrique s'est avéré le point le plus délicat de la partie instrumentation. Le principe des mesures conductimétriques consiste en la détermination de la résistance pure de la solution comprise entre les électrodes. Si l'impédance de la cellule conductimétrique était composée uniquement de la résistance et d'une capacité en parallèle, la valeur de la résistance lue serait constante à toutes les fréquences de travail, ce qui n'est pas le cas avec les électrodes classiques.

On observe une diminution de la constante apparente de cellule (k) quand la conductivité spécifique ($\chi = k/R$) de la solution utilisée pour l'étalonnage diminue ou que la fréquence de travail augmente. Ce phénomène est communément appelé "effet Parker".

1 - Effet Parker

Jones et Bollinger (78) ont montré que de nombreuses cellules (79 à 81) couramment utilisées en conductimétrie de précision, présentent une source

d'erreurs attribuable à leur forme géométrique.

Dès 1923 Parker (82 et 83) observe une variation de la constante de cellule aux résistances élevées et l'attribue aux phénomènes d'adsorption au niveau des électrodes. Jones et Bollinger (78) ont, par la suite, prouvé que cet "effet Parker" intervient lorsque les conducteurs des électrodes sont proches, ce qui a pour effet de créer des courants de fuite au travers de la solution. C'est ce qu'on observe dans le cas des cellules constituées essentiellement d'un récipient et d'une paire d'électrodes plongeantes et schématisées sur la figure (XXIII) avec son schéma électrique équivalent. Ces cellules conductimétriques, encore très largement utilisées actuellement, sont la cause d'erreurs dont les conséquences sur les mesures peuvent être évaluées par un calcul simple.

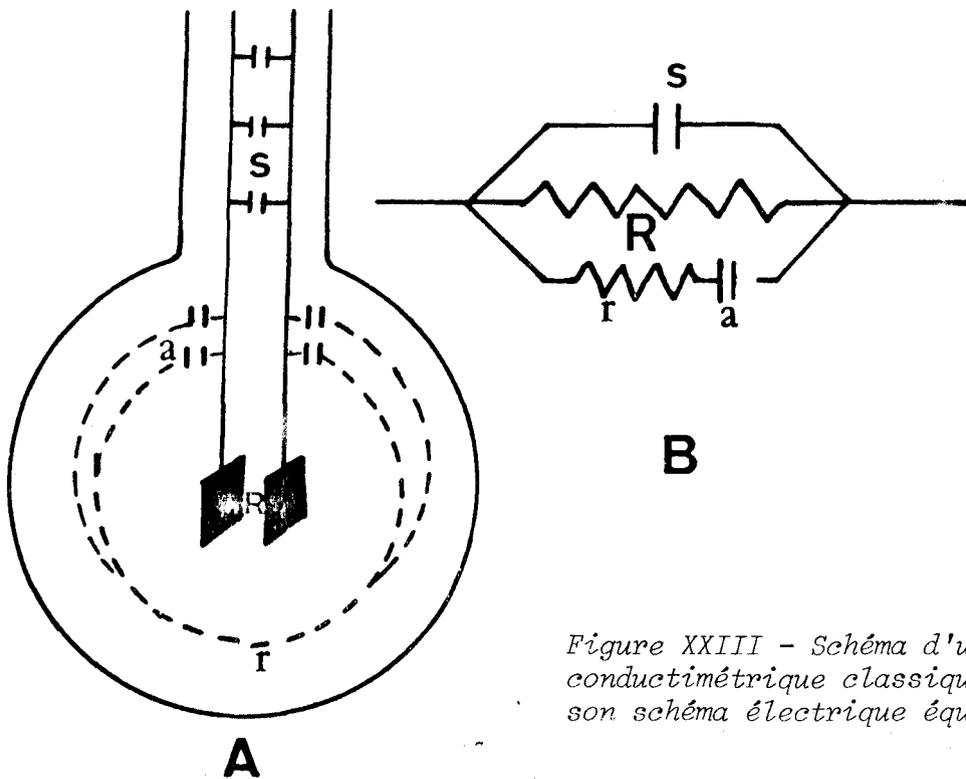


Figure XXIII - Schéma d'une cellule conductimétrique classique (A) et son schéma électrique équivalent (B)

Le courant total mesuré à l'aide du pont est constitué, lorsque la polarisation est négligeable, non seulement du courant entre les plaques et du courant

capacitif entre les électrodes (en incluant les câbles) mais également d'un courant parasite qui part des conducteurs des électrodes vers la solution (a). Ce dernier n'est ni constant ni directement proportionnel à la résistance de la solution, et tend ainsi à provoquer des variations apparentes de la constante de cellule.

Si Z_p , Z_q , Z_e , et Z_x désignent respectivement les impédances des branches P, Q, E du pont de Wheastone et celle de la cellule de mesure et que la capacité de compensation soit branchée sur E, lorsque le pont est équilibré on a :

$$Z_q Z_x = Z_p Z_e \quad \text{soit}$$

$$\frac{1}{q} \left\{ j S\omega + \frac{1}{R} + \frac{1}{r - j/\omega a} \right\} = \frac{1}{p} \left\{ \frac{1}{e} + j C\omega \right\}$$

e et c étant respectivement la résistance et la capacité lue à l'aide du pont de mesure.

En supposant que $p = q$, on obtient :

$$j \left\{ S\omega - C\omega + \frac{1/a\omega}{r^2 + 1/a^2 \omega^2} \right\} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{e} = \frac{1}{R} + \frac{1}{r + 1/a^2 \omega^2 r}$$

Comme la résistance r dépend de la résistance de la solution, on peut supposer qu'elle est proportionnelle à R, c'est-à-dire que $r = kR$ où k est une constante.

On obtient ainsi :

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{R} \left\{ 1 + \frac{1}{k + 1/a^2 \omega^2 k R^2} \right\} = \frac{1}{R} \{ F(\omega, R) \}$$

Ce résultat rejoint celui de Shedlovsky (84).

De cette équation il ressort en effet que le terme $F(\omega, R)$ croît et que e diminue lorsque ω et R augmentent. Ce résultat permet de comprendre pourquoi la résistance lue diminue lorsque la résistance à mesurer et la fréquence augmentent.

De plus, si la cellule est étalonnée avec une solution de résistance R_0 , les mesures à des résistances et des fréquences plus élevées donneront des valeurs de conductivités spécifiques supérieures aux valeurs réelles et inversement. En d'autres termes, la valeur obtenue pour la constante de la cellule diminue lorsque la conductivité spécifique de la solution utilisée pour l'étalonnage diminue ou que la fréquence de travail augmente.

2 - Choix de la cellule conductimétrique

Ce qui précède montre l'importance du choix de la cellule conductimétrique. Sans négliger le côté pratique des électrodes plongeantes, dans le cadre de notre travail où nous utilisons des composés très hygroscopiques, celles-ci présentent le principal désavantage de nécessiter un étalonnage en fonction de la conductance spécifique de la solution. Des "corrections de constante" effectuées à partir de solutions étalons, solutions aqueuses de KCl le plus souvent, améliorent le résultat des mesures effectuées avec ces électrodes plongeantes mais il n'est pas évident que l'on puisse transposer cette correction à d'autres types d'électrolytes et aux solvants non aqueux.

Une autre possibilité consiste à utiliser une cellule conductimétrique pour laquelle l'effet Parker est éliminé partiellement ou totalement. Parmi les nombreux modèles de cellules conductimétriques proposées pour éliminer cet effet parasite, seules quelques unes apparaissent adaptées à notre étude. Ainsi Brody et Fuoss (85) proposent une cellule réalisée à partir de deux électrodes plongeantes, l'une en verre, l'autre en téflon dont la construction est relativement simple. Elle nécessite cependant un récipient dont la géométrie ne permet pas l'agitation et rend l'ensemble difficile à thermostatier.

Une cellule de construction particulière avec anneau de garde a été proposée par Hawes et Kay (86), mais semble n'apporter que peu d'avantage et nécessite un pont de mesure spécialement adapté.

Les deux cellules les plus intéressantes semblent être celles de Shedlovsky (84) et de Daggett et Coll (87). Contrairement à la seconde, encore très utilisée la première a été pratiquement abandonnée en raison du manque de souplesse dans son utilisation.

3 - Description de la cellule conductimétrique

Si dans leur ensemble les différentes cellules conductimétriques citées ci-dessus ont l'avantage essentiel d'éliminer les effets perturbateurs dus aux courants parasites, elles présentent des inconvénients dans leur construction et leur emploi.

Une cellule (88) dont l'utilisation reste simple a été spécialement construite ; la géométrie est satisfaisante à l'égard des exigences préconisées par Jones et Bollinger (78) dans le but d'éliminer les effets parasites:

- maintenir les électrodes "en dehors" du récipient contenant l'électrolyte
- écarter au maximum les liaisons électriques les unes des autres
- remplir l'espace entre les câbles de liaison par le liquide de thermostatation et non pas par la solution d'électrolyte

Le compartiment de mesure est séparé de la réserve de la solution d'électrolyte. L'ensemble est thermostaté par circulation d'un fluide dont la température est régulée par l'extérieur.

Le schéma de principe en est donné sur la figure (XXIV). La cellule d'une contenance de 250 ml, possède un ou plusieurs compartiments de mesure permettant d'utiliser des électrodes de constantes différentes et de travailler le cas échéant par comparaison. Une agitation magnétique (A), dont le mouvement est déclenché par l'extérieur, assure à la fois l'homogénéisation de la solution et sa circulation dans la cellule de mesure.

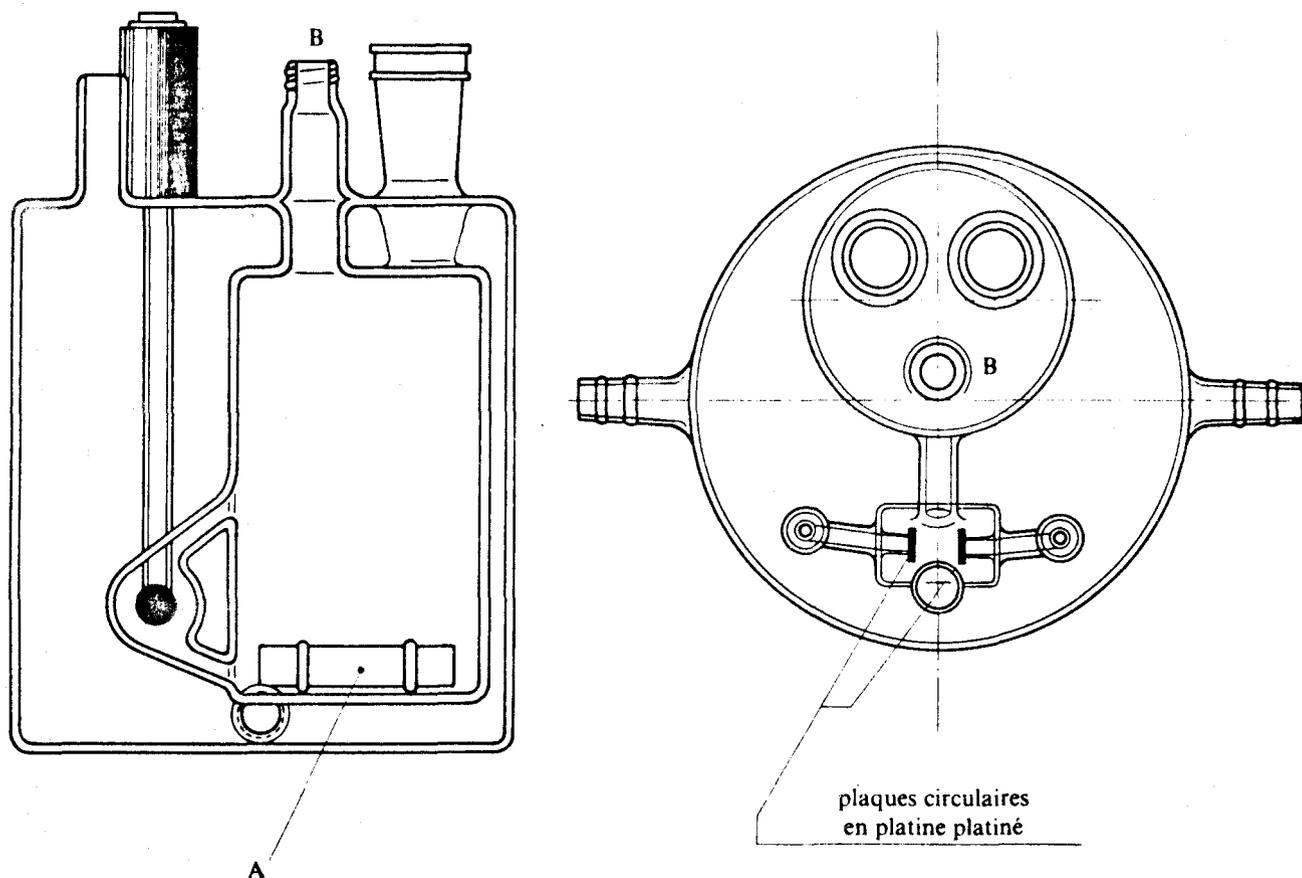


Figure XXIV - Schéma de la cellule conductimétrique

4 - Conduite d'une mesure

Avant chaque manipulation, la verrerie et la cellule conductimétrique sont nettoyées à l'acide nitrique bouillant, rincées abondamment à l'eau bidistillée, puis à l'alcool et enfin séchées.

Le maximum des manipulations (préparation de solutions, remplissage de la cellule) s'effectue en boîte sèche. Les solutions diluées d'électrolytes sont obtenues en introduisant dans un volume déterminé de solvant placé dans la cellule conductimétrique une masse connue du sel. Une deuxième méthode, souvent utilisée, permet la variation de concentrations en introduisant successivement des volumes de solutions concentrées d'électrolytes au moyen d'une microsiringue, l'injection se faisant au travers d'un joint téflon placé en (B) (figure XXIV),

sans qu'il soit pour autant nécessaire de placer l'ensemble de la cellule dans une boîte sèche. Dans cette deuxième technique la solution concentrée est préparée dans un récipient décrit précédemment (figure III).

Toutes les solutions sont préparées par pesées. La détermination des volumes des solutions d'électrolytes, est effectuée à partir de la densité corrigée qui tient compte de la présence du sel et est légèrement supérieure à celle du solvant seul.

Avant, pendant l'introduction du solvant, et lorsqu'il est nécessaire d'ouvrir la cellule, celle-ci est balayée par un courant d'argon sec. L'utilisation d'un gaz inerte et dense tel que l'argon et d'un ensemble de mesure complètement clos permet d'obtenir des conductances spécifiques telles que 10^{-7} S cm⁻¹ pour l'eau utilisée pour la préparation de solution de KCl et $6 \cdot 10^{-8}$ S cm⁻¹ pour l'acétonitrile et de plus, fait très important, aucune variation mesurable de conductance n'est plus décelée lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Toutes les mesures sont effectuées à $25^{\circ} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Les conductivités spécifiques mesurées sont corrigées en déduisant la conductivité spécifique du solvant pur.

5 - Etalonnage des cellules conductimétriques

a - Polarisation des électrodes

Le phénomène de polarisation des électrodes entraîne une variation de la résistance lue en fonction de la fréquence utilisée. Kohlraush (89) a montré que les effets de polarisation étaient considérablement amenuisés lorsque les électrodes sont recouvertes d'un très fin dépôt de noir de platine. L'élimination complète des effets de polarisation peut être obtenue en effectuant des mesures à plusieurs fréquences et en extrapolant pour la valeur égale à l'infini.

Pour notre part, nous avons utilisé des électrodes légèrement platinées selon la méthode recommandée par Jones et Bollinger (90). Elle consiste en une électrolyse à courant constant de 10 mA/cm^2 avec une solution contenant 0,3 % de chlorure de platine et 0,025 % d'acétate de plomb, ce dernier assurant l'adhérence du dépôt.

b - Méthodes d'étalonnage

Deux méthodes sont utilisables et utilisées pour l'étalonnage d'une cellule conductimétrique.

- Méthode de G. Jones et B.C. Bradshaw (91)

Les auteurs donnent la conductivité spécifique de trois solutions aqueuses de chlorure de potassium pour une température donnée (Annexe A-1).

- Méthode de J.E. Lind Jr, J.J. Zwolenik et R.M. Fuoss (92)

Une équation empirique est établie entre la conductance (Λ) et la concentration (C) d'une solution aqueuse de KCl à 25°C :

$$\Lambda = 149,93 - 94,65 / C + 58,74 C \log C + 198,4 C$$



Cette équation est valable pour des concentrations inférieures ou égales à 0,012 N en KCl. La conductance spécifique est obtenue avec une précision de 0,013 %.

Nous avons toujours utilisé la méthode de Lind et Coll qui s'est avérée la plus intéressante car elle ne nécessite pas de peser une quantité définie de KCl et permet de tracer une courbe d'étalonnage au lieu d'obtenir une valeur unique. Signalons cependant la bonne concordance des résultats obtenus par ces deux méthodes.

c - Résultats expérimentaux

Pour la préparation des solutions aqueuses de KCl l'eau est utilisée après passage sur résines ou purifiée par la méthode de Krauss et Dexter (93).

Cellule proposée			Electrode plongeante		
$C \times 10^4$ (mole/l)	R (Ω)	k (cm^{-1})	$C \times 10^4$ (mole/l)	R (Ω)	k (cm^{-1})
5,675	5209	0,4365	4,326	8347,2	0,5343
7,340	4036,3	0,4366	8,646	4211,2	0,5358
14,665	2035,1	0,4367	17,263	2138,2	0,5391
21,975	1363,5	0,4363	25,854	1440,8	0,5410
29,269	1028,25	0,4363	34,417	1090,3	0,5424
36,549	826,55	0,4363	42,952	880,3	0,5444
43,813	692,76	0,4368	59,942	637,5	0,5465
51,070	595,5	0,4364	68,396	561,4	0,5475
58,308	523,3	0,4366	76,823	501,94	0,5483
79,925	384,46	0,4365	85,224	454,46	0,5494
87,085	353,3	0,4362	93,599	415,40	0,5502
94,240	327,64	0,4369	101,946	383,15	0,5515
101,390	304,73	0,4363	110,268	355,35	0,5521
108,522	285,14	0,4362	118,563	331,66	0,5530
114,457	271,5	0,4368			

Tableau XXIV - Variation de la constante de cellule (k) en fonction de la concentration (C) et de la résistance (R) de la solution

Nous avons étudié la variation de la constante de cellule (k) en fonction d'une part de la résistance (R) ou de la concentration (C) de la solution et d'autre part de la fréquence de travail. Plusieurs cellules ont été construites, nous ne donnerons que les résultats concernant l'une d'elles mais la même étude a été conduite pour chacune d'entre elles. Pour comparaison, figurent dans ce travail les résultats obtenus avec des électrodes plongeantes.

Les résultats sont reportés dans le tableau (XXIV) et nous donnons également les courbes correspondantes $k = f(C)$ (figure XXV) et $k = f(R)$ (figure XXVI)

Contrairement au cas des électrodes plongeantes, les résultats obtenus sur

une dizaine de déterminations sont parfaitement reproductibles pour la cellule que nous proposons.

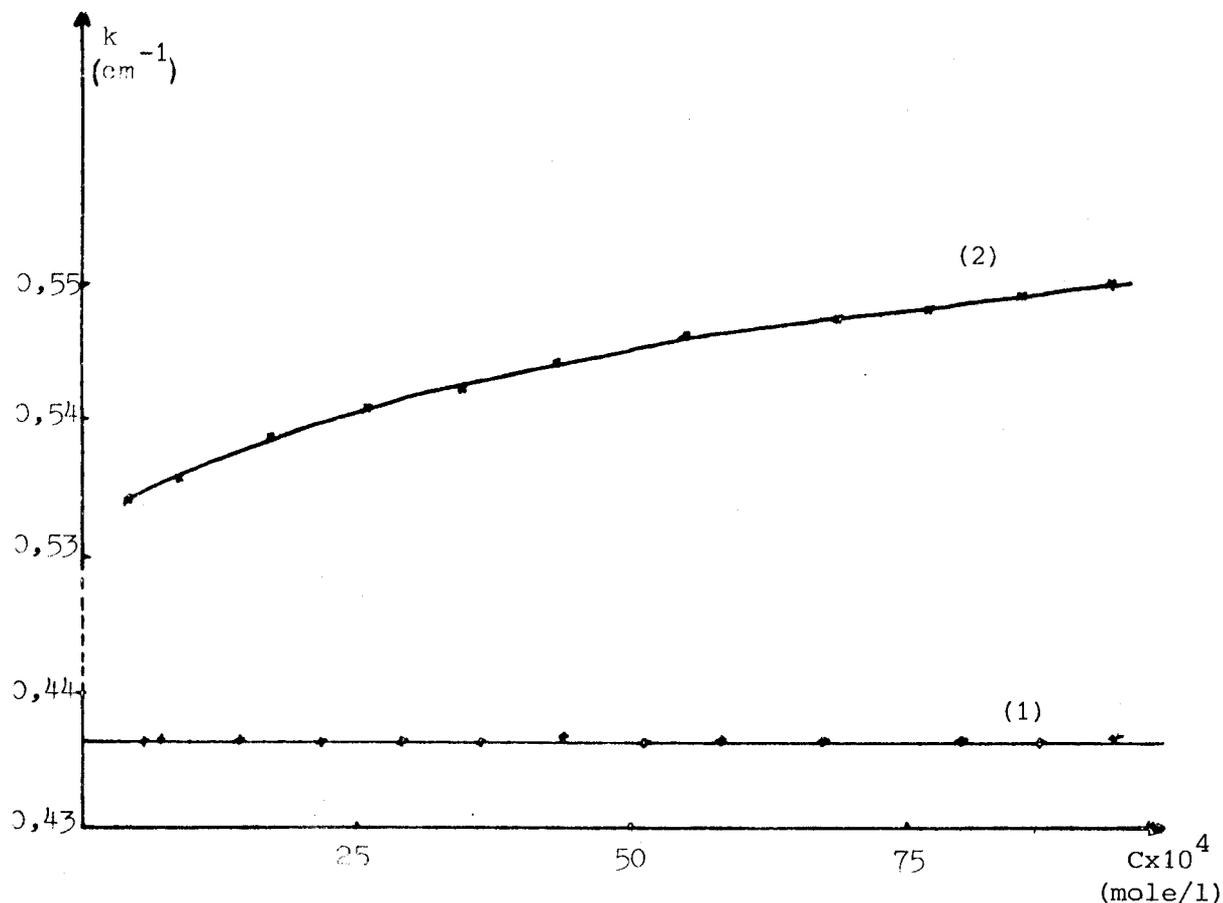


Figure XXV - Variation de la constante de cellule (k) en fonction de la concentration de la solution (C) pour la cellule proposée (1) et les électrodes plongeantes (2)

Avec les électrodes plongeantes, on obtient, pour la constante de cellule testée, $k = 0,54 \pm 0,01$ correspondant à des variations de 2%, variations non linéaires. Pour la cellule proposée, à la valeur trouvée $k = 0,4365 \pm 0,0003$ correspondent des variations de moins de 1‰ dues plus probablement aux erreurs expérimentales qu'à des effets parasites toujours possibles.

Cette amélioration qui permet d'obtenir k avec une meilleure précision (deux chiffres significatifs exacts supplémentaires) est intéressante dans la détermination des conductances des électrolytes étudiés. Elle est également

sensible sur les mesures en fonction de la fréquence. Ainsi avec une solution à $11,121 \cdot 10^{-3}$ mole/l de KCl, une variation de la fréquence de travail de 0,5 à 20 kHz n'entraîne aucune variation de la constante de cellule.

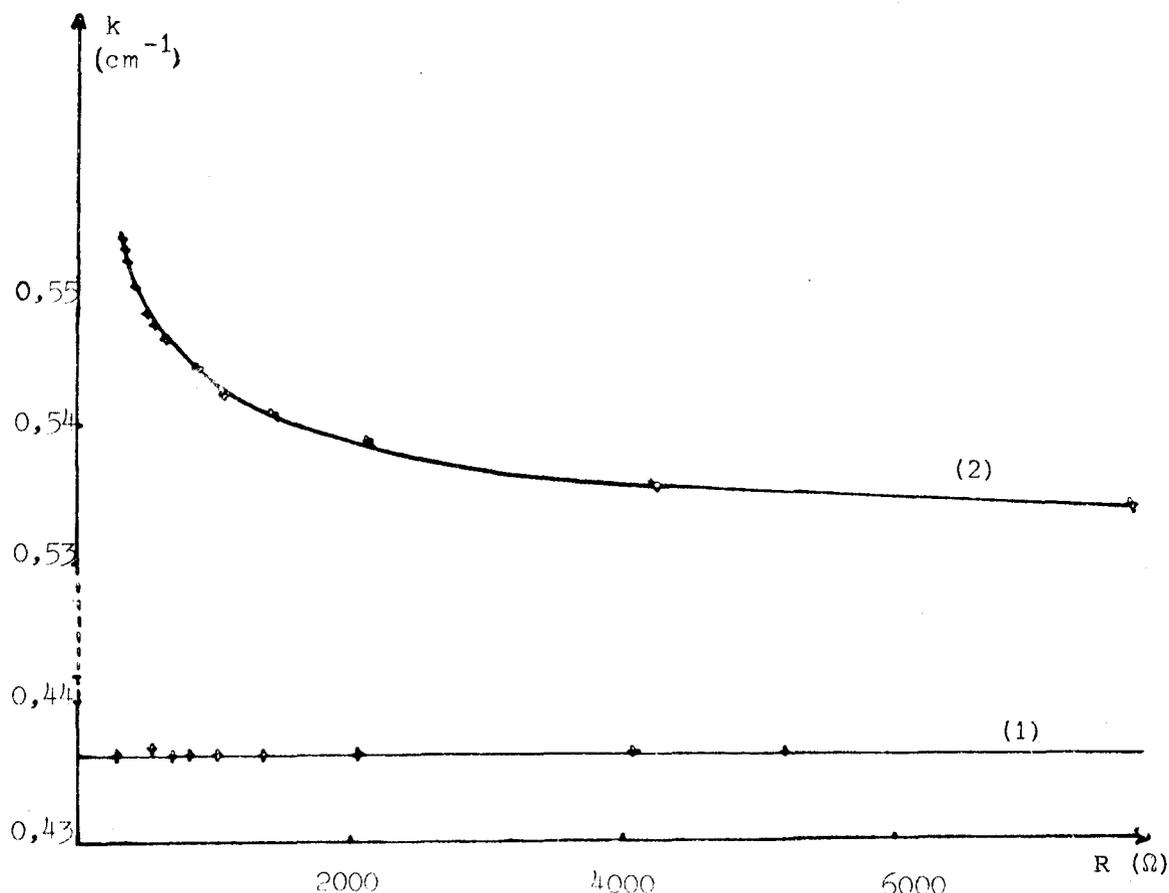


Figure XXVI - Variation de la constante de cellule (k) en fonction de la résistance (R) de la solution pour la cellule proposée (1) et les électrodes plongeantes (2)

Les constantes des cellules utilisées sont déterminées de la même façon et résultent dans tous les cas d'une dizaine de séries de mesures. Elles sont de $0,4365 \text{ cm}^{-1}$, $0,4905 \text{ cm}^{-1}$ pour les cellules à un seul compartiment et de $0,4467 \text{ cm}^{-1}$ et $2,008 \text{ cm}^{-1}$ pour la cellule à deux compartiments mesures; les variations étant inférieures à 1% dans tous les cas.

Toutes les constantes de cellules sont vérifiées régulièrement et en cas de variation on effectue une activation par électrolyse d'une solution d'acide

sulfurique à 5% et si nécessaire un replatinage des électrodes de mesure.

La cellule proposée qui est adaptée au type d'essais effectués permet l'élimination des courants parasites.

B - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

A priori, la précision et la constance de la température de la solution contenue dans la cellule pouvaient avoir un influence sur l'étalement de nos résultats. Le thermorégulateur utilisé stabilise la température à 0,01°C près. Beaucoup d'auteurs utilisent des bains thermostatés à 0,002 voire à 0,001°C près. Le but de ces essais étaient de voir s'il était nécessaire d'obtenir une telle précision et si une fluctuation de la température de travail pouvait expliquer les variations importantes de nos premiers résultats.

Température	Λ_0
5° C	80
25° C	95,8
40° C	105,6

Tableau XXV - variation de la conductance équivalente limite en fonction de la température d'une solution de $AlBr_3$ dans CH_3CN

L'étude de $AlBr_3$ dans CH_3CN a servi de support à ces essais. Le tableau (XXV) donne les valeurs de conductance équivalente limite (Λ_0) pour trois températures: 5, 25 et 40°C. Pour un écart de température de 35°C, Λ_0 varie de 25,6 unités. En première approximation, on peut dire que $\Delta \Lambda_0 \approx 0,007$ pour $\Delta t = 0,01^\circ C$, ce qui est négligeable en comparaison des erreurs expérimentales.

Comme le système de thermostatisation fixe la température à 0,01°C près,

l'intervention de celle - ci ne peut pas expliquer les quelques dizaines d'unités d'écart observées pour la conductance équivalente limite.

C - SOLVANT ACÉTONITRILE

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'acétonitrile en tant que milieu réactionnel. Les principales constantes physiques nécessaires pour notre étude sont rassemblées dans le tableau (XXVI), elles représentent les moyennes des valeurs trouvées dans la bibliographie.

Constantes physiques		Références
Température d'ébullition	81,6° C	(94) (95) (96) (97) (100) (102)
Constante diélectrique à 25° C	36,07	(94) (95) (96) (97) (98) (99) (104)
Viscosité à 25° C	0,3442 cP	(94) (95) (96) (97) (99) (100) (101)(104)
Densité à 25° C	0,7768	(94) (95) (97) (99) (100) (101) (102) (103) (104)

Tableau XXVI - Constantes physiques de l'acétonitrile

Depuis quelques dizaines d'années, on peut noter un intérêt grandissant pour l'utilisation de l'acétonitrile en tant que solvant pour des études électrochimiques: polarographie de composés minéraux (105 à 111) ou organiques (112), conductimétrie (65- 95- 99- 102- 113 à 115), détermination d'équilibre de dissociation (116- 117), ceci ne représentant que quelques études typiques effectuées dans l'acétonitrile.

L'acétonitrile est une base relativement faible, plus faible que l'eau (105 à 108) et un acide extrêmement faible (117), ce qui en fait un solvant relativement inerte. En conséquence, certaines impuretés contenues dans l'acétonitrile, même présentes en très faibles concentrations, seront des acides ou

des bases suffisamment forts pour modifier, de façon significative, les propriétés du solvant. Parmi les impuretés les plus gênantes on trouve l'acide acétique et l'ammoniac qui résultent de l'hydrolyse partielle de l'acétonitrile. Ainsi l'ammoniac à des concentrations aussi faibles que 10^{-5} mole/l va interférer lors d'études d'acides faibles (116), ceci étant également observable pour l'acide acétique vis à vis des bases faibles (117).

De façon générale la présence d'eau dans le solvant apparaît souvent moins gênante bien que cette impureté, toujours présente et difficilement éliminable, puisse causer des erreurs importantes dans certaines études. Les trois exemples suivants sont particulièrement significatifs:

- L'étude polarographique avec une électrode à gouttes tombantes montre que le potentiel de demi-vague du proton solvaté (1×10^{-3} mole/l en acide perchlorique) diminue de 0,15 volts vers les valeurs négatives lorsqu'on ajoute 10^{-2} mole/l d'eau (107). Ce décalage est essentiellement le résultat de l'accroissement de l'énergie de solvatation du proton qui apparaît lorsque la base relativement forte qu'est l'eau provoque la formation d'espèces H_2OH^+ au détriment de CH_3CNH^+ .
- La forme protoné du 4 - chloro - 2 nitro - N - méthylamine, indicateur d'acidité de Hammett, voit sa constante de dissociation diminuée d'un facteur 6,5 lorsque $1,7 \times 10^{-3}$ mole/l d'eau est ajoutée à l'acétonitrile (118). L'explication de ce phénomène est identique au cas précédent.
- La conductance d'une solution à 0,1 mole/l de n - butylamine dans l'acétonitrile est doublée en additionnant 8×10^{-2} mole/l d'eau (117). Ceci est du au caractère acide de l'eau plus prononcé que celui de l'acétonitrile.

De ce qui précède, on peut prévoir que dans notre cas où des produits très hygroscopiques sont utilisés, l'intervention de l'eau sera loin d'être négligeable.

D'autre part, la présence et les concentrations variables d'un essai à l'autre des impuretés telles que eau, acide acétique, ammoniac contenues dans le

solvant, même purifié, pouvait expliquer les variations importantes enregistrées pour la conductance équivalente limite.

Il nous est donc apparu indispensable de doser et ainsi contrôler la concentration des différentes impuretés de façon à utiliser un solvant de plus grande pureté possible.

I - Méthodes de dosages des impuretés contenues dans l'acétonitrile

Dans la plupart des travaux conductimétriques sur l'acétonitrile relevés dans la bibliographie, les auteurs indiquent la méthode de purification du solvant sans pour autant donner de résultats de contrôles de pureté du produit final. Or on peut penser, et cela sera confirmé par la suite, que les résultats conductimétriques seront dépendants des concentrations en impuretés dans l'acétonitrile. Il était donc impératif de contrôler la pureté du solvant. Coetzee et Coll. (20- 119) l'ont compris et proposent plusieurs méthodes de purification de l'acétonitrile et effectuent des tests de pureté en utilisant principalement la polarographie comme méthode d'analyse.

Pour notre part, deux techniques ont été utilisées, la polarographie et la chromatographie en phase gazeuse.

1 - Appareillage - Produits - Détermination de concentration

a - Ensemble polarographique

L'appareillage utilisé est un ensemble polarographique Tacussel comportant les éléments suivants:

- Un polarographe impulsionnel type PRG5
- Un programmeur opérationnel type Polaromate
- Un enregistreur type EPL 20 permettant une expansion d'échelle
- Une cellule de mesure thermostatée, permettant un montage à trois électrodes et le barbotage d'azote, contenant un volume de travail de 25 cc d'échan-

tillon.

Les trois électrodes sont: une électrodes à gouttes de mercure tombantes, une contre-électrode constituée d'un fil de platine et une électrode de référence AgNO_3 0,01 M / Ag / Et_4NClO_4 0,1 M.

Le sel support est le perchlorate de tétraéthylammonium 0,05 M.

b - Ensemble chromatographique

Le chromatographe est un appareil Pye Unicam C 204. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- Colonne à remplissage de 1,80 m de longueur et de 0,4 cm de diamètre contenant la phase PORAPAK Q de 80 - 100 mesh.
- Gaz vecteur: azote 40 ml / minute
- Prise d'essai (volume d'injection): 1 μ l mesuré à l'aide d'une microsiringue de précision
- Détecteur à ionisation de flamme: hydrogène 1 Kg/cm² et air 0,5 Kg/cm²
- Analyse isotherme: Injection 150°C
Colonne 120°C
Détecteur 175°C

c - Produits utilisés

Le perchlorate de tétraéthylammonium commercial est recristallisé plusieurs fois dans l'eau puis séché à 60°C.

Le méthanol, l'éthanol, l'acide acétique, l'acrylonitrile et le propionitrile, préalablement placés sur tamis moléculaire 4 Å pendant plusieurs jours, subissent deux distillations successives sur colonne de un mètre. Ils sont utilisés purs ou en solution dans l'acétonitrile. Toutes les solutions sont préparées par pesées et à l'abri de l'humidité.

L'ammoniac est utilisé après séchage sur colonnes de potasse et de sodium

en rubans. Les solutions de NH_3 dans l'acétonitrile sont préparées en faisant barboter le gaz directement dans le solvant placé dans un appareil permettant de suivre par pesée la dissolution de l'ammoniac. A partir de la masse de NH_3 dissous dans un volume connu d'acétonitrile, la concentration est déterminée et vérifiée ensuite par PHmétrie. Pour cela un volume de solution d'ammoniac dans l'acétonitrile est mélangé à vingt fois son volume d'eau. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont très proches. La concentration des solutions de l'ordre de 0,8 mole/l est vérifiée régulièrement car il semblerait qu'elle varie avec le temps, la solution perdant un peu d'ammoniac.

d - Détermination des concentrations

Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse des courbes d'étalonnage externe ont été tracées. Par contre en polarographie, on procède par la méthode des ajouts dosés. Chacun des moyens a été choisi en fonction des conditions opératoires inhérentes aux deux méthodes d'analyse. Par exemple en chromatographie, la détermination de la concentration de l'impureté ayant le temps de rétention le plus élevé (environ 20 minutes), demanderait plusieurs heures par la méthode des ajouts dosés. Au contraire, une fois les courbes d'étalonnage tracées pour toutes les impuretés, une simple injection permet d'en déterminer les concentrations. Il est évidemment nécessaire de vérifier avant chaque série de dosages que les courbes d'étalonnage n'ont pas varié.

De nombreuses méthodes plus ou moins sophistiquées permettent de déterminer la limite de détection. Pour notre part, nous avons choisi comme limite de détection la valeur expérimentale du signal correspondant à la concentration limite de dosage déterminée à partir de la courbe d'étalonnage. En d'autres termes elle correspond à la concentration lue sur le graphe à l'intersection de la courbe d'étalonnage et l'axe des concentrations.

2 - Résultats polarographiques

La figure (XXVII) représente le polarogramme d'un échantillon d'acétonitrile commercial. On observe deux pics bien définis vers + 0,1 V et - 2,325 V et trois autres moins bien définis à - 2,5 V qui apparaît comme un épaulement du précédent, à - 2,675 V et à environ - 2,85 V. Ce polarogramme reflète, aux intensités des pics près, l'allure générale des courbes correspondant aux différents produits "acétonitrile" commerciaux testés.

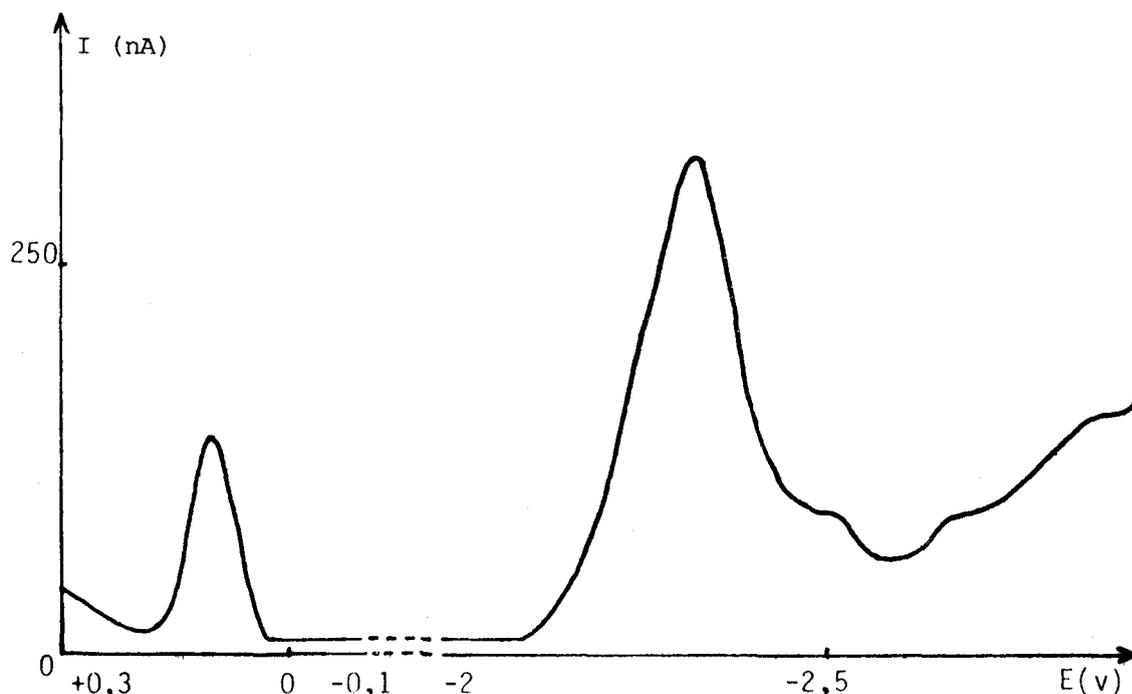


Figure XXVII - Polarogramme d'un échantillon d'acétonitrile commercial

Afin de déterminer la nature des espèces réduites ou oxydées et ainsi attribuer aux différents pics l'impureté contenue dans l'acétonitrile, nous avons effectué des ajouts dosés de produits susceptibles d'exister dans ce solvant.

Nous nous limiterons aux résultats relatifs aux seules impuretés décelées dans le solvant.

Avant d'effectuer ces essais nous avons vérifié que la nature et la concentration du sel support n'avaient aucune influence sur les polarogrammes. Lorsque la concentration en perchlorate de tétraéthylammonium varie de 0,05 M à 0,1 M

ou qu'il est remplacé par le bromure de tétraéthylammonium, aucun changement n'est observé sur les courbes.

a - Ammoniac

Les essais ont été réalisés sur un échantillon d'acétonitrile contenant initialement $6,35 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'ammoniac.

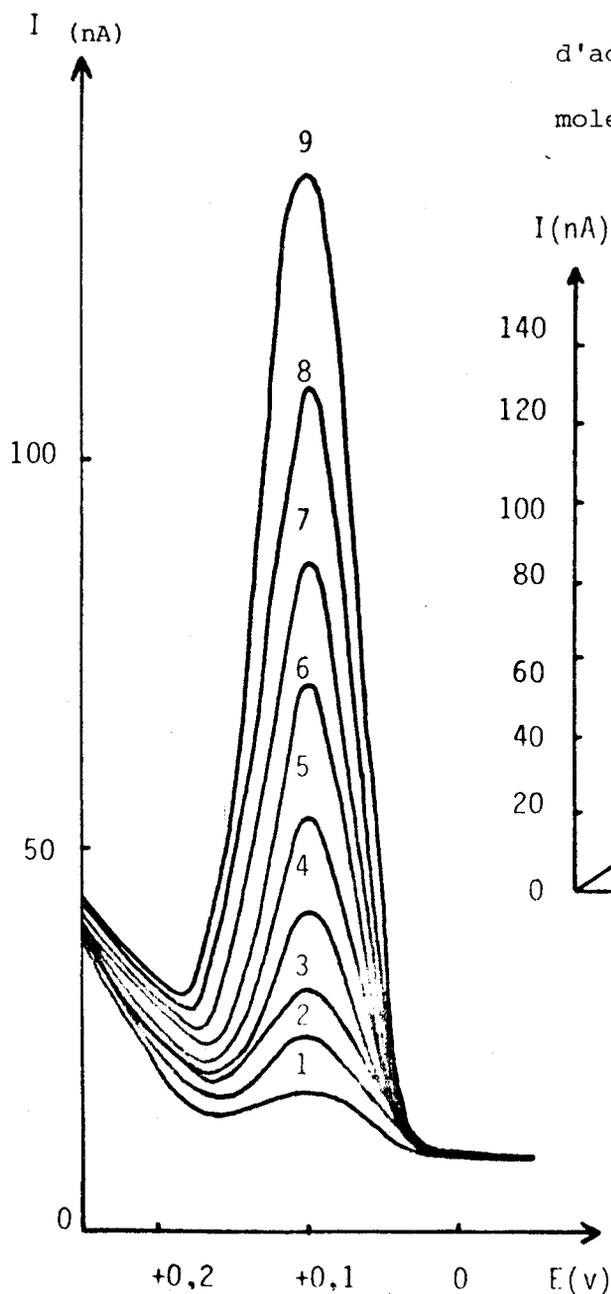


Figure XXVIII - Variation du pic polarographique de NH_3 dans l'acétonitrile

Concentration en NH_3 (mole/l): $6,35 \cdot 10^{-5}$ (1)
 $1,25 \cdot 10^{-4}$ (2) - $1,65 \cdot 10^{-4}$ (3) - $2,4 \cdot 10^{-4}$ (4)
 $3,3 \cdot 10^{-4}$ (5) - $4,55 \cdot 10^{-4}$ (6) - $5,75 \cdot 10^{-4}$ (7)
 $7,75 \cdot 10^{-4}$ (8) - $9,75 \cdot 10^{-4}$ (9)

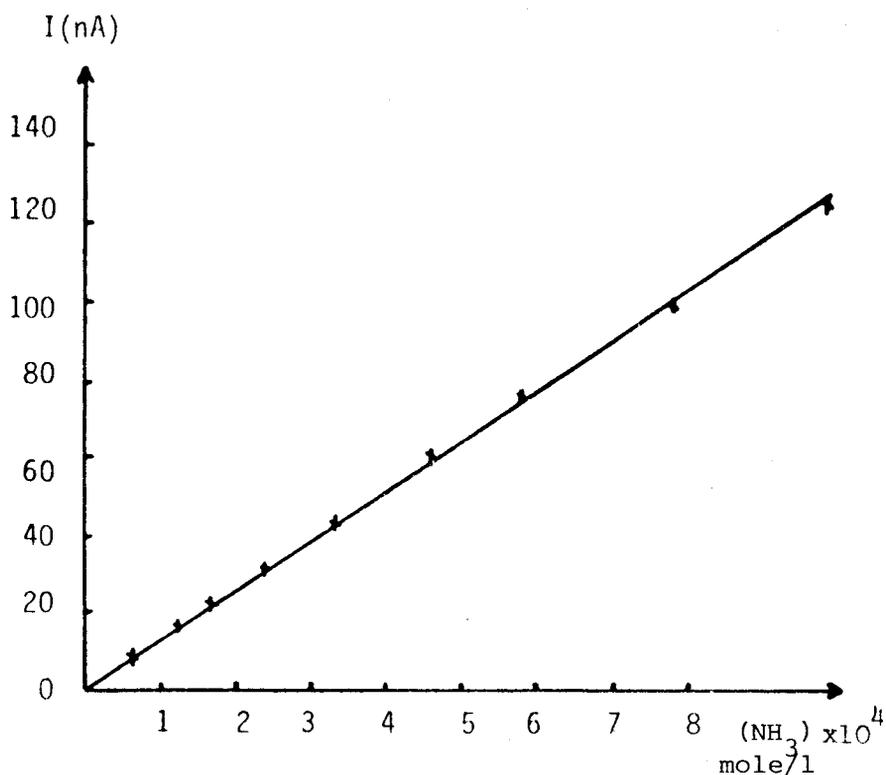


Figure XXIX - Variation de l'intensité (I) du pic polarographique situé à + 0,1 V en fonction de la concentration en ammoniac contenu dans l'acétonitrile

Les ajouts d'ammoniac en solution dans l'acétonitrile n'ont aucune influence sur les pics situés entre -2 et -2,8 volts, seul l'intensité du pic à +0,1 V varie (figure XXVIII). Cette variation est une fonction linéaire de la concentration en

ammoniac (figure XXIX). Le pic situé à +0,1 V est donc attribuable à l'oxydation de l'espèce NH_3 et la méthode des ajouts dosés permettra de déterminer les concentrations en ammoniac contenu dans l'acétonitrile.

b - Acrylonitrile

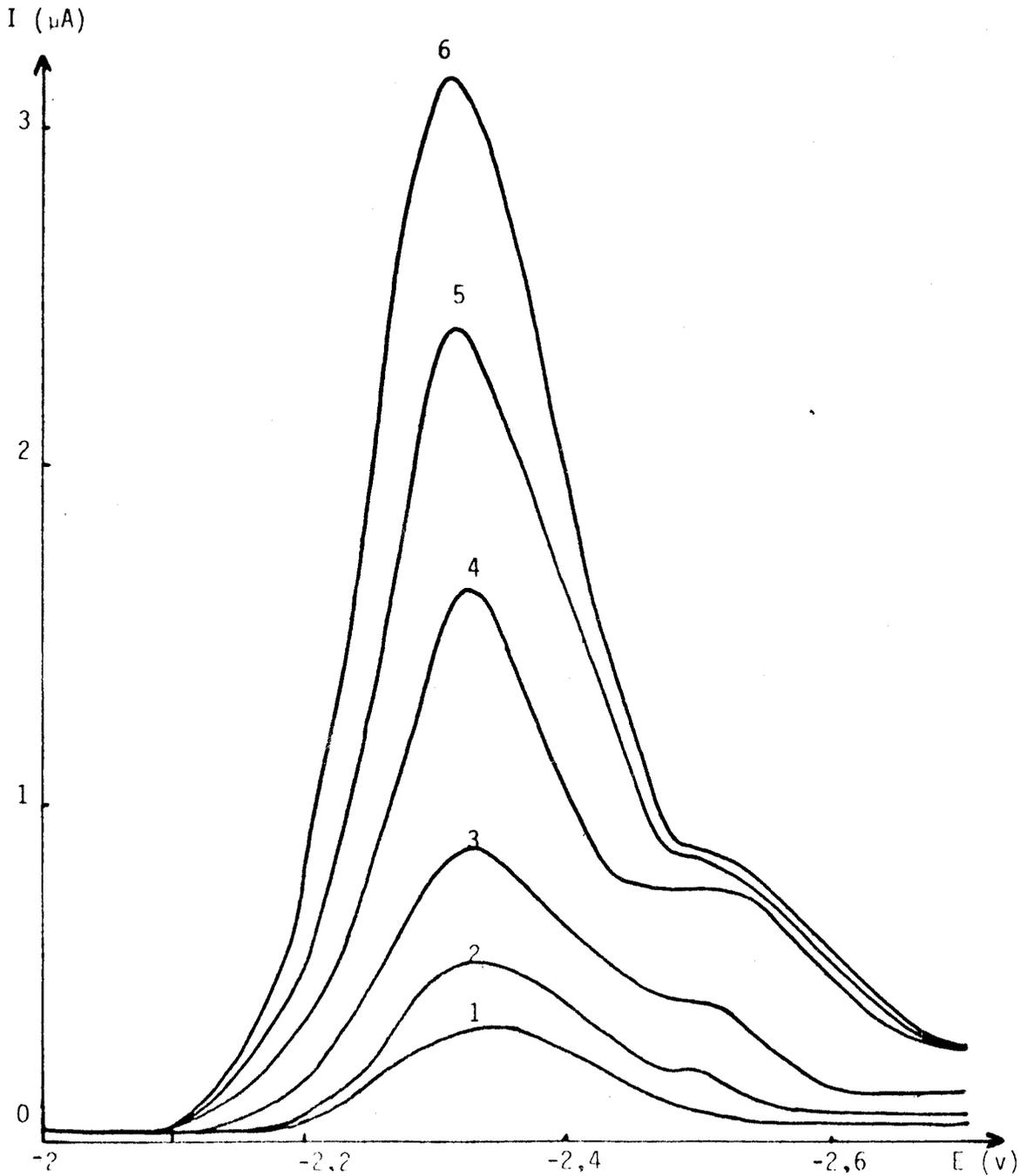


Figure XXX - Variation des pics polarographiques lors de l'addition d'acrylonitrile dans l'acétonitrile.

Concentration en acrylonitrile (mole/l) : $1,4 \cdot 10^{-3}$ (1) - $2,0 \cdot 10^{-3}$ (2) - $3,21 \cdot 10^{-3}$ (3) - $6,23 \cdot 10^{-3}$ (4) - $9,25 \cdot 10^{-3}$ (5) - $1,23 \cdot 10^{-2}$ (6)

Les essais concernent un échantillon dont la concentration initiale en acrylonitrile est de $1,4 \cdot 10^{-3}$ mole/l. L'ajout d'acrylonitrile affecte exclusivement l'intensité des pics situés entre -2,325 et -2,5 volts (figure XXX). On observe par ailleurs un déplacement du premier pic initialement situé à -2,35 V vers des potentiels moins négatifs (-2,325 V). La courbe $I = f(\text{acrylonitrile})$ (figure XXXI) est linéaire pour le pic à -2,325 V et peut à priori permettre la détermination de la concentration en impureté. Malheureusement le problème se complique lorsque la concentration initiale de l'impureté est faible ou celle de l'eau trop élevée, comme nous le verrons ultérieurement. On peut cependant affirmer que l'ensemble des deux pics concernés correspond à la réduction de l'acrylonitrile.

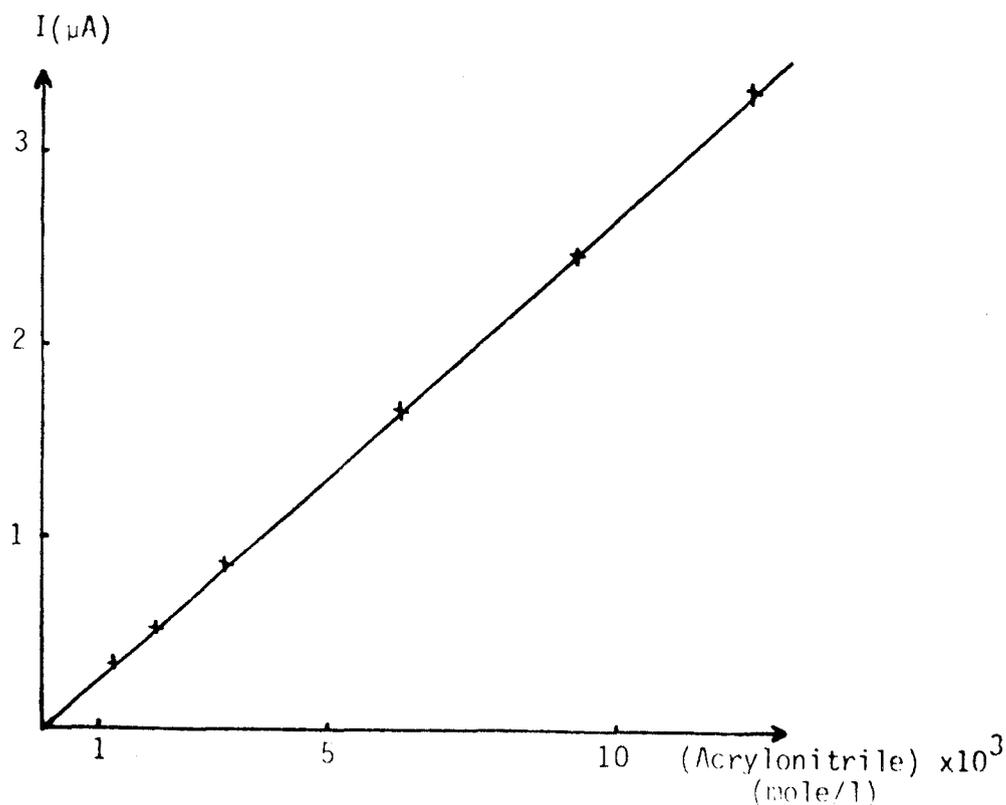


Figure XXXI - Variation de l'intensité (I) du pic polarographique situé à -2,325 V, en fonction de la concentration en acrylonitrile contenu dans l'acétonitrile.

c - Eau

L'addition d'eau à l'acétonitrile n'affecte que les pics attribuables

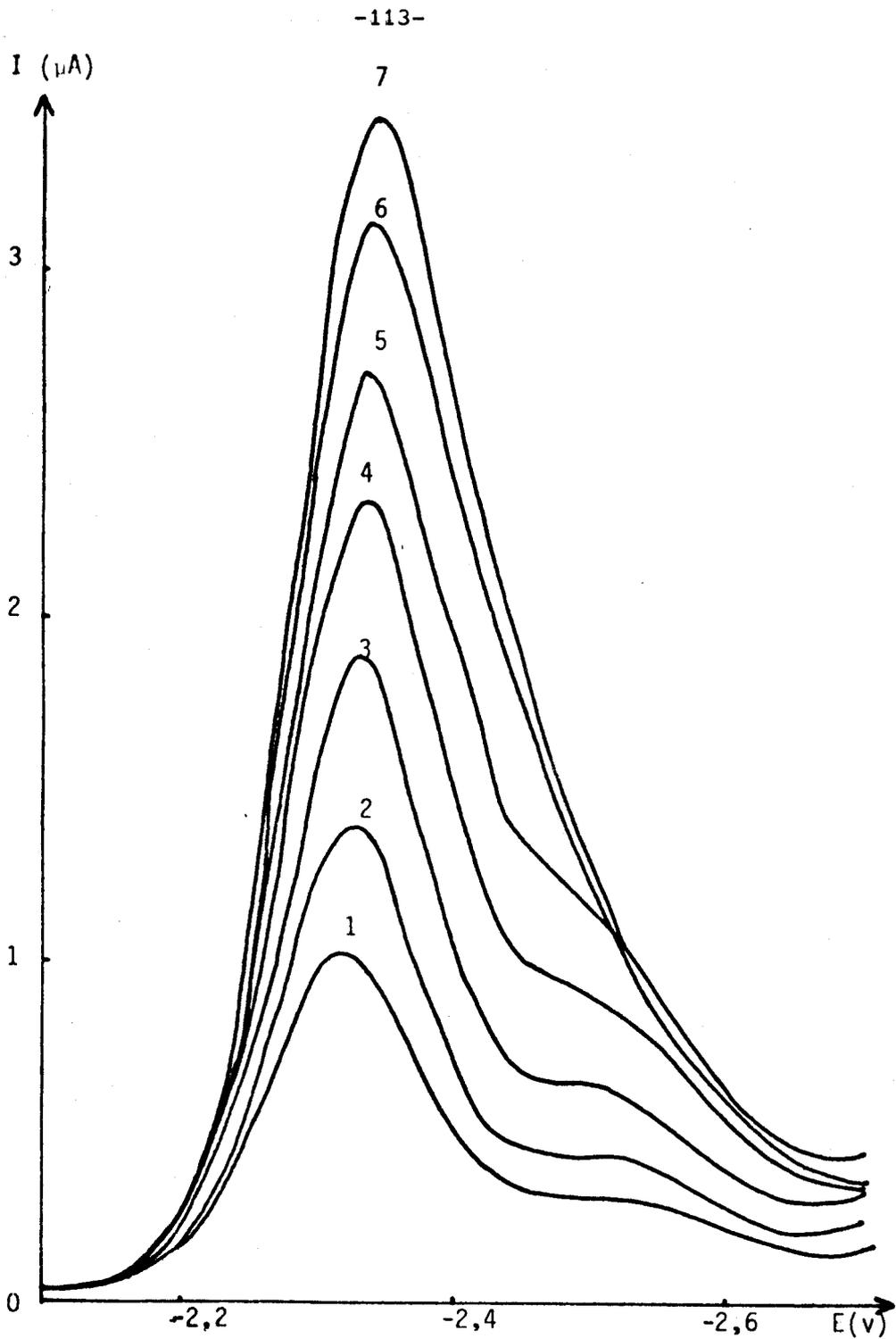


Figure XXXII - Variation des pics polarographiques lors de l'addition d'eau dans l'acétonitrile.

Concentration en eau (mole/l) : $5 \cdot 10^{-5}$ (1) - $2,2 \cdot 10^{-2}$ (2) - $6,7 \cdot 10^{-2}$ (3) - $1,33 \cdot 10^{-1}$ (4) - $2,22 \cdot 10^{-1}$ (5) - $4,44 \cdot 10^{-1}$ (6) - $6,67 \cdot 10^{-1}$ (7).

à l'acrylonitrile (-2,325 et - 2,5 V) dont la concentration est de $3 \cdot 10^{-3}$ mole/l pour les courbes de la figure (XXXII).

Il y a cependant des différences importantes. Le pic situé initialement vers $-2,325$ V se déplace dans le sens inverse du cas précédent, jusqu'à environ la valeur $-2,35$ V lorsque la concentration en eau atteint $6,7 \cdot 10^{-1}$ mole/l. Par ailleurs, toujours dans le cas où la concentration de l'acrylonitrile est de $3 \cdot 10^{-3}$ mole/l, les deux pics deviennent uniques lorsque la concentration en eau est à peu près égale à $0,4$ mole/l. L'intensité de ce pic unique reste constante lorsque (H_2O) atteint et dépasse $1,5$ mole/l. De ce fait, la courbe $I = f(H_2O)$ n'est pas linéaire (figure XXXIII) et tend vers une asymptote qui varie avec la concentration initiale en acrylonitrile.

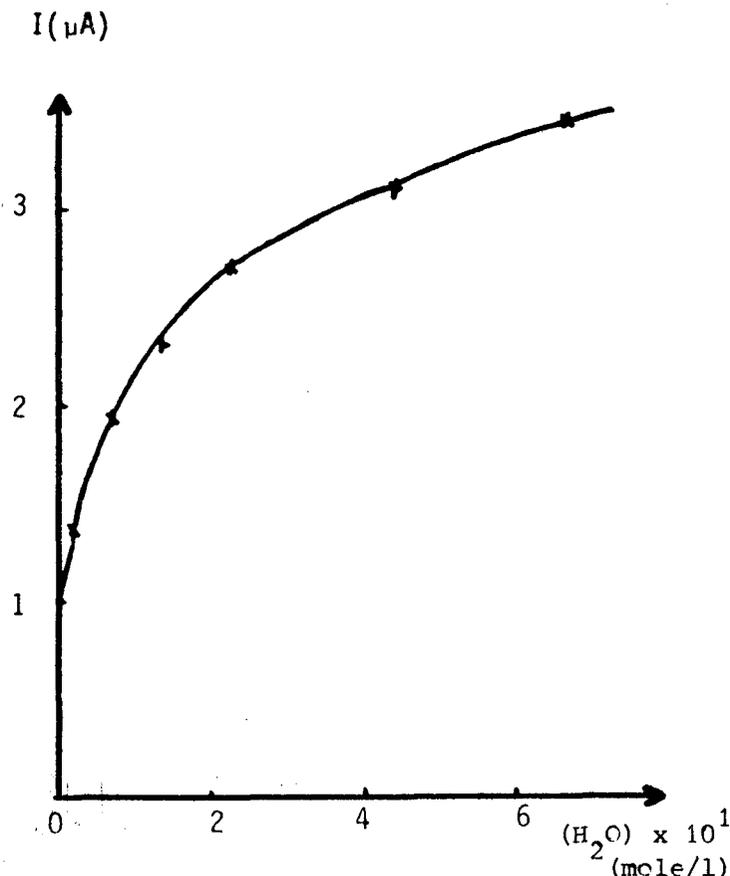


Figure XXXIII - Variation de l'intensité (I) du pic polarographique situé à $-2,325$ V en fonction de la concentration en eau contenue dans l'acétonitrile.

d - Acide acétique

Ces essais ont été conduits avec CH_3CN ayant subi une purification partielle selon la méthode préconisée par Coetzee (20). L'acétonitrile testé contient $4 \cdot 10^{-4}$ mole d'acrylonitrile, l'acide acétique étant en concentration inférieure au seuil de détection. L'acrylonitrile est caractérisé par un pic unique.

Lors des ajouts d'acide acétique (figure XXXIV) on observe une augmentation de l'intensité de tous les pics à l'exclusion de celui à $+0,1$ V attribué précédemment à l'ammoniac. Les pics situés entre $-2,2$ et $-2,9$ V sont mal définis et leurs intensités difficilement mesurables. Il apparaît cependant que le pic

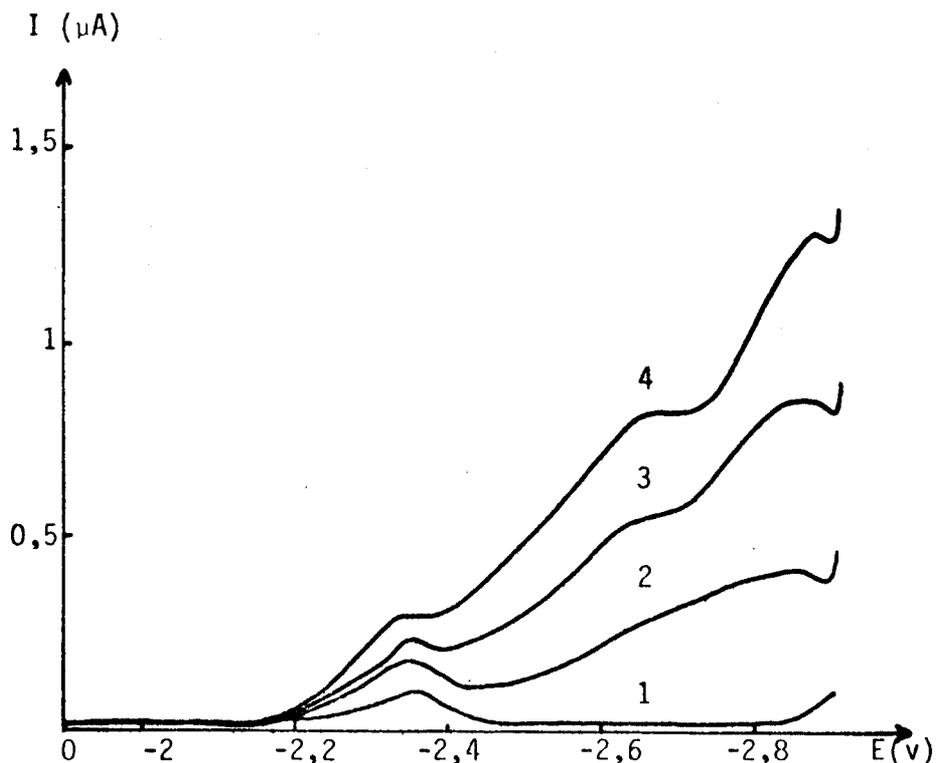


Figure XXXIV - Evolution des pics polarographiques lors de l'addition d'acide acétique dans l'acétonitrile.

Concentration en acide acétique (mole/l) :

$5 \cdot 10^{-5}$ (1) - $1,36 \cdot 10^{-3}$ (2) - $2,73 \cdot 10^{-3}$ (3) - $4,09 \cdot 10^{-3}$ (4)

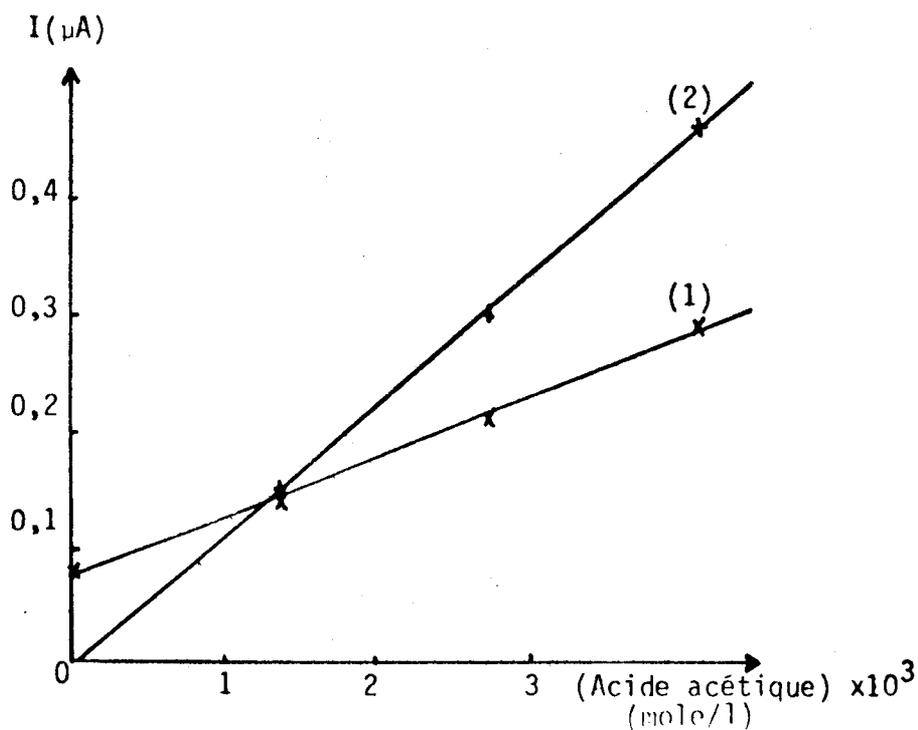


Figure XXXV - Variation de l'intensité des pics polarographiques situés à -2,325 V (1) et -2,85 V (2) en fonction de la concentration en acide acétique contenu dans acétonitrile



à -2,325 V (acrylonitrile) varie de la même manière que dans le cas des ajouts d'eau et que les deux autres, attribuables à l'acide acétique (-2,675 et -2,85 V), varient à peu près linéairement avec la concentration en CH_3COOH ajouté (figure XXXV).

e - Discussion

L'impureté donnant un pic à + 0,1 V est sans aucun doute l'ammoniac. Le double pic à -2,325 et -2,5 V n'est pas dû à la présence d'acide acétique, mais plus probablement à celle d'un nitrile insaturé tel que l'acrylonitrile. L'effet des additions d'eau est à rapprocher des résultats obtenus par Wawzonek et Duty (112), lorsqu'un donneur de proton est ajouté à des solutions de nitriles insaturés dans l'acétonitrile et la diméthylformamide. Cette même explication peut être proposée pour les phénomènes observés lors des ajouts d'acide acétique. Tout comme l'eau, l'acide acétique peut être considéré comme un donneur de proton dans l'acétonitrile. Donc l'ajout d'eau et d'acide doit faciliter la réduction du complexe π de la double liaison de l'acrylonitrile et ainsi provoquer la croissance du pic.

Enfin les deux derniers pics mal définis à -2,675 et -2,85 V sont dus à la présence d'acide acétique comme le montrent les ajouts (figure XXXIV).

La polarographie permet donc de déterminer la concentration en ammoniac sans problème particulier et ceci avec une détection limite, déterminée expérimentalement, de $5 \cdot 10^{-6}$ mole/l. La concentration de l'acrylonitrile peut être évaluée par cette technique mais en prenant un maximum de précautions vis à vis de l'humidité, chose toujours très difficile. Enfin, même si sa présence peut être détectée par polarographie, le dosage de l'acide acétique apparaît comme très délicat. Nous verrons ultérieurement que la chromatographie conduit à une détermination plus sûre et plus facile des concentrations de ces deux dernières impuretés.

Notons enfin que la présence d'impuretés telles que l'acétate d'ammonium, l'isocyanide ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{NH}$) peut être détectée par la méthode polarographique mais que nous n'y sommes pas spécialement intéressés car elles n'ont pas été décelées dans les échantillons d'acétonitrile que nous avons utilisés.

3 - Résultats chromatographiques

Dans nos conditions de travail, mentionnées précédemment, l'allure générale des chromatogrammes pour l'acétonitrile commercial est schématisée sur la figure (XXXVI). On observe, en plus de celui de l'acétonitrile, cinq pics dont les intensités relatives varient suivant la provenance de l'acétonitrile. Ils correspondent aux impuretés suivantes : méthanol (1), éthanol (2), acrylonitrile (3), acide acétique (4) et propionitrile (5).

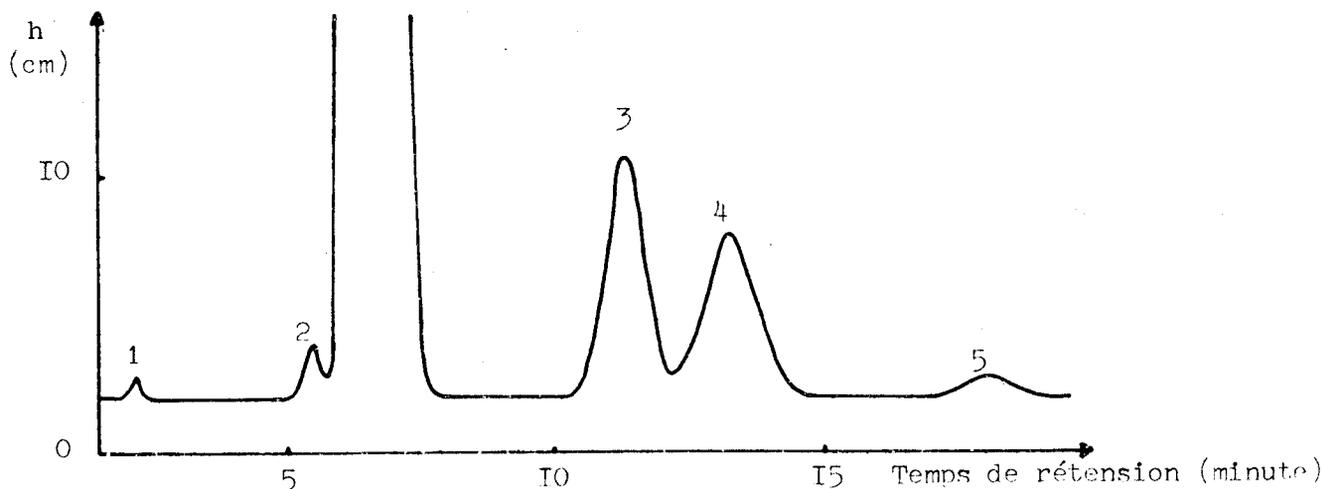


Figure XXXVI - Allure générale de chromatogrammes d'acétonitrile commercial. (sensibilité 10 - atténuation 512)

L'identification de l'acide acétique a été délicate en raison de la variation du temps de rétention en fonction de la concentration. Le tableau (XXVII) donne les temps de rétention correspondants aux impuretés dans les conditions d'analyse.

Le temps de rétention donné par l'acide acétique est une valeur moyenne. Par exemple il augmente de 13,45 à 15,8 minutes lorsque la concentration en

CH_3COOH diminue de $1,75 \cdot 10^{-2}$ à $4,4 \cdot 10^{-2}$ mole/l.

Nature de l'impureté	Temps de rétention (minute)	détection limite (mole/l)
méthanol	2,2	$3 \cdot 10^{-7}$
éthanol	5,45	$2,5 \cdot 10^{-6}$
acrylonitrile	11,3	$3 \cdot 10^{-6}$
acide acétique	14,6 (valeur moyenne)	$5 \cdot 10^{-5}$
propionitrile	18,6	$7 \cdot 10^{-7}$

Tableau XXVII - Temps de rétention et détection limite des impuretés contenues dans l'acétonitrile.

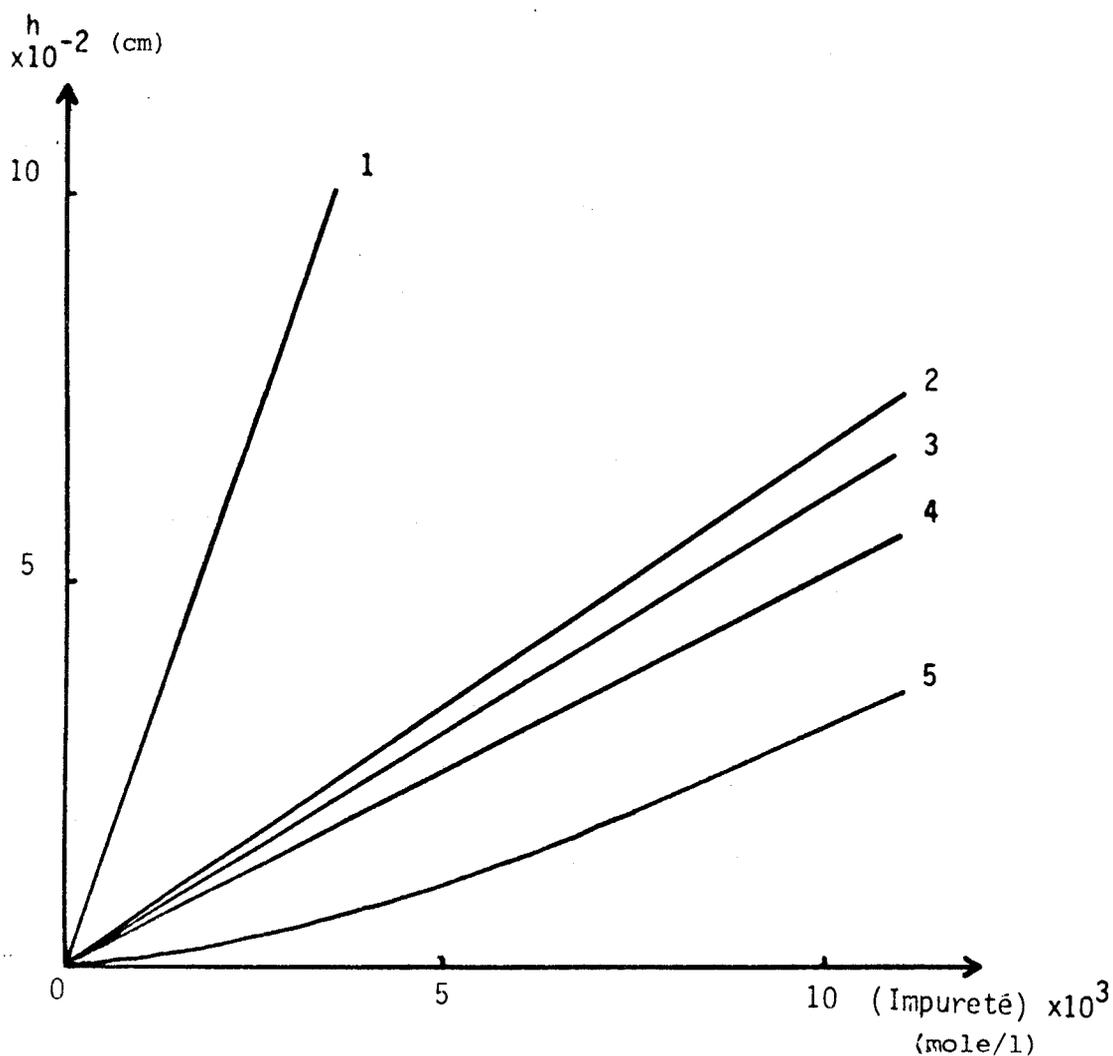


Figure XXXVII - Variation de la hauteur des pics chromatographiques (h) en fonction de la concentration des impuretés contenues dans l'acétonitrile (sensibilité 10 - atténuation 8) - méthanol (1) - acrylonitrile (2) - éthanol (3) - propionitrile (4) - acide acétique (5)

Les courbes d'étalonnage, hauteur de pic en fonction de la concentration, (figure XXXVII) sont linéaires pour toutes les impuretés sauf pour l'acide acétique pour lequel la linéarité n'est obtenue qu'à des concentrations supérieures à $7,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Ces courbes permettent, même pour CH_3COOH , de déterminer les concentrations des différentes impuretés.

Les détections limites, déterminées expérimentalement, sont données dans le tableau (XXVII). Pour l'acide acétique, en raison de la non linéarité, la détection limite a été évaluée comme la concentration correspondant à la hauteur de pic de 2,5 mm sur le chromatographe pour la sensibilité la plus élevée.

Ces résultats montrent que les détections limites sont bonnes. La plus faible, celle de l'acide acétique, est de $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l.

4 - Dosage de l'eau

L'ensemble entièrement automatique pour le dosage coulométrique de l'eau comprend : un titrimètre, un chronoampérostas et une cellule de dosage. Cette méthode dérive de celle de Karl Fischer. L'iode, espèce titrante, est générée dans la cellule de titrage par électrolyse et le point final du dosage est déterminé à l'aide de deux électrodes indicatrices, par potentiométrie à courant constant .

La détection limite est inférieure à 1 ppm soit $4,3 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'eau avec une précision de 5 %.

5 - Conclusion

Les essais polarographiques et chromatographiques mettent en évidence les différentes impuretés présentes dans l'acétonitrile et en particulier l'acide acétique et l'ammoniac, produits d'hydrolyse de CH_3CN . La concentration de chaque impureté peut être déterminée : l'ammoniac par polarographie avec une détection limite de $5 \cdot 10^{-6}$ mole/l, le méthanol, l'éthanol, l'acrylonitrile, l'acide acétique et le propionitrile par chromatographie en phase gazeuse avec des

détections limites respectivement égales à $3 \cdot 10^{-7}$, $2,5 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-5}$ et $7 \cdot 10^{-7}$ mole/l. Enfin la teneur en eau est évaluée par dosage coulométrique avec une détection limite inférieure à $4,3 \cdot 10^{-5}$ mole/l.

II - Influence des impuretés sur les solutions étudiées

A ce stade de notre travail, nous disposons de méthodes analytiques permettant de doser les impuretés contenues dans l'acétonitrile à des niveaux de concentrations en rapport avec nos besoins. Pour l'étude conductimétrique, il fallait connaître les impuretés gênantes et déterminer à partir de quelles concentrations, on pourrait négliger leurs effets. Deux séries d'essais ont été effectuées en ce sens. D'une part une étude chromatographique a montré l'influence conjuguée de l'eau et de certaines impuretés. D'autre part une étude conductimétrique a permis de déterminer la variation de la conductance équivalente en fonction de la concentration en impuretés et ceci pour tous les sels que nous avons été amenés à étudier : le bromure d'aluminium, les bromures de tétraméthylammonium (TMABr) et de tétraéthylammonium (TEABr), et les tétrabromoaluminates de tétraméthylammonium (TMA AlBr_4) et de tétraéthylammonium (TEA AlBr_4).

1 - Etude chromatographique

A un volume connu d'acétonitrile, contenant les impuretés à des concentrations déterminées au préalable, une quantité connue du sel à étudier est ajoutée et on suit en fonction du temps, l'évolution des pics correspondants. Cette opération est effectuée pour les cinq sels.

Seules les impuretés acrylonitrile et acide acétique ont été prises en considération, en effet pour l'éthanol, le méthanol et le propionitrile aucune variation de hauteur de pic n'est observée dans tous les essais. Les concentrations initiales sont de $2,31 \cdot 10^{-2}$ mole/l d'acrylonitrile et de $3,67 \cdot 10^{-2}$ mole/l d'acide acétique.

a - Ajout de AlBr_3

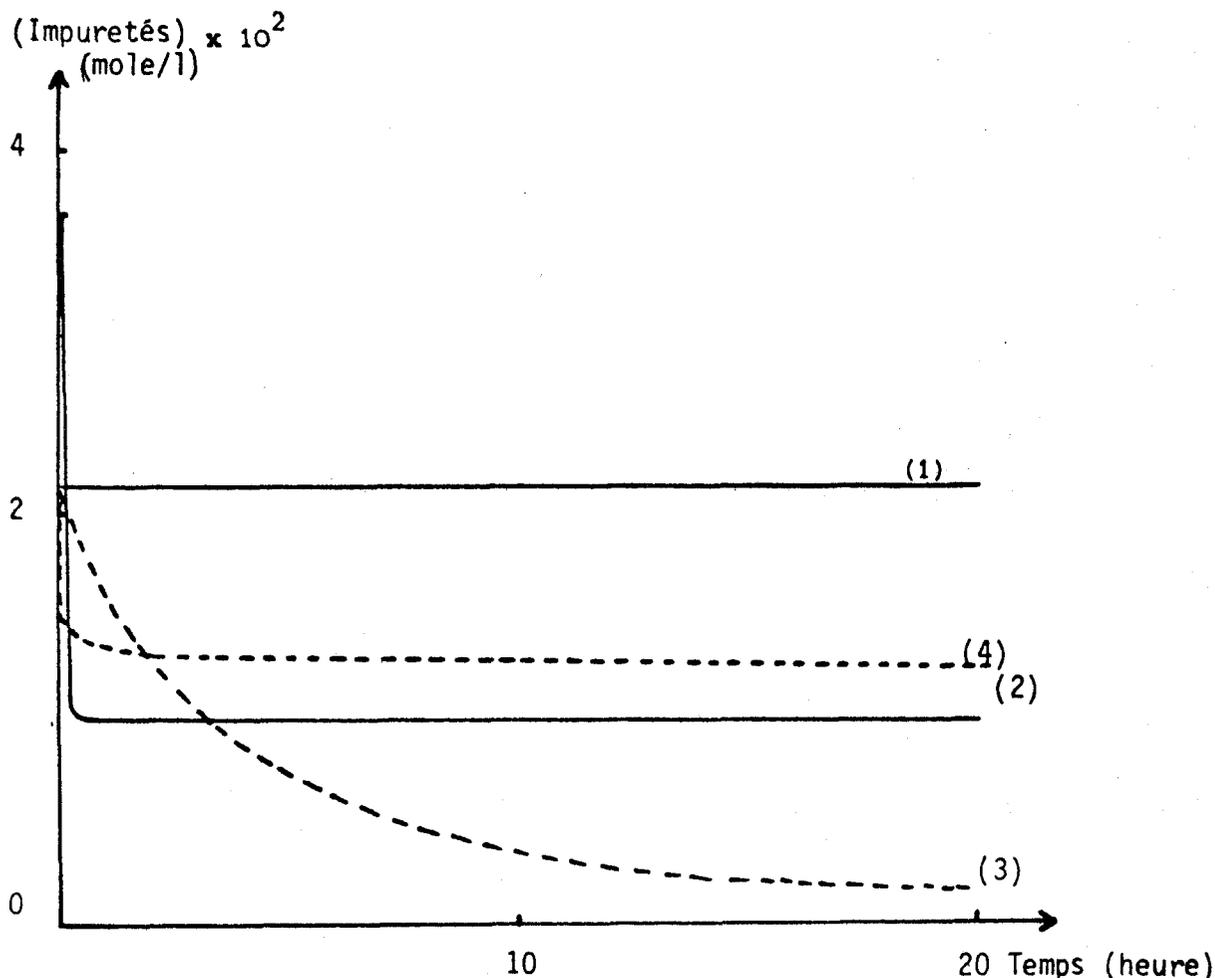


Figure XXXVIII - Variation de la concentration en impureté contenue dans l'acétonitrile en fonction du temps de réaction lorsque AlBr_3 est additionné.

milieu anhydre: acrylonitrile (1) - acide acétique (2)
 en présence d'eau: acrylonitrile (3) - acide acétique (4)

La quantité de bromure d'aluminium mis en solution est variable d'un essai à l'autre mais dans tous les cas sa concentration est supérieure à celle des impuretés. Lorsque l'acétonitrile est exempt d'eau (concentration inférieure à 1ppm), alors que la concentration en acrylonitrile reste constante en fonction du temps de réaction, celle de l'acide acétique diminue très rapidement pour se stabiliser vers $1,05 \cdot 10^{-2}$ mole/l pour un rapport (acide acétique / $\text{AlBr}_3 \approx 5 \cdot 10^{-2}$) (figure XXXVIII). Par contre lorsqu'on introduit au préalable une cer-

taine quantité d'eau, pour notre cas $2,78 \cdot 10^{-2}$ mole/l, on observe une décroissance du pic de l'acrylonitrile (figure XXXVIII) et toujours la diminution de la concentration en acide acétique. Signalons que la valeur de la concentration au palier pour l'acide acétique varie un peu suivant les essais. La diminution des pics de l'acrylonitrile et de l'acide acétique n'est pas due à l'eau contenue dans le solvant, comme nous l'avons vérifié.

Nous pouvons, dès à présent, dire que l'acide acétique sera une impureté gênante pour l'étude conductimétrique de AlBr_3 dans CH_3CN alors que l'acrylonitrile le sera en présence d'eau. L'intervention de l'eau lors de la réaction entre AlBr_3 et l'acrylonitrile est bien mise en évidence.

b - Ajout de TMABr et TEABr

Quelque soit la quantité de TMABr ou de TEABr ajoutée à CH_3CN et le temps de réaction on n'observe aucune variation des pics donc de la concentration des divers impuretés.

L'étude des sels TMABr et TEABr dans CH_3CN ne semble pas devoir être contrariée par la présence des impuretés.

c - Ajout de TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4

Les sels de TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 ont été synthétisés en milieu fondu (annexe A - 2). Avec TMA AlBr_4 on observe, mais atténués, les mêmes phénomènes que pour AlBr_3 c'est à dire la diminution du pic de l'acide acétique en milieu anhydre ou non ($\text{H}_2\text{O} = 2,78 \cdot 10^{-2}$ mole/l) et celle du pic correspondant à l'acrylonitrile seulement en présence d'eau (figure XXXIX). Par contre pour TEA AlBr_4 aucune variation sensible des concentrations des impuretés n'est relevée.

Il faut signaler que si au lieu d'introduire dans l'acétonitrile les sels TMA AlBr_4 ou TEA AlBr_4 préalablement synthétisés, ces mêmes sels sont préparés

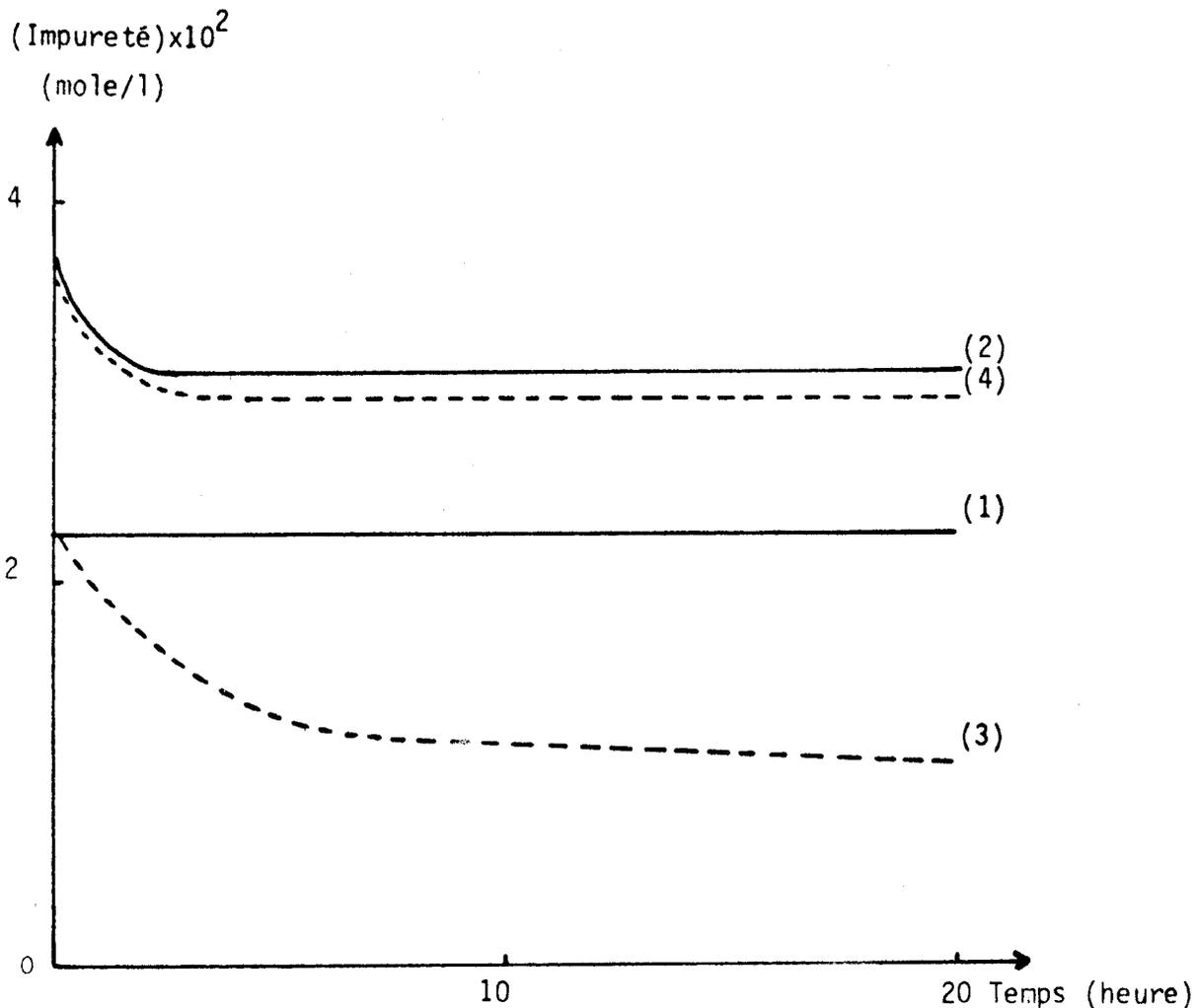


Figure XXXIX - Variation de la concentration en impureté contenue dans l'acétonitrile en fonction du temps de réaction lorsque TMA AlBr₄ est ajouté.

milieu anhydre : acrylonitrile(1) - acide acétique(2)
 en présence d'eau : acrylonitrile(3) - acide acétique(4)

directement dans le solvant étudié en ajoutant à TMABr ou TEABr en solution les quantités nécessaires de AlBr₃, les phénomènes observés sont différents. Cette fois les variations des pics sont à peu près identiques au cas de AlBr₃ seul. Cela signifie qu'il y a concurrence entre les impuretés et TMABr ou TEABr lors de la réaction avec AlBr₃.

d - Conclusion

Aucun composé défini entre les sels et les impuretés n'est mis en évidence.

L'étude chromatographique donne un certain nombre d'enseignements mais ne permet pas de conclure sur l'influence des impuretés vis à vis des cinq sels étudiés. Elle montre l'influence de l'eau sur le comportement de l'acrylonitrile et prévoit que l'acide acétique et l'acrylonitrile sont des impuretés gênantes pour l'étude conductimétrique de AlBr_3 et TMA AlBr_4 dans l'acétonitrile. Mais il ne faut pas oublier que la chromatographie implique de travailler à des températures assez élevées (120°C pour la colonne et 150°C pour l'injecteur) et donc que certains complexes ou associations entre impuretés et sels, susceptibles d'exister à température ambiante, seraient détruites à la température de travail.

L'étude conductimétrique sur l'influence de la concentration en impuretés vis à vis de la conductance équivalente a été effectuée en vue de préciser ces phénomènes.

2 - Etude conductimétrique

a - Résultats expérimentaux

Les résultats chromatographiques suggèrent d'effectuer deux types d'essais : en milieu anhydre et en présence de quantités connues d'eau. Les concentrations initiales des impuretés sont toutes inférieures aux limites de détection. A une solution dans l'acétonitrile du sel étudié sont ajoutées des quantités croissantes de l'impureté et on suit la variation de la conductance équivalente en fonction de la concentration de cette impureté. Celle-ci est ajoutée à l'état pur de façon à rendre les variations de volumes négligeables et donc de considérer que la concentration du sel reste constante durant toute la manipulation. Les concentrations en électrolytes sont de $3,48 \cdot 10^{-3}$ mole/l pour TMA Br , $3,95 \cdot 10^{-3}$ mole/l pour TEA Br , $7,55 \cdot 10^{-3}$ mole/l pour AlBr_3 et respectivement de $3,91 \cdot 10^{-3}$ et $3,13 \cdot 10^{-3}$ mole/l pour TMA AlBr_3 et TEA AlBr_4 .

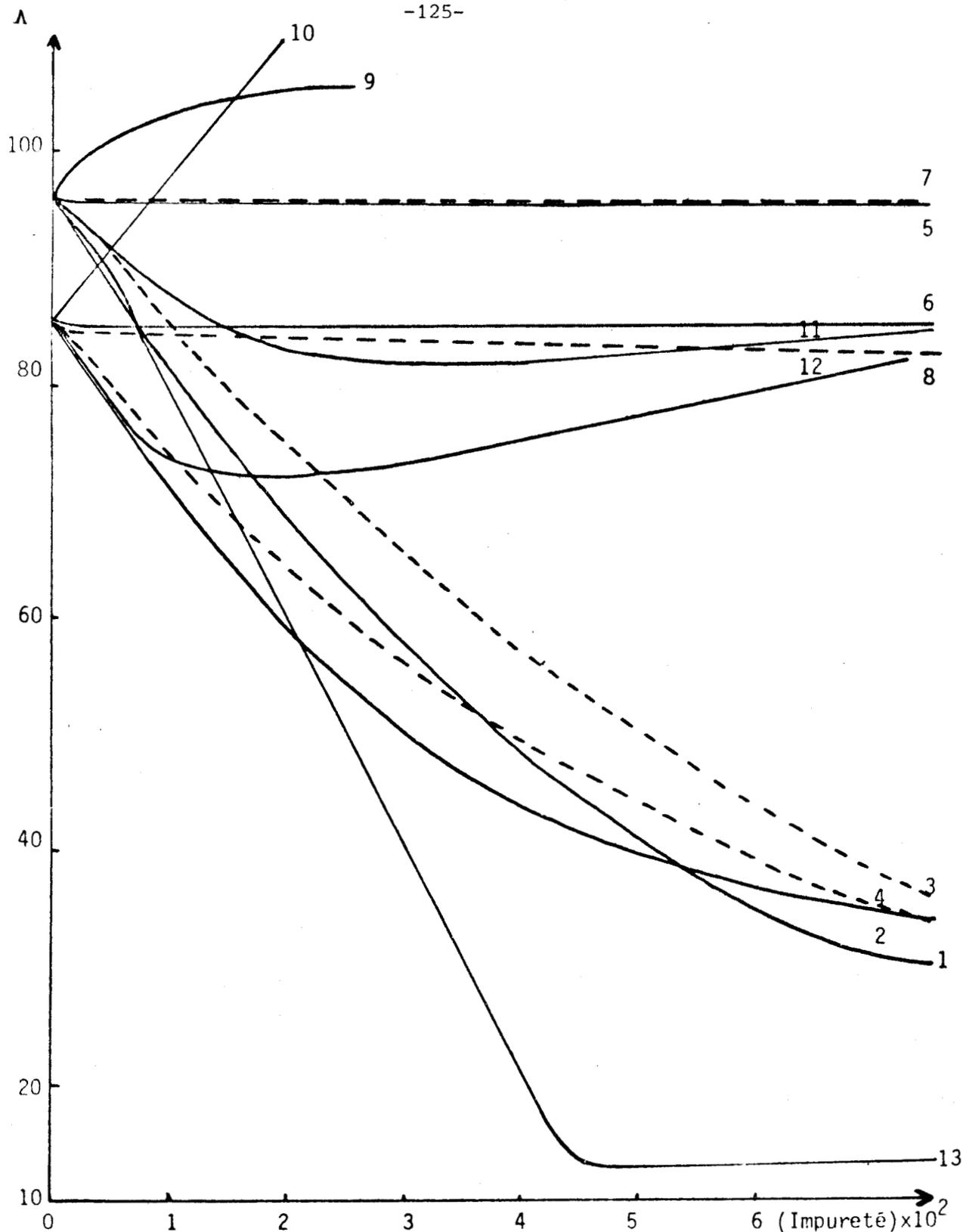


Figure XL - Variation de la conductance équivalente d'une solution de AlBr_3 en fonction de la concentration en impureté contenue dans l'acétonitrile.

- Milieu anhydre ($< 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'eau) : méthanol (1) - éthanol (3) - propionitrile (5) - acrylonitrile (7) - ammoniac (9) - acide acétique (11)
- En présence d'eau ($4,04 \cdot 10^{-5}$ mole/l) : méthanol (2) - éthanol (4) - propionitrile (6) - acrylonitrile (8) - ammoniac (10) - acide acétique (12)
- Addition d'eau (13)

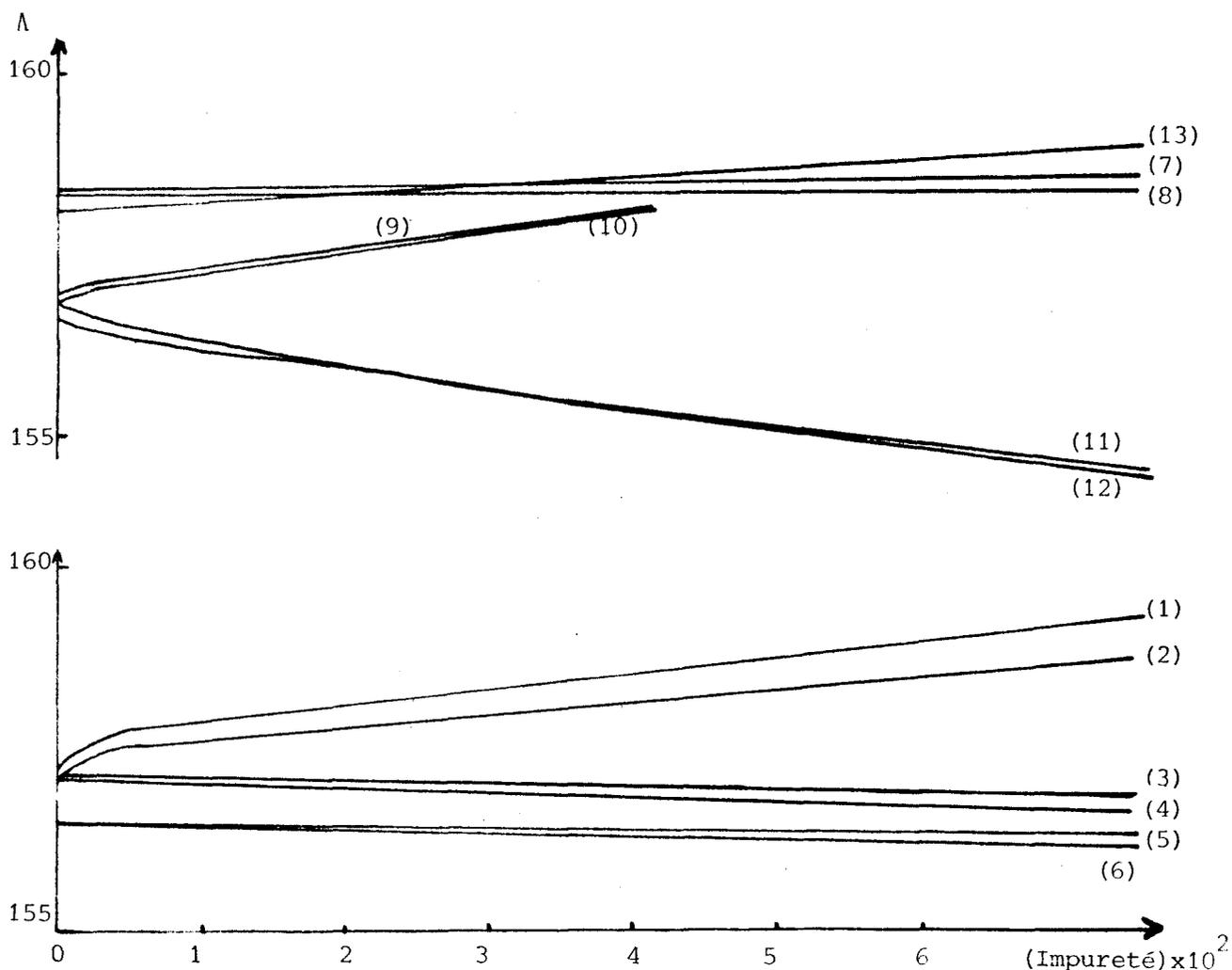


Figure XLI - Variation de la conductance équivalente d'une solution de TMABr en fonction de la concentration en impureté contenue dans l'acétonitrile.

- Milieu anhydre ($< 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'eau) : méthanol (1) - éthanol (3) - propionitrile (5) - acrylonitrile (7) - ammoniac (9) - acide acétique (11)
- En présence d'eau ($2,22 \cdot 10^{-5}$ mole/l) : méthanol (2) - éthanol (4) - propionitrile (6) - acrylonitrile (8) - ammoniac (10) - acide acétique (12)
- Addition d'eau (13)

Les essais conductimétriques ont été conduits avec une seule concentration pour chacun des cinq sels étudiés, de ce fait les variations étudiées ne concernent qu'une seule valeur de conductance équivalente et non pas la valeur limite Λ_0 . Ceci devrait tout de même donner une idée assez précise sur l'influence de toutes les impuretés.

La répétabilité des mesures a été vérifiée en réalisant une série de trois essais pour chaque sel et chaque impureté. Les variations de conductance équiva-

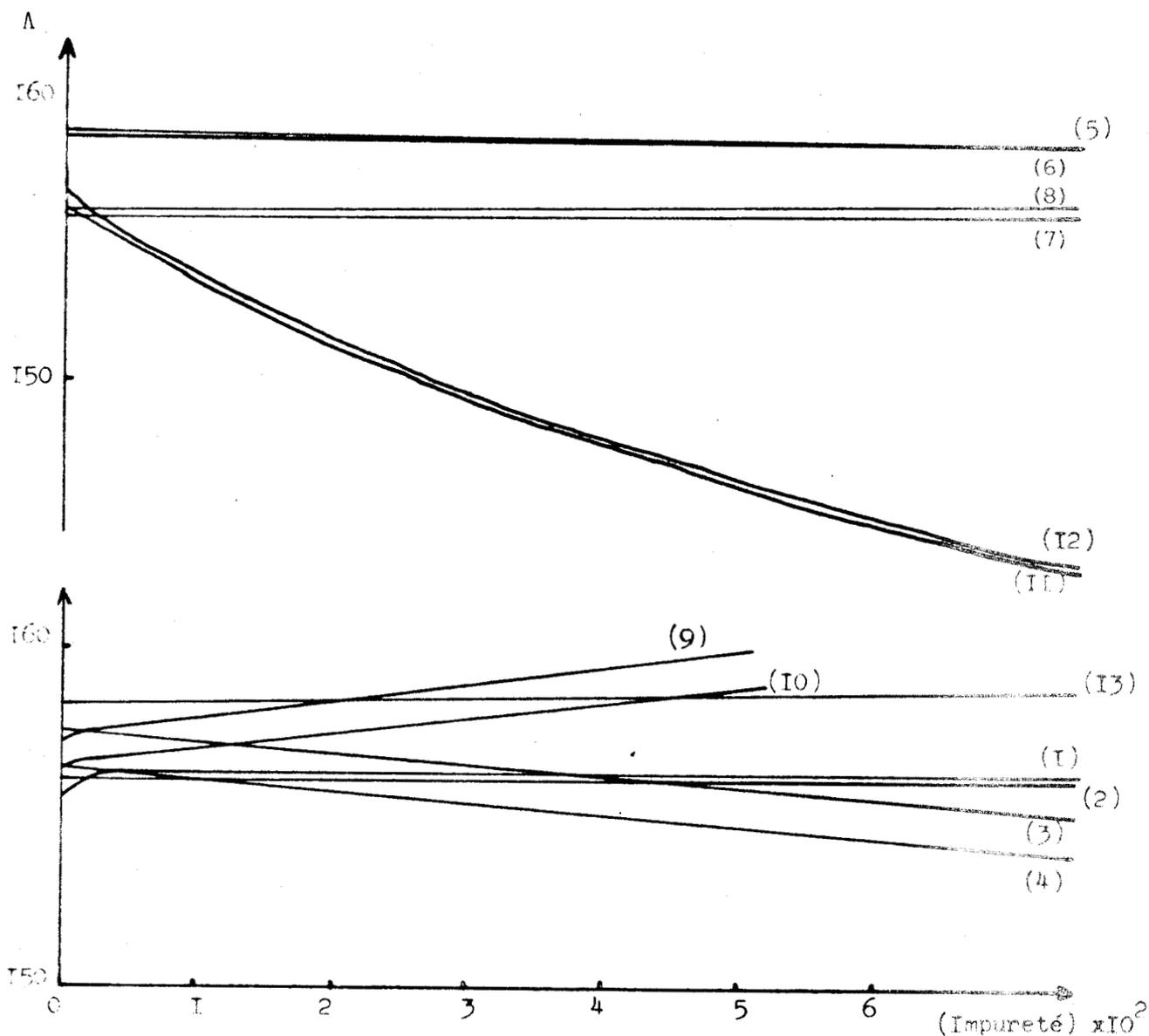


Figure XLIII - Variation de la conductance équivalente d'une solution de TEABr en fonction de la concentration en impureté contenue dans l'acétonitrile.

- Milieu anhydre ($< 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'eau) : méthanol (1) - éthanol (3) - propionitrile (5) - acrylonitrile (7) - ammoniac (9) - acide acétique (11)
- En présence d'eau ($2,22 \cdot 10^{-2}$ mole/l) : méthanol (2) - éthanol (4) - propionitrile (6) - acrylonitrile (8) - ammoniac (10) - acide acétique (12)
- Addition d'eau (13)

lente en fonction de la concentration en impuretés sont regroupées par sels (figure XL à XLIV). Elles montrent l'influence de l'eau, du méthanol, de l'éthanol, de l'acide acétique, de l'acrylonitrile, du propionitrile et de l'ammoniac dans le cas où le solvant acétonitrile est anhydre ($(H_2O) < 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l) et dans celui où la concentration en eau est de $2,22 \cdot 10^{-2}$ mole/l avec TMABr et

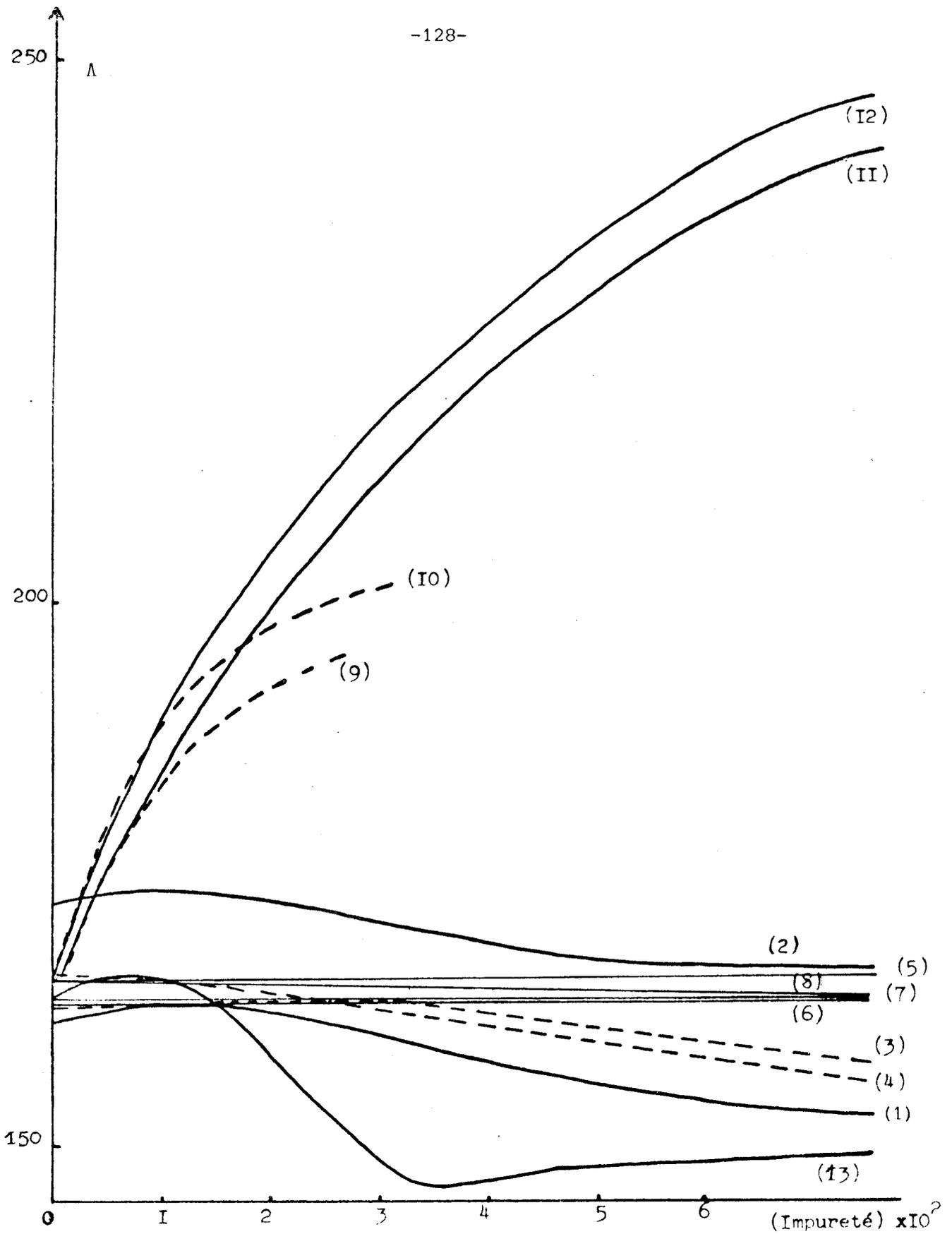


Figure XLIII - Variation de la conductance équivalente d'une solution de TMA AlBr_4 , en fonction de la concentration en impureté contenue dans l'acétonitrile



Lire $\Lambda + 2$ pour (1), et $\Lambda - 6$ pour (2)

- Milieu anhydre ($< 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'eau) : méthanol (1) - éthanol (3) - propionitrile (5) - acrylonitrile (7) - ammoniac (9) - acide acétique (11)
- En présence d'eau ($4,04 \cdot 10^{-5}$ mole/l) : méthanol (2) - éthanol (4) - propionitrile (6) - acrylonitrile (8) - ammoniac (10) - acide acétique (12)
- Addition d'eau (13)

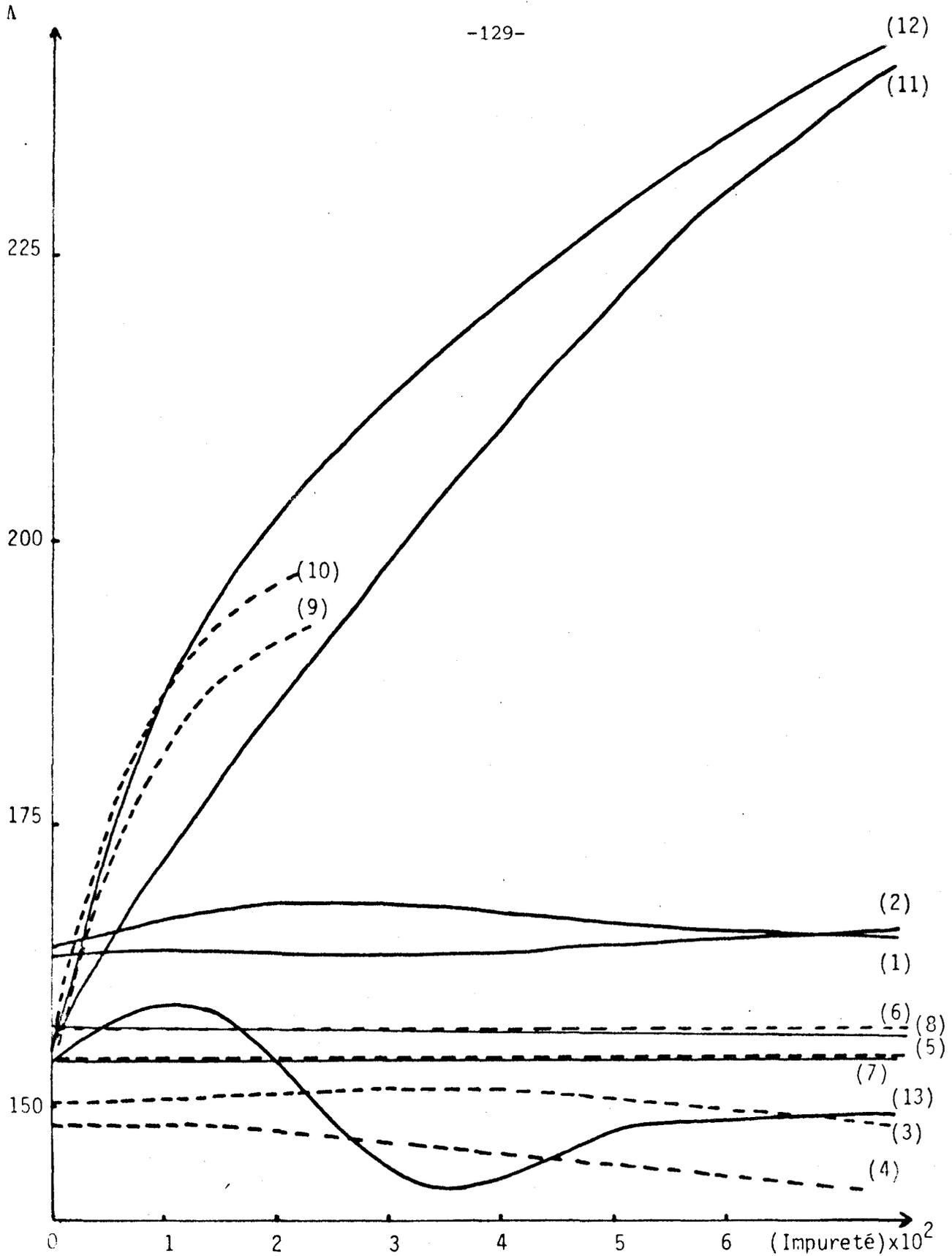


Figure XLIV - Variation de la conductance équivalente d'une solution de TEA AlBr_4 en fonction de la concentration en impureté contenue dans l'acétonitrile.

Lire $\Lambda - 10$ pour (1), $\Lambda - 9$ pour (2), $\Lambda + 4$ pour (3) et $\Lambda + 9$ pour (4)

- Milieu anhydre ($< 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'eau) : méthanol (1) - éthanol (3) - propionitrile (5) - acrylonitrile (7) - ammoniac (9) - acide acétique (11)

- En présence d'eau ($4,04 \cdot 10^{-3}$ mole/l) : méthanol (2) - éthanol (4) - propionitrile (6) - acrylonitrile (8) - ammoniac (10) - acide acétique (12)

- Addition d'eau (13)

TEABr et de $4,04 \cdot 10^{-3}$ mole/l avec les trois autres sels. Pour un même électrolyte, toutes les courbes relatives aux différentes impuretés sont regroupées sur une seule figure. Les variations enregistrées ne sont pas simples, mais il était intéressant de dégager de cet ensemble de résultats les valeurs des concentrations en dessous desquelles l'intervention des impuretés est négligeable.

(Impureté)	5×10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Méthanol	-0,01	-0,05	-1	-15	-70
Ethanol	-0,03	-0,05	-1,1	-12	-70
Propionitrile	-0,01	-0,025	-0,1	-0,4	-0,8
Acrylonitrile	+0,001	-0,005	-0,05	-0,15	-0,4
(H ₂ O) < $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l					
Acrylonitrile	-0,005	-0,01	-0,07	-0,3	-3
(H ₂ O) = $4,04 \cdot 10^{-3}$ mole/l					
Ammoniac	+0,025	+0,15	+1,5	+10	-
Acide acétique	-0,03	-0,07	-1	-10	-9,5
Eau	-0,03	-0,1	-1	-20	-90

Tableau XXVIII - Variation en pourcentage des conductances équivalentes d'une solution de $AlBr_3$ ($7,55 \cdot 10^{-3}$ mole/l) en fonction de cinq concentrations en impureté contenue dans l'acétonitrile

Dans les tableaux (XXVIII à XXXII) sont reportées, pour chacun des sels, les variations en pourcentage des conductances équivalentes pour cinq concentrations: $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} mole d'impureté par litre. Les signes négatif ou positif placés devant chaque valeur signifie que la conductance équivalente diminue ou croit lorsque la concentration des impuretés augmente.

Les valeurs déterminées avec un solvant anhydre ou contenant de l'eau sont voisines pour toutes les impuretés sauf l'acrylonitrile. De ce fait, deux valeurs figurent dans les tableaux dans le cas de l'acrylonitrile et une seu-

(Impureté)	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Méthanol	+ 0,005	+ 0,01	+ 0,08	+ 0,4	+ 1,3
Ethanol	0	0	- 0,005	-0,04	- 0,2
Propionitrile	0	- 0,001	- 0,007	-0,02	- 0,15
Acrylonitrile	0	0	+ 0,005	+0,04	+ 0,1
(H ₂ O) < $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l					
Acrylonitrile	0	0	+ 0,005	+0,04	+ 0,1
(H ₂ O) = $2,22 \cdot 10^{-2}$ mole/l					
Ammoniac	0	+ 0,0006	+ 0,05	+0,2	+ 2
Acide acétique	0	- 0,0006	- 0,02	-0,3	- 1,9
Eau	+ 0,0002	+ 0,0025	+ 0,01	+0,08	+ 0,8

Tableau XXIX - Variation en pourcentage des conductances équivalentes d'une solution de TMABr ($3,48 \cdot 10^{-3}$ mole/l) en fonction de cinq concentrations en impureté contenue dans l'acétonitrile.

(Impureté)	5×10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Méthanol	+ 0,002	+0,004	+0,08	+0,1	+0,15
Ethanol	-0,0005	-0,001	-0,007	-0,12	-1,05
Propionitrile	0	-0,0008	-0,007	-0,02	-0,15
Acrylonitrile	0	+0,004	+0,01	+0,05	+0,1
(H ₂ O) < $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l					
Acrylonitrile	0	+0,004	+0,01	+0,05	+0,1
(H ₂ O) = $2,22 \cdot 10^{-2}$ m/l					
Ammoniac	+0,006	+0,015	+0,075	+0,25	+1,9
Acide acétique	-0,006	-0,01	-0,08	-0,8	-4,4
Eau	0	+0,0025	+0,007	+0,04	+0,12

Tableau XXX - Variation en pourcentage des conductances équivalentes d'une solution de TEABr ($3,95 \cdot 10^{-3}$ mole/l) en fonction de cinq concentrations en impureté contenue dans l'acétonitrile.



(Impureté)	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Méthanol	+0,005	+0,01	+0,1	-0,6	-5
Ethanol	-0,004	-0,008	-0,02	-0,3	-6,6
Propionitrile	+0,0003	+0,0007	+0,008	+0,015	+0,075
Acrylonitrile	+0,0003	+0,0007	+0,015	+0,045	+0,07
$(H_2O) < 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l Acrylonitrile	+0,0003	+0,0007	-0,002	-0,09	-1,24
$(H_2O) = 4,0410^{-3}$ mole/l Ammoniac	+0,03	+0,15	+2	+14	+27,5
Acide acétique	+0,02	+0,1	+1,8	+12	+65
Eau	+0,02	+0,04	+0,3	+1,1	-8,9

Tableau XXXI - Variation en pourcentage de la conductance équivalente d'une solution de TMA $AlBr_4$ ($3,91 \cdot 10^{-3}$ mole/l) en fonction de cinq concentrations en impureté contenue dans l'acétonitrile.

(Impureté)	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Méthanol	+0,004	+0,008	+0,1	+1,25	+2,8
Ethanol	-0,002	-0,004	-0,02	-0,3	-4
Propionitrile	+0,001	+0,0025	+0,01	+0,03	+0,09
Acrylonitrile	+0,0003	+0,0007	+0,007	+0,02	+0,07
$(H_2O) < 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l Acrylonitrile	+0,003	+0,0007	+0,007	-0,004	-0,8
$(H_2O) = 4,0410^{-3}$ mole/l Ammoniac	+0,03	+0,1	+2,8	+18,5	+32
Acide acétique	+0,03	+0,15	+2	+15	+65
Eau	+0,02	+0,06	+0,45	+3	-3

Tableau XXXII - Variation en pourcentage de la conductance équivalente d'une solution de TEA $AlBr_4$ ($3,13 \cdot 10^{-3}$ mole/l) en fonction de cinq concentrations en impureté contenue dans l'acétonitrile.



le pour les autres impuretés.

A partir de ces résultats un classement a été établi sur l'importance de la perturbation provoquée par les impuretés sur les cinq sels. Elles sont placées par ordre décroissant de la plus gênante à la moins gênante. Ce résultat est à peu près identique pour toutes les concentrations. Pour ce classement nous avons tenu compte de la valeur absolue de la perturbation. La notation suivante a été utilisée : "Ac Ac" pour l'acide acétique, "Méth" pour le méthanol, "Eth" pour l'éthanol, "Am" pour l'ammoniac, "Prop" pour le propionitrile, "Acryl_{anhy}" pour l'acrylonitrile en solvant anhydre et "Acryl_{eau}" pour l'acrylonitrile en solvant contenant de l'eau.

TMABr :

Ac Ac \approx Am > Méth > Eau > Eth > Prop > Acryl_{anhy} \approx Acryl_{eau}

TEABr :

Ac Ac > Am > Eth > Meth > Eau > Prop > Acryl_{anhy} \approx Acryl_{eau}

AlBr₃ :

Eau > Méth \approx Eth > Am > Ac Ac > Acryl_{eau} > Prop > Acryl_{anhy}

TMA AlBr₄ :

Ac Ac > Am > Eau > Eth \approx Méth > Acryl_{eau} > Acryl_{anhy} \approx Prop

TEA AlBr₄ :

Ac Ac > Am > Eau > Eth > Méth > Acryl_{eau} > Acryl_{anhy} \approx Prop

b - Exploitation des résultats

Des résultats expérimentaux, les renseignements suivants peuvent être retenus :

- La présence d'éthanol et de méthanol dans le solvant acétonitrile apparaît assez préjudiciable, particulièrement lors de l'étude conductimétrique

du bromure d'aluminium.

- Le propionitrile et l'acrylonitrile en milieu anhydre ne gênent pratiquement aucune des études entreprises : il faut atteindre respectivement des concentrations de 10^{-3} et 10^{-2} mole/l pour observer des variations de conductance équivalente de l'ordre de 0,1 %. Quant à l'acrylonitrile en présence d'eau, même s'il apparaît être plus gênant qu'en milieu anhydre (rapport maximum de 17), n'est cependant pas à considérer comme une impureté gênante (0,3 % pour 10^{-2} mole/l dans le pire des cas). Signalons que pour TMABr et TEABr l'eau ne joue aucun rôle sur l'influence de l'impureté acrylonitrile.

- Les impuretés les plus gênantes sont de très loin l'acide acétique et l'ammoniac sauf pour le bromure d'aluminium où cette fois la présence d'eau et des deux alcools est le plus préjudiciable. Cette constatation est une des raisons pour lesquelles la détermination de la conductance équivalente limite λ_0 de l'ion AlBr_4^- sera effectuée par l'intermédiaire de l'étude conductimétrique de TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 . En effet ces sels sont moins sensibles à la présence d'eau que le bromure d'aluminium et bien que leurs études soient perturbées par la présence d'ammoniac et d'acide acétique principalement, il est plus facile, comme nous verrons ultérieurement, d'éliminer ces impuretés que l'eau, le solvant n'étant jamais totalement anhydre.

- De tous les sels étudiés le bromure d'aluminium semble être le plus sensible à la présence d'impuretés et à un degré moindre on trouve TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 et enfin TMABr et TEABr qui sont assez peu gênés. L'étude de TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 sera surtout perturbée par l'acide acétique et l'ammoniac. Pour illustrer l'importance de l'influence des impuretés sur AlBr_3 il suffit d'indiquer que sa conductance limite diminue de 20 % c'est à dire qu'elle passe de 85,5 à 68,4 lorsqu'on ajoute 10^{-2} mole/l soit seulement 230 ppm d'eau

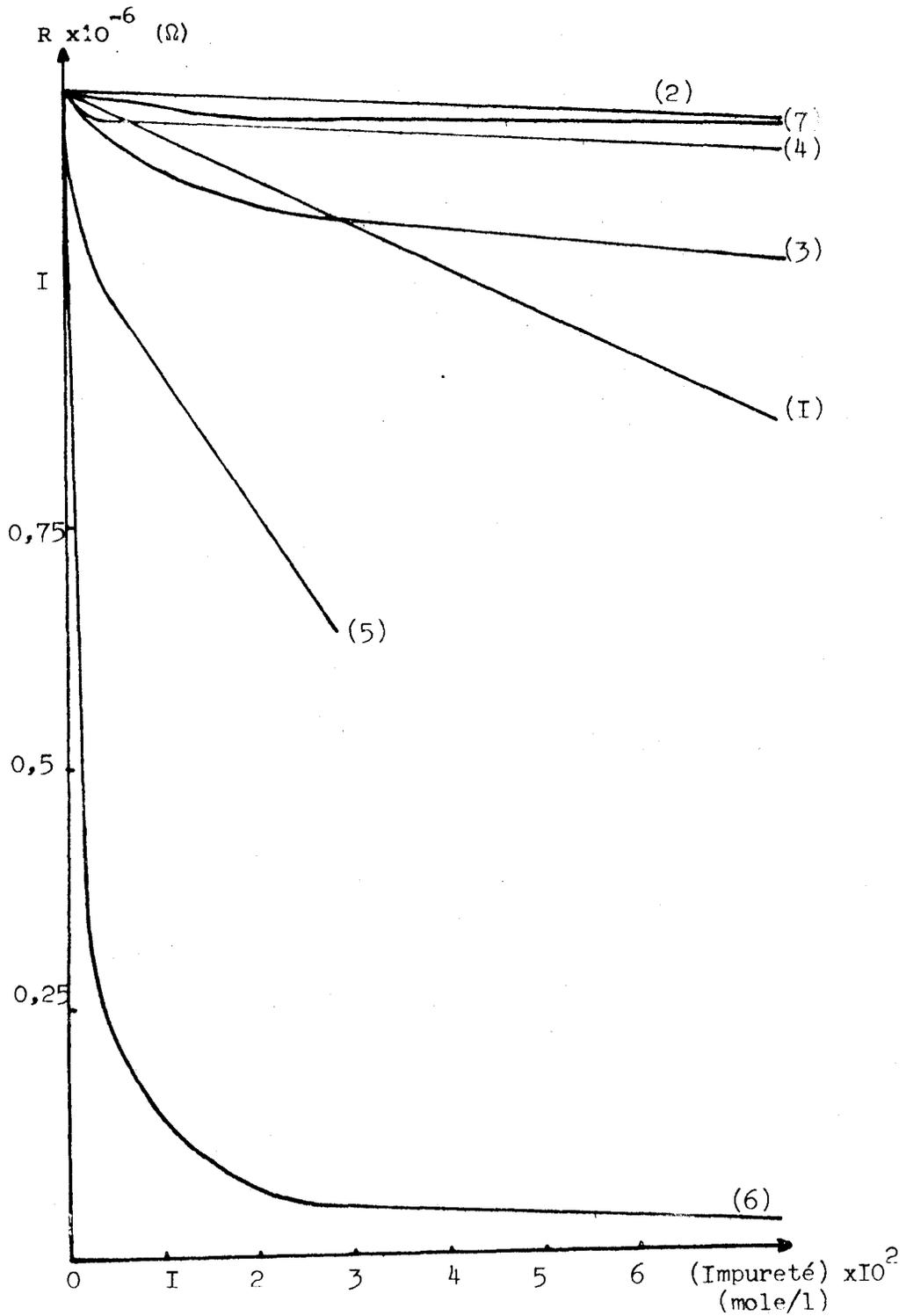


Figure XLV - Variation de la résistance de l'acétonitrile en fonction de la concentration en impureté.

Nature de l'impureté : méthanol(1) - éthanol(2) -
propionitrile(3) - acrylonitrile(4) - ammoniac(5) -
acide acétique(6) - eau(7)

environ, concentration souvent rencontrée dans les travaux figurant dans la bibliographie.



Pour expliquer la variation des conductances équivalentes des sels en fonction des concentrations en impuretés deux hypothèses peuvent être retenues : soit la formation de complexes ou d'associations plus ou moins stables entre l'électrolyte et l'impureté soit tout simplement la diminution ou l'augmentation de la résistance du solvant par addition d'une impureté (solvants mixtes). Hormis $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que nous retrouverons ultérieurement, l'étude conductimétrique n'a mis en évidence aucun composé défini entre électrolytes et impuretés, ce résultat rejoint celui de l'étude chromatographique. Signalons cependant la mise en évidence d'acétate dans une solution de AlBr_3 dans CH_3CN lors d'une étude par spectrométrie infrarouge. La seule influence des impuretés sur la résistance du solvant acétonitrile est également à écarter. La figure (XLV) donne les variations de la résistance de l'acétonitrile en fonction de la concentration en impuretés. La présence d'acide acétique diminue considérablement la résistance de CH_3CN , donc si l'on admet la deuxième hypothèse, la conductance équivalente devrait croître très rapidement, k et C étant constants. Or la conductance équivalente diminue avec AlBr_3 , TMABr et TEABr et croît avec TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 et dans des proportions considérablement moindres qu'avec le solvant seul.

De toute évidence, les deux phénomènes, formation d'associations électrolyte - impureté et variation de la résistance du solvant due à la présence d'impuretés doivent contribuer à l'évolution des conductances équivalentes sans pouvoir discerner de façon simple l'influence de chacun.

c - Détermination des concentrations limites

Il nous est maintenant possible de déterminer la concentration limite au dessous de laquelle l'influence de l'impureté peut être considérée comme négligeable. On accepte une erreur de 0,03 % sur la conductance équivalente ; elle n'affecte que la seconde décimale et est largement inférieure à l'erreur expé-

rimentale. Cette valeur de 0,03 % correspond à la variation la plus importante observée pour une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'électrolyte (cas de l'acide acétique et l'ammoniac). Dans le tableau (XXXIII) sont regroupées les concentrations limites déterminées expérimentalement. Les valeurs les plus faibles pour les sept sels ont été retenues.

Nature de l'impureté	Concentration limite (mole/l)
Méthanol	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Ethanol	$5 \cdot 10^{-5}$
Propionitrile	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Acrylonitrile	$4 \cdot 10^{-4}$
Ammoniac	$5 \cdot 10^{-5}$
Acide Acétique	$5 \cdot 10^{-5}$
Eau	$5 \cdot 10^{-5}$

Tableau XXXIII - Concentration limite au dessous de laquelle l'influence de l'impureté sur les mesures conductimétriques peut être considérée comme négligeable.

d - Conclusion

Les concentrations limites obtenues sont supérieures ou égales aux limites de détection.

Nous disposons à ce stade, de méthodes d'analyse des impuretés permettant de déterminer leurs concentrations, même très faibles, et leurs concentrations limites de perturbation de l'étude. Ayant les moyens de contrôler la pureté de l'acétonitrile, il fallait maintenant trouver des méthodes de purification capables d'atteindre de telles concentrations.

III - Méthodes de purification de l'acétonitrile

1 - Données bibliographiques

L'acétonitrile est un solvant très utilisé. De ce fait de nombreuses méthodes de purification sont proposées dans la bibliographie, nous avons relevé les plus utilisées (20 - 95 - 102 - 113 - 116 et 119 à 131). Ces méthodes sont très diverses et adaptées au type d'étude pour lequel elles ont été proposées : conductimétrie, polarographie, ampérométrie, mesure de moment dipolaire, titrage en milieu non-aqueux par exemple. Parmi les méthodes pouvant convenir à notre étude conductimétrique, on peut dégager des lignes directrices. L'élimination de l'acide acétique s'effectue par l'addition de solution aqueuse de potasse, de carbonate de sodium solide ou d'alumine suivie de distillations répétées sur P_2O_5 . Certains auteurs ajoutent une étape de séchage préalable au chlorure de calcium, sulfate de magnésium ou tamis moléculaire et une étape finale de distillation de l'acétonitrile seul ou additionné de carbonate de potassium ou d'oxyde de baryum.

L'anhydre phosphorique, bien que souvent utilisé pour purifier l'acétonitrile, a pour inconvénient majeur de provoquer la polymérisation du solvant, celle-ci est caractérisée par la formation d'un gel orange (20 et 132). Le rendement est alors assez faible et de plus des traces d'acide acétique et d'eau peuvent subsister.

En raison des désavantages des méthodes conventionnelles, Coetzee et Coll (119) ont proposé et étudié plusieurs méthodes de purification dont deux (annexe A-3) semblent apporter de bons résultats et sont très largement utilisées. Elles présentent l'avantage d'utiliser un réactif basique CaH_2 et un autre acide P_2O_5 , tous les deux en faible quantité. Selon ces auteurs CaH_2 est très efficace pour éliminer les dernières traces d'acide acétique et d'eau et le produit final est sec et exempt d'acide acétique.

2 - Impuretés dans l'acétonitrile commercial

Les méthodes de purification proposées par Coetzee devaient en principe nous permettre d'aborder dans de bonnes conditions notre étude conductimétrique. Malheureusement les résultats ne furent pas ceux escomptés ; les nombreux essais effectués avec le bromure d'aluminium en solution dans l'acétonitrile purifié de cette façon ont conduit à des résultats encore très peu reproductibles. Par ailleurs, en fonction de la nature du produit commercial et même pour des solvants de qualité identique, la conductivité spécifique de CH_3CN purifié et les concentrations en certaines impuretés restantes varient d'une purification à l'autre. Cette dernière remarque nous a amené à effectuer un contrôle de qualité des différents produits "acétonitrile" commerciaux à notre disposition.

Provenance de l'acétonitrile / nature de l'impureté	Merck	Prolabo	Carlo Erba	BDH	Aldrich	Fluka
Méthanol	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,45 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$
Ethanol	Seuil de détection	$1,2 \cdot 10^{-4}$	<Seuil de détection	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	<Seuil de détection
Propionitrile	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
Acrylonitrile	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Ammoniac	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$6,35 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$9,35 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Acide acétique	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Eau	$1,05 \cdot 10^{-2}$	0,3	10^{-2}	$3,95 \cdot 10^{-2}$	$8,35 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$

Tableau XXXIV - Concentration (mole/l) des impuretés contenues dans l'acétonitrile de différentes provenances.

Dans le tableau (XXXIV) sont regroupées les concentrations en impuretés contenues dans six produits commerciaux de qualité équivalente (RP). On observe une dispersion importante des résultats qui s'explique par la différen-

ce entre les modes de préparation de CH_3CN selon les fabricants, méthodes de synthèses à propos desquelles aucune précision n'a pu être obtenue. Les trois impuretés rencontrées à des concentrations relativement élevées (10^{-2} à 10^{-3} mole/l) sont l'eau, l'acide acétique et le propionitrile.

Pour un même fabricant (Merck) nous avons comparé la qualité de trois produits : le haut de gamme (n° 1 - UVASOL - acétonitrile pour la spectroscopie), le bas de gamme (n° 3 - acétonitrile pour la synthèse) et un produit de qualité intermédiaire (n° 2 acétonitrile pour l'analyse de résidus). Les résultats figurent au tableau (XXXV). L'acétonitrile n° 3, c'est à dire le moins pur, apparaît effectivement avoir un degré de pureté moindre que les deux autres surtout en ce qui concernent l'eau, l'acide acétique, l'acrylonitrile et le propionitrile. Exception faite pour l'eau et l'acide acétique, les produits "acétonitrile" n° 1 et n° 2 possèdent un degré de pureté élevé.

Nature de l'impureté	Acétonitrile		
	N° 1	N° 2	N° 3
Méthanol	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Ethanol	$5,45 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Seuil de détection $1,25 \cdot 10^{-3}$
Propionitrile	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	
Acrylonitrile	Seuil de détection	Seuil de détection	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Ammoniac	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$
Acide acétique	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$
Eau	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$

Tableau XII - Concentration (mole/l) des impuretés contenues dans trois produits commerciaux (Merck).

n° 1 - acétonitrile pour la spectroscopie (UVASOL)

n° 2 - acétonitrile pour l'analyse des résidus

n° 3 - acétonitrile pour la synthèse

Le choix de l'acétonitrile commercial se complique encore lorsqu'on compare deux lots différents d'acétonitrile de même qualité. Le tableau (XXXVI) est réalisé avec de l'acétonitrile Merck n° 1. Le rapport concentration impureté lot n°1 / concentration impureté lot n°2 est de 4,75 pour l'eau, 5,8 pour le méthanol, 4,95 pour l'éthanol, 0,34 pour l'acide acétique, 0,0167 pour le propionitrile et 0,725 pour l'ammoniac. Les différences observées entre les deux lots sont assez considérables; le lot n°1 contient par exemple 60 fois moins de propionitrile que le lot n°2.

acétonitrile nature de l'impureté	lot n° 1	lot n° 2
Méthanol	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Ethanol	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-6}$
Propionitrile	$3,85 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Acrylonitrile	< seuil de détection	< seuil de détection
Ammoniac	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Acide acétique	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$
Eau	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Tableau XXXVI - Concentration (mole/l) des impuretés contenues dans deux lots différents d'acétonitrile de même qualité (UVASOL Merck).

Nous avons même reçu des lots de cette qualité d'acétonitrile dans lesquels les seules impuretés présentes sont l'eau et l'acide acétique à l'état de traces. Dans ce cas l'élimination de l'eau doit être faite rapidement de façon à éviter l'hydrolyse, même faible, de CH_3CN .

Il n'est pas impossible de penser que la pureté de l'acétonitrile initial va influencer celle du solvant après purification. Le contrôle de pureté du produit commercial permettra de choisir le solvant contenant le moins d'im-

puretés possible et d'adapter une méthode de purification à chaque cas. Cette opération permet d'éviter des traitements trop nombreux et inutiles ou même néfastes à la qualité du produit final.

3 - Méthode de purification

Nous avons mis au point une méthode de purification de l'acétonitrile qui soit satisfaisante pour notre étude, et qui permette donc d'atteindre des concentrations en impuretés inférieures aux limites déterminées précédemment. Nous adoptons pour chaque impureté la méthode suivante:

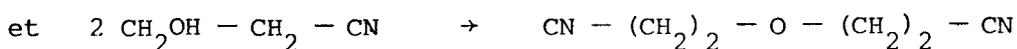
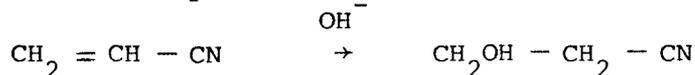
- Eau: Au séchage sur tamis moléculaire 4A, nous avons préféré celui sur alumine basique. Les deux méthodes sont efficaces mais la première présente l'inconvénient important d'augmenter sensiblement la conductivité spécifique du solvant, augmentation pouvant être due à la présence d'ions métalliques. Un litre d'acétonitrile est maintenu sur 100 grammes d'alumine basique de granulométrie 0,063 - 0,200 mm durant 24 heures. Au préalable, l'alumine est réactivée à 400°C pendant 24 heures.
- Méthanol, éthanol et propionitrile: Une distillation du solvant seul avec une colonne de 1 mètre de haut suffit pour éliminer ces trois impuretés (tableau XXXVII). On élimine la tête de queue de distillation.
- Acide acétique : L'alumine basique est très efficace pour éliminer l'acide acétique. Cette opération s'effectue simultanément à l'élimination de l'eau. La concentration de l'acide acétique contenu dans un produit passe de $6,7 \cdot 10^{-2}$ mole/l au dessous du seuil de détection après maintien pendant 2 heures sur alumine basique.
- Ammoniac : L'anhydre phosphorique convient pour éliminer l'ammoniac mais présente les désavantages signalés précédemment. On observe par ailleurs lors de l'étude polarographique une augmentation importante du courant de diffusion,

ce qui tend à montrer que ce traitement pourrait être plus néfaste qu'efficace. L'utilisation de l'alumine acide réactivée de granulométrie de 0,063 - 0,200 mm s'est avérée plus intéressante.

acétonitrile nature de l'impureté	lot n°2 avant distillation	lot n° 2 après distillation
Méthanol	$3 \cdot 10^{-6}$	< seuil de détection
Ethanol	$5,45 \cdot 10^{-6}$	< seuil de détection
Propionitrile	$2,3 \cdot 10^{-4}$	< seuil de détection
Acrylonitrile	< seuil de détection	< seuil de détection
Ammoniac	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$
Acide acétique	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-3}$
Eau	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

Tableau XXXVII - Concentration (mole/) des impuretés contenues dans l'acétonitrile (lot N°2) avant et après distillation.

- Acrylonitrile: Il est difficile d'éliminer l'impureté acrylonitrile de l'acétonitrile. Seules des méthodes énergiques telle que la "cyanoéthylation" (133 et 134) le permettent:



Le point d'ébullition du composé final est de 161 - 3°C à 5,5 mm de Hg (134), ce qui permet facilement son élimination par distillation. L'acétonitrile est placé sur KOH en pastilles pendant 12 heures puis distillé sur une colonne à reflux. Les concentrations en acrylonitrile sont alors inférieures au seuil de détection mais ce traitement brutal peut introduire des traces d'ammoniac dans le produit final.

Dans la pratique nous avons toujours utilisé de l'acétonitrile exempt d'acrylonitrile et contenant les concentrations d'impuretés les plus faibles possibles.

La méthode de purification est alors la suivante :

- Distillation de l'acétonitrile seul sur une colonne de 1 mètre de hauteur.

- L'acétonitrile est maintenu sur alumine acide puis alumine basique durant 24 heures puis distillé sous vide dans un appareil totalement clos. A part la première distillation, toutes les opérations sont effectuées en boîte sèche.

4 - Conclusion

Les concentrations des impuretés contenues dans l'acétonitrile purifié par cette méthode sont toutes inférieures aux seuils de détection donc aux concentrations limites au dessus desquelles elles deviennent gênantes pour notre étude. A toutes les étapes de la purification la pureté de l'acétonitrile est contrôlée. Le contrôle s'opère également sur l'acétonitrile purifié afin de surveiller la qualité du solvant stocké. En effet, avec le temps, certaines impuretés tel que l'acide acétique réapparaissent, ceci est dû à l'hydrolyse de CH_3CN qui a lieu avec des concentrations en eau même très faibles, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l. L'acétonitrile ainsi obtenue possède une conductivité spécifique de $6 - 9 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$.

D - CONCLUSIONS SUR L'APPAREILLAGE ET LA PURIFICATION DE L'ACETONITRILE

Le manque de reproductibilité des résultats conductimétriques du système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$, nous a amené à entreprendre au préalable cette étude sur l'appareillage et la purification de l'acétonitrile. Bien que longue et délicate, elle a été menée à son terme avec succès. Le pont de mesure est utilisé au maximum de ses possibilités. Les cellules conductimétriques classiques ne con-

venant pas à cette étude, une cellule nouvelle, mise au point et expérimentée, est mieux adaptée. Elle permet d'éliminer les courants parasites ("effet Parker"), la constante de cellule est indépendante de la résistance à mesurer et de la fréquence de travail

Le contrôle de la pureté et la purification de l'acétonitrile se sont révélés être les points les plus délicats de cette étude et ont retenu toute notre attention. Les méthodes polarographique et chromatographique permettent de doser les impuretés contenues dans l'acétonitrile avec une détection limite bien adaptée comprise entre $3 \cdot 10^{-7}$ et $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l suivant la nature de l'impureté. Un classement sur l'intensité de la perturbation amenée par les impuretés a été établi pour tous les sels étudiés. Il apparaît que l'acide acétique et l'ammoniac sont les plus gênantes pour tous les électrolytes sauf pour le bromure d'aluminium où l'impureté la plus préjudiciable est alors l'eau. Les limites de concentrations, en dessous desquelles on peut estimer que les impuretés ne gênent plus, ont été déterminées. Elles sont toutes supérieures aux limites de détection.

Une méthode de purification simple mais efficace a été mise au point à partir d'acétonitrile commercial le plus pur possible, choisi de façon à éviter des étapes de purification trop nombreuses, et souvent plus néfastes que profitables. L'avancement de la purification est contrôlée entre chaque traitement. L'acétonitrile final est alors à peu près exempt d'impuretés gênantes, celles-ci sont toutes en concentrations inférieures aux limites à partir desquelles leur perturbation peut être négligée.

Le contrôle du matériel et des matériaux utilisés a permis de réaliser dans de bonnes conditions l'étude des systèmes sels-acétonitrile.

Chapitre III-3

ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DU SYSTEME $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$

Les seules données conductimétriques sur le système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ sont dues à Galova et Lux (71) qui relient à la présence d'eau dans le solvant, l'existence d'un maximum pour les courbes $\Lambda = f (f / C)$.

L'eau est l'impureté la plus gênante pour le système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$. Malgré l'utilisation d'acétonitrile pratiquement exempt d'eau, d'une cellule adaptée à l'étude de produits hygroscopiques et les précautions prises vis à vis de l'humidité, la concentration en eau varie légèrement entre le début et la fin d'une mesure, celles des autres impuretés restent constantes. Les nombreux contrôles effectués montrent que pour un solvant contenant initialement moins de $4,3 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'eau, la concentration en eau en fin d'essai peut atteindre $4 \cdot 10^{-4}$ mole/l. Cette valeur maximum reste faible mais est supérieure à la limite de perturbation de l'impureté et l'eau gênera l'étude conductimétrique.

Ces remarques nous ont amené à effectuer deux types d'étude du système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$: dans un solvant contenant d'une part le moins d'eau possible en fin d'essai et d'autre part de $4 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mole/l d'eau. Ces concentrations relativement élevées ont été choisies de telle sorte que la quantité d'eau apportée par l'extérieur soit négligeable.

Nous tenterons ensuite de relier la conductance équivalente limite Λ_0 avec la concentration en eau contenue dans l'acétonitrile et ainsi de déterminer la valeur Λ_0 lorsque (H_2O) tend vers zéro.

A - SYSTEME AlBr_3 - CH_3CN

CONCENTRATION EN EAU COMPRISE ENTRE $4 \cdot 10^{-3}$ ET 10^{-2} MOLE/L

1 - Allure des courbes conductimétriques

La courbe (a) de la figure (XLVI) illustre l'allure générale des courbes donnant la conductance équivalente (Λ) en fonction de la racine carrée de la

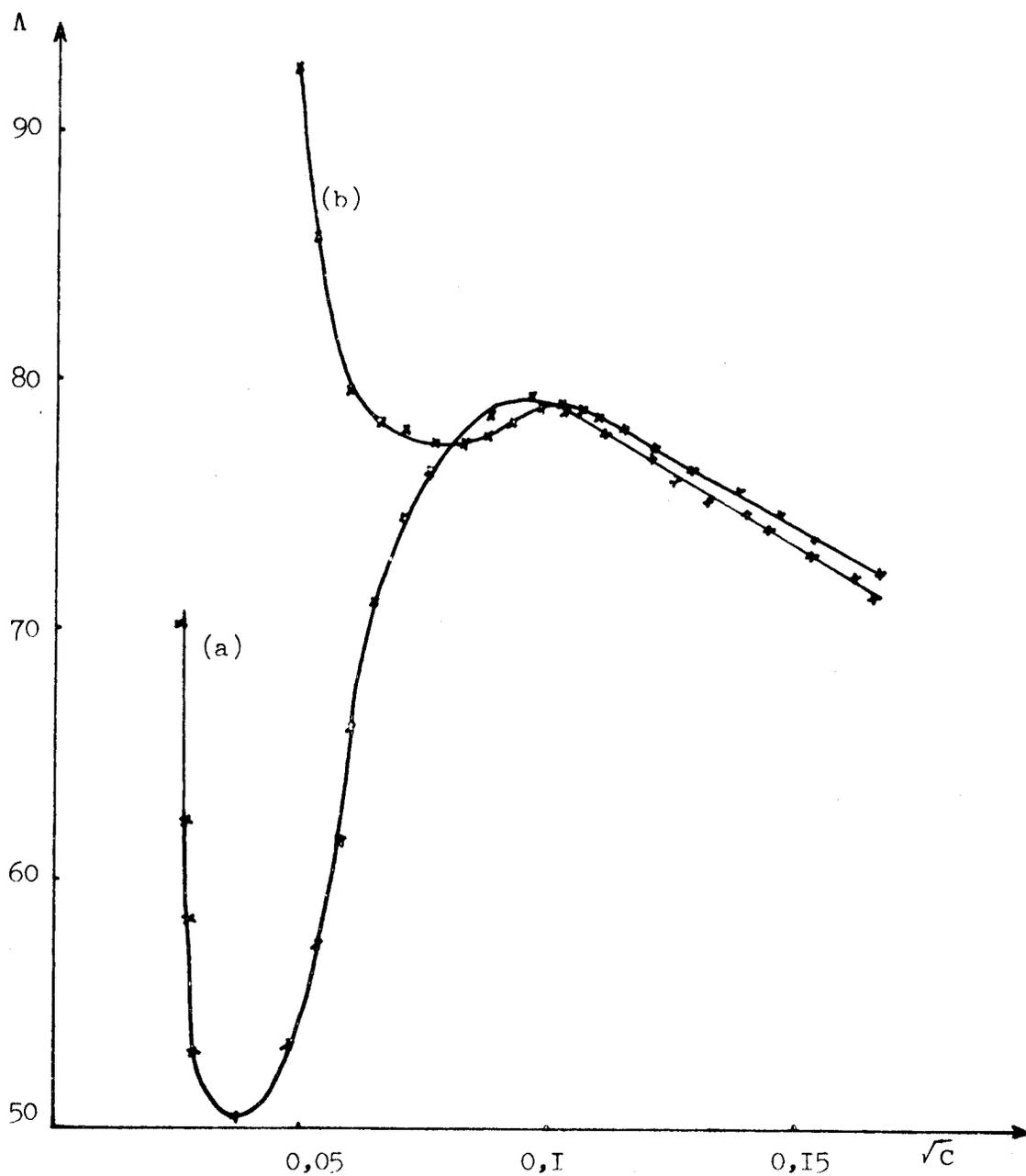


Figure XLVI - Variation de la conductance équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration en AlBr_3 dans CH_3CN
(a) - Mesures effectuées toutes les minutes
(b) - Mesures effectuées tous les quarts d'heure

concentration (C) en AlBr_3 dans CH_3CN . Pour cette courbe, les mesures sont faites une minute environ après l'introduction d'un ajout de AlBr_3 . Elle est équivalente à celles obtenues par Galova et Lux (71). On observe une décroissance de la conductance équivalente pour les concentrations les plus faibles jusqu'à l'obtention d'un minimum, puis une augmentation de Λ jusqu'à atteindre un maximum et enfin une décroissance linéaire vers les concentrations plus élevées.

Les mesures de résistances à l'approche du maximum et pour la partie linéaire de la courbe sont très stables. Par contre pour des concentrations inférieures à celles correspondant au maximum, on note une variation dans le temps qui correspond à une diminution de la résistance de la solution pour une même concentration en AlBr_3 . Cette variation est d'autant plus importante que la concentration est plus faible. Elle entraîne une évolution de l'allure de la courbe.

La courbe (b) (figure XLVI) est relative à un essai pour lequel la concentration en eau, voisine de 10^{-2} mole/l, est à peu près identique à celle correspondant à la courbe (a), mais cette fois les mesures sont faites environ un quart d'heure après l'ajout de AlBr_3 . Pour la courbe (b) le minimum se déplace vers des valeurs de conductances et de concentrations plus élevées. Par contre le maximum et la partie linéaire de ces deux courbes sont à peu près confondus, la légère différence étant due au fait que les concentrations en eau dans les deux cas bien que proches sont légèrement différentes. Les courbes (a) et (b) représentent en fait deux extrêmes et il est difficile de tracer la partie située avant le maximum en raison du manque de stabilité des mesures dans la zone des faibles concentrations.

La concentration en eau contenue dans l'acétonitrile est relativement élevée pour ces deux essais. Si le maximum, qui constitue une "anomalie" conductimétrique plusieurs fois signalée pour AlCl_3 (65, 114, 135), est toujours bien

visible sur la courbe, le minimum est par contre rejeté vers les plus faibles valeurs de \sqrt{C} lorsqu'on travaille avec moins d'eau. La position du minimum obtenu par Galova et Lux pour "une solution exempte d'eau" montre que l'acétonitrile contient en réalité une quantité d'eau non négligeable (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ mole/l). Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Notons encore l'apparition d'un précipité lors de l'introduction de AlBr_3 . Il devient de plus en plus intense au niveau du minimum et disparaît lorsqu'on atteint le maximum. Ce solide a été identifié, il s'agit de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme nous le verrons plus loin.

Notre intérêt s'est porté sur le maximum et sur la partie linéaire décroissante de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ qui seule permet d'atteindre la conductance équivalente limite du bromure d'aluminium en solution dans l'acétonitrile à 25°C. Nous avons donc étudié l'influence de l'eau sur la position de maximum et sur la pente de cette droite.

2 - Influence de l'eau sur le maximum conductimétrique

Afin de montrer l'influence de la concentration en eau contenue dans le solvant acétonitrile sur la position du maximum conductimétrique, nous avons procédé de la façon suivante : on trace la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$ pour AlBr_3 dans CH_3CN contenant une quantité d'eau connue ou non jusqu'à dépasser légèrement le maximum. On ajoute alors un volume d'eau connu et enfin on introduit de nouveau AlBr_3 de façon à atteindre puis à dépasser le second maximum conductimétrique. On peut, si on le désire recommencer plusieurs fois ces ajouts. Les courbes (a) et (b) de la figure (XLVII) correspondent à deux de ces essais. Il est à noter une chute importante de la conductance lors de l'ajout d'eau et la précipitation de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

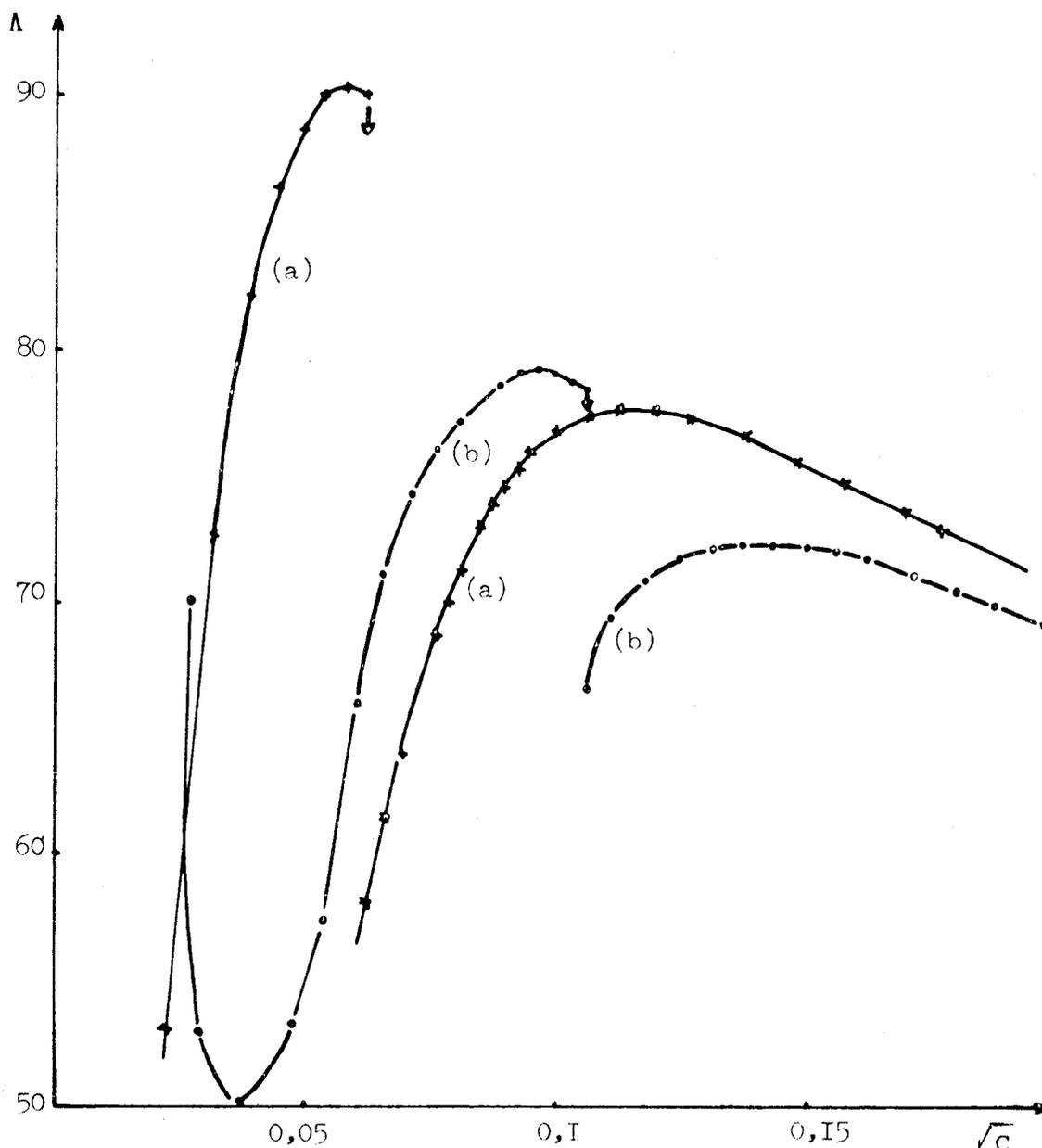


Figure XLVII - Translation des maxima

(a) - $5,55 \cdot 10^{-4}$ mole d'eau ajoutée à 72 cm^3 d'acétonitrile
 (b) - $5,55 \cdot 10^{-4}$ mole d'eau ajoutée à $73,2 \text{ cm}^3$ d'acétonitrile

Les résultats montrent bien l'influence prépondérante de l'eau sur la position du maximum conductimétrique. D'ailleurs on observe que le deuxième maximum se situe alors à des valeurs de conductances plus faibles et de concentrations en AlBr_3 plus élevées.

De la translation des maxima successifs (figure XLVII) nous avons pu déterminer la valeur du rapport $(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3)$ correspondant à ce maximum conductimétrique. Dans le tableau (XXXVIII) sont regroupés les résultats relatifs à

trois essais.

Concentration en AlBr_3 (mole/l) au maximum conductimétrique	Nombre de moles d'eau ajouté	$\frac{(\text{H}_2\text{O})}{(\text{AlBr}_3)}$ au maximum
1er maximum $9,31 \cdot 10^{-3}$	$5,55 \cdot 10^{-4}$	0,69
2e maximum $2,02 \cdot 10^{-2}$		
1er maximum $3,31 \cdot 10^{-3}$	$5,55 \cdot 10^{-4}$	0,68
2e maximum $1,32 \cdot 10^{-2}$		
1er maximum $6,97 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^{-3}$	0,74
2e maximum $5,57 \cdot 10^{-2}$		
3e maximum $8,01 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	0,72

Tableau XXXVIII - Détermination du rapport $(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3)$ au maximum conductimétrique.

Pour des concentrations en eau inférieures à $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l, ce rapport est égal à environ 0,7 alors qu'il est de 1 environ pour AlCl_3 (114). Il semble donc que l'influence de l'eau ne soit pas équivalente dans les deux systèmes $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$.

3 - Variation de la pente de la partie linéaire de la courbe en fonction de la quantité d'eau

Les essais précédents montrent l'influence de traces d'eau sur la position du maximum conductimétrique. Elle est également sensible sur la pente de la partie linéaire de la courbe $\Lambda = f(c)$. Les courbes (a), (b) et (c) de la figure (XLVIII) correspondent à des essais effectués avec des concentrations en eau respectivement égales à $4 \cdot 10^{-3}$, $5,5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mole/l. En plus de l'évolution de la position du maximum, on observe une variation de la pente

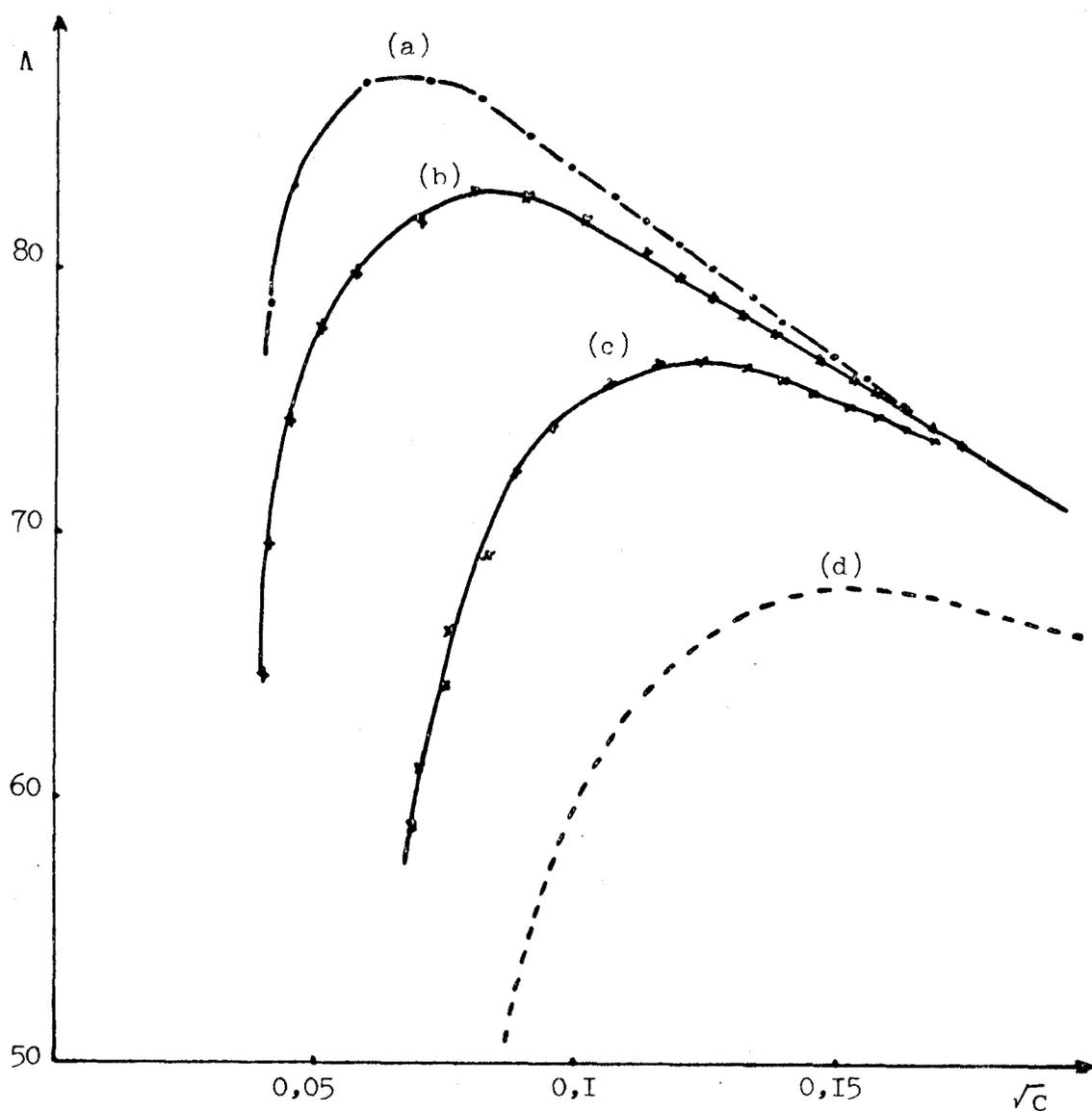


Figure XLVIII - Variation de la position du maximum et de la pente de la partie linéaire des courbes $\Lambda = f(\sqrt{C})$ en fonction de la concentration en eau contenue dans l'acétonitrile.

de la partie linéaire et donc de la conductance équivalente limite Λ_0 , obtenue par extrapolation. Le tableau (XXXIX) regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour ces trois courbes. Lorsque la concentration en eau passe de $4 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2} , la pente de la droite diminue de moitié et Λ_0 décroît de 98,2 à 85,8 soit une variation d'environ 14%.

La courbe (d) de la figure (XLVIII) correspond aux résultats de Galova et Lux (71). La position du maximum conductimétrique et la valeur de la pente (≈ 43) permettent de croire que le solvant contient une quantité d'eau non

négligeable ($\approx 1,6 \cdot 10^{-2}$ mole/l) entraînant pour Λ_0 une valeur très faible ($\approx 76,6$). De plus ces auteurs indiquent qu'après le maximum toutes les parties linéaires sont confondues, ce qui est loin d'être le cas pour nos essais où la

Courbes	Concentration en eau (mole/l)	Concentration en AlBr_3 au maximum (mole/l)	Λ_0	Pente
(a)	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,49 \cdot 10^{-3}$	98,2	144,5
(b)	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6,72 \cdot 10^{-3}$	94,3	122
(c)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$	85,8	70,7
(d)(*)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$	76,6	43

Tableau XXXIX - Variation en fonction de la concentration en eau contenue dans le solvant de la pente de la partie linéaire des courbes $\Lambda = f(\sqrt{C})$ et de la conductance équivalente limite obtenue par extrapolation

* Pour cette courbe, les valeurs sont estimées d'après les résultats publiés par Galova et Lux (71).

concentration en eau est toujours inférieure à 10^{-2} mole/l.

L'ensemble de nos résultats montrent bien l'influence de l'eau et son incidence sur la valeur de la conductance équivalente limite.

4 - Existence de composés contenant $\text{AlBr}_3 - \text{H}_2\text{O}$ et CH_3CN

A une solution de concentration connue de AlBr_3 dans CH_3CN , on ajoute progressivement des quantités déterminées d'une solution d'eau dans l'acétonitrile. L'évolution de la réaction est suivie par conductimétrie. La courbe de la figure (XLIX) est relative à un essai où la concentration en AlBr_3 est de l'ordre de 0,1 mole/l et celle de la solution d'eau de 1 mole/l. Elle représente les variations de la conductance en fonction du rapport molaire $r = (\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3)$. Elle est constituée d'une partie arrondie jusqu'aux environs de $r = 1,4$ puis

de deux segments de droite dont l'intersection pour $r = 6$ montre la formation de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La valeur $r = 1,4$ a été déterminée de manière précise en traçant des courbes avec $0 < r < 2,5$.

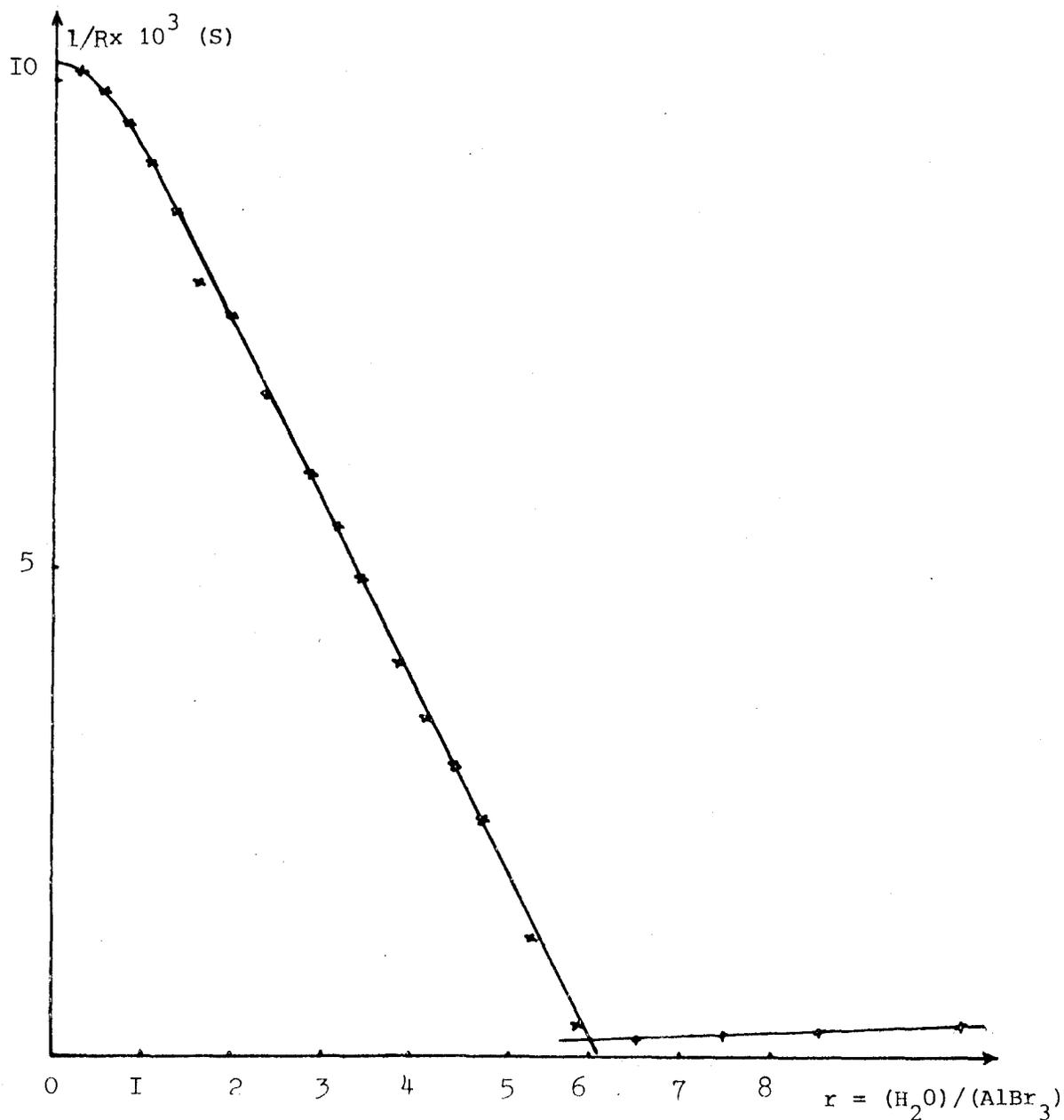


Figure XLIX - Etude conductimétrique du système $\text{AlBr}_3 - \text{H}_2\text{O}$ dans CH_3CN .

La décroissance de conductance est lente pour des valeurs faibles de r ($r \leq 0,25$) puis elle s'accroît jusque $r = 1,4$ et enfin on note une chute brutale jusque $r = 6$. Il n'y aurait donc pas de modification notable des ions

en solution lorsque l'on ajoute de l'eau pour des valeurs faibles de r .

Une précipitation apparaît à partir de $r = 1,4$ et s'accroît jusqu'à $r = 6$. Nous avons récupéré le corps obtenu au cours de la précipitation pour différentes valeurs de r et aussi pour $r = 6$. L'analyse de ce composé montre qu'il s'agit de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, composé signalé une seule fois dans la littérature par Fairbrother et Frith (136). Les dosages montrent qu'il ne contient plus de CH_3CN . Le solide isolé $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est caractérisé par son cliché de diffraction X (tableau XVI).

B - SYSTEME $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$

CONCENTRATION EN EAU INFÉRIEURE À $2 \cdot 10^{-4}$ MOLE/L

Pour les essais qui suivent la concentration en eau contenue dans le solvant en fin d'expérience est dans tous les cas inférieure à 5 ppm soit $2,15 \cdot 10^{-4}$ mole/l et se situe le plus souvent vers $1,5 \cdot 10^{-4}$ mole/l. Cette teneur en eau varie au cours du temps d'un facteur important puisque au départ elle est inférieure à $4,3 \cdot 10^{-5}$ mole/l. La figure (L) illustre une des nombreuses courbes tracées ($\Lambda = f(1/C)$) et correspond au cas où la teneur en eau est de $1,7 \cdot 10^{-4}$ mole/l. Leur allure générale est identique à celle des courbes précédentes où les concentrations en eau sont très supérieures. Elles diffèrent cependant sur deux points :

- Le minimum n'est plus perceptible
- Le maximum est placé au dessus du prolongement de la partie linéaire.

Il est représenté en pointillé sur la courbe car sa position change beaucoup en fonction du temps. Ceci est dû aux quantités d'eau très faibles dont les variations relatives importantes gênent considérablement la stabilité des mesures. Cette instabilité n'a pas permis, contrairement au cas précédent, d'étudier de façon précise l'influence de l'eau sur le maximum. Mais les résultats précédents semblent à priori transposables : l'existence et la position du ma-

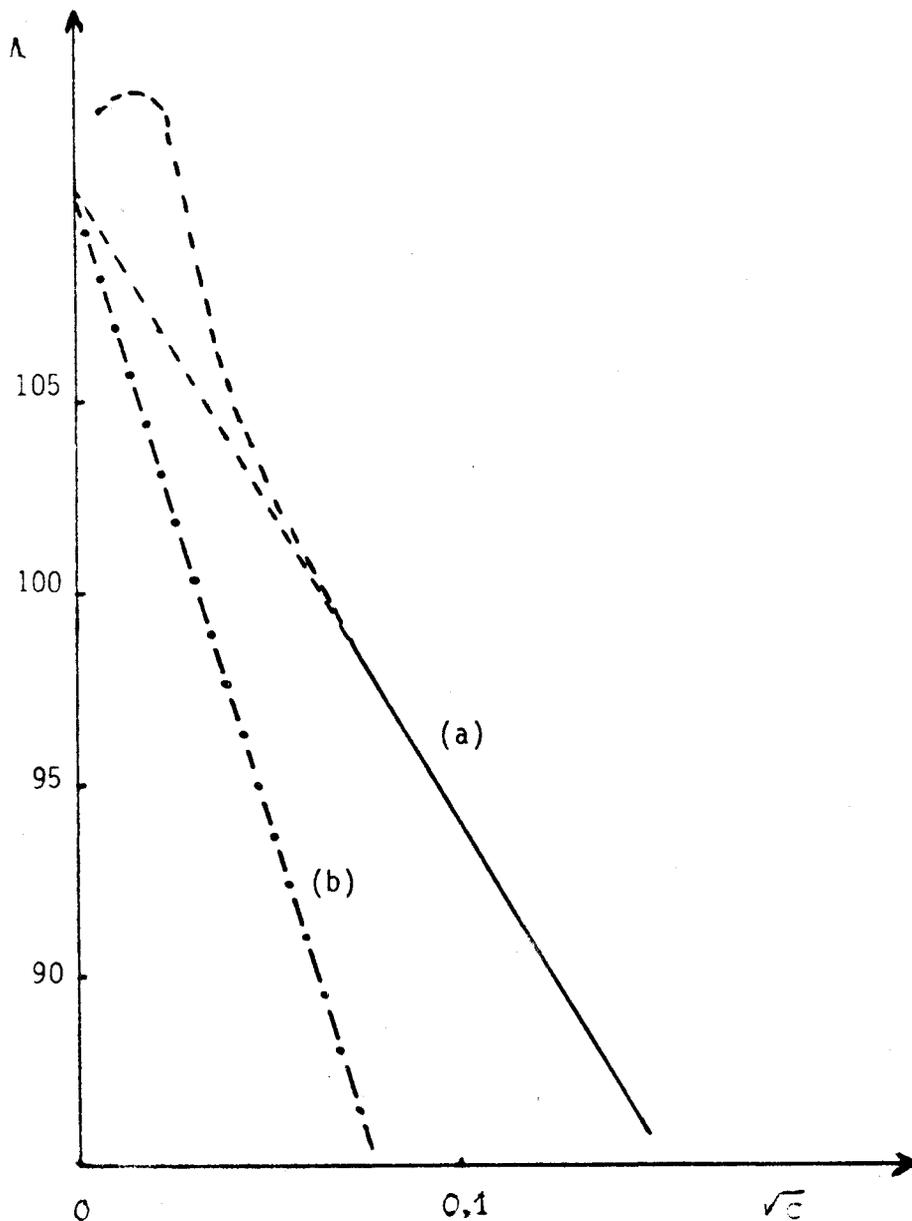


Figure L - Variation de la conductance équivalente en fonction de la racine carrée de la concentration en AlBr_3 dans CH_3CN lorsque (H_2O) est de $1,7 \cdot 10^{-4}$ mole/l (a)
 Droite théorique d'Onsager (b) calculée avec $\Lambda_0 = 110,4$ et $S = 312,5$.

ximum sont reliées à la présence d'eau.

Pour tous ces essais pour lesquels la concentration en eau se situe entre $1,3 \cdot 10^{-4}$ et $2,15 \cdot 10^{-4}$ mole/l, les variations des pentes et des conductances équivalentes limites, même si elles existent, sont très faibles, de l'ordre de 2 à 3 ‰ pour la pente et moins de 1 ‰ pour Λ_0 . Ces résultats confirment ce que nous avons vu précédemment : pour des rapports $r = (\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3)$ compris

entre 0 et 0,25 les conductances équivalentes varient peu. En effet pour les concentrations les plus faibles en bromure d'aluminium correspondant au début de la partie linéaire de la courbe de la figure (L) le rapport r est égal à 0,003 donc très proche de la limite inférieure.

C - INTERPRETATION DES COURBES CONDUCTIMÉTRIQUES

L'ensemble des résultats précédents permet de proposer une interprétation des courbes conductimétriques $\Lambda = f(\sqrt{C})$ pour le bromure d'aluminium en solution dans l'acétonitrile. Les traces d'eau inévitablement présentes dans CH_3CN sont la cause de l'existence du minimum et du maximum conductimétrique.

Le minimum n'est observable que si la concentration en eau contenue dans le solvant est relativement importante ; par contre le maximum conductimétrique même s'il est rejeté vers les faibles concentrations en AlBr_3 , reste toujours visible.

Aux très faibles concentrations en AlBr_3 , la présence d'eau entraîne, en raison de sa très grande réactivité avec AlBr_3 , la formation de l'hydrate $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dont la précipitation, même faible, existe cependant. On observe alors une chute de la conductance équivalente qui devient anormalement faible et même pratiquement nulle si tout AlBr_3 se trouve sous la forme de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En effet, cet hydrate n'est pratiquement pas dissocié et sa solubilité que nous avons déterminée est de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$ mole/l à 25°C . La précipitation maximale de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s'observe lorsque le minimum conductimétrique est atteint. Pour la courbe (a) de la figure (XLVI) le minimum correspond au rapport $(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3) = 6$; notons cependant que pour la courbe (b) ce rapport est inférieur à 6. Ceci est certainement lié à l'existence de réactions secondaires qui s'effectuent durant le temps de stabilisation de la mesure.

Après la complexation de la totalité de l'eau contenue dans l'acétonitrile, on observe une croissance de la conductance pour des concentrations en AlBr_3 plus élevées. La redissolution de $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s'amorce et devient totale lorsqu'on atteint la maximum. Il semble que AlBr_3 ajouté progressivement réagit avec l'hydrate $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour donner des composés solubles et conducteurs correspondant à la formule globale $\text{AlBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$. Si on accepte l'existence du solvate $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ en solution et que pour des rapports $(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3)$ faibles la structure des ions présents dans l'acétonitrile est relativement peu affectée par la présence de molécules d'eau qui pourraient se substituer aux molécules de solvant, on peut admettre que $x + y = 2$. Le maximum conductimétrique est atteint lorsque le rapport $(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3) = 0,7$ comme le montrent les essais de déplacement du maximum; ceci permet de préciser les valeurs de x et y qui correspondent à $\text{AlBr}_3 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O} \cdot 1,3\text{CH}_3\text{CN}$.

Nous pensons donc qu'il existe en solution des "solvates hydrates" et que la réaction entre ceux-ci et $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est réversible, en effet on passe de l'un à l'autre en ajoutant AlBr_3 ou H_2O selon le cas.

Lorsque le rapport $(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3)$ atteint la valeur 0,7, on obtient la partie linéaire de la courbe. On peut alors faire deux hypothèses:

- Le solvate hydrate est stable et l'addition de AlBr_3 n'affecte pas sa composition. La conductance est alors la résultante de celle du solvate hydrate qui reste constante et de celle de AlBr_3 dans CH_3CN qui varie. Dans ce cas toutes les parties linéaires doivent être parallèles ou confondues.
- Le solvate hydrate réagit avec AlBr_3 ajouté pour donner des hydrates contenant moins d'eau. Dans ce cas la conductance correspond à celle du solvate hydrate $\text{AlBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$ avec $x < 0,7$ et alors toutes les droites doivent avoir des pentes différentes dépendantes de la valeur de x .

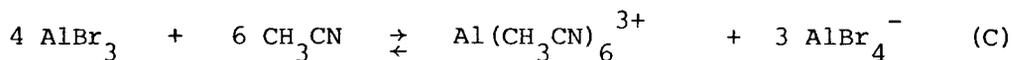
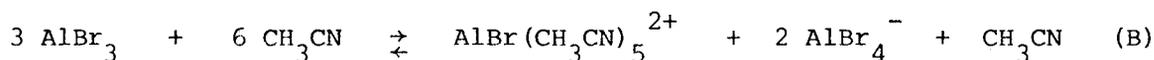
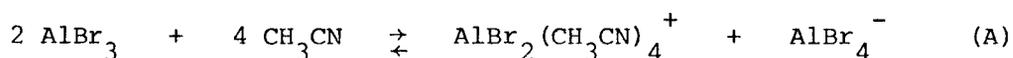
Les observations précédentes nous permettent de retenir la deuxième hypothèse.

D - MECANISMES DE DISSOCIATION DE AlBr_3 DANS CH_3CN

De nombreux auteurs ont étudié le système $\text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$. Si chacun est d'accord pour admettre l'existence de AlCl_4^- en solution, la nature du cation quant à elle, reste fort discutée. Il s'agirait de $\text{AlCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ (65 - 70 - 114) $\text{AlCl}(\text{CH}_3\text{CN})_5^{2+}$ (70 - 137 - 138) ou de $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$ (62 - 66 - 70 - 139).

Par contre l'étude de AlBr_3 dans CH_3CN a fait l'objet de peu de travaux. Dalibart et Coll. (62) proposent l'existence de AlBr_4^- et $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6^+$ pour des composés solides exclusivement. Le travail plus récent de Akitt et Duncan (70) montre l'existence simultanée des cations $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6^+$, $\text{AlBr}(\text{CH}_3\text{CN})_5^{2+}$ et $\text{AlBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ dans des solutions de AlBr_3 à environ 0,5M avec une prédominance des ions bromés. Des précisions pourront être tirées de nos essais sur la nature des espèces en présence.

Par transposition, on peut écrire les équilibres pour le bromure d'aluminium en solution dans l'acétonitrile donnant naissance aux différents ions:



La stoechiométrie des mécanismes (A) et (B) indique que le complexe se formant en solution correspond au rapport $\text{CH}_3\text{CN}/\text{AlBr}_3 = 2$ alors que le mécanisme (C) suppose un rapport 1,5. Ces rapports correspondent aux composés $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{AlBr}_3, 1,5\text{CH}_3\text{CN}$.

Si on accepte le schéma de dissociation (A), la formulation $\text{AlBr}_2^+ \text{AlBr}_4^-$ conduit à un poids moléculaire correspondant à Al_2Br_6 . Par contre si on adopte

une ionisation de la forme $\text{AlBr}_2^+ 2\text{AlBr}_4^-$, le poids moléculaire correspond maintenant à Al_3Br_9 .

A partir des valeurs de la conductance qui correspond à la partie linéaire de la courbe $\Lambda = f(\sqrt{C})$, il est possible de proposer un schéma de dissociation. Les essais sont effectués avec un solvant contenant des concentrations en eau comprises entre $1,3 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-2} mole/l. Pour des teneurs en eau de cet ordre, la partie linéaire décroissante de la courbe se situe dans le domaine de concentration en AlBr_3 de $5 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-2}$ mole/l. Pour l'ensemble des nombreuses courbes tracées dans ces conditions, les rapports (t) entre les pentes théoriques calculées (76) et les pentes expérimentales des droites correspondant aux parties linéaires, ont été déterminés. Lorsque la concentration en eau est inférieure à environ $6 \cdot 10^{-3}$ mole/l ces rapports (t) sont égaux à $2,00 \pm 0,04$, (t) étant inférieur à 2 pour les teneurs en eau les plus faibles. Prenons pour exemples, la courbe (a) de la figure (XLVIII) et celle de la figure (L) qui se situent dans des domaines de concentrations en eau très différentes. Pour la première la pente expérimentale est de 149,5 et la pente théorique calculée de 303 avec une valeur de Λ_0 égale à 98,2 et pour la deuxième la pente expérimentale est de 159,5 et la pente théorique de 312,5 avec $\Lambda_0 = 110,4$.

La valeur précédemment déterminée de $6 \cdot 10^{-3}$ mole/l n'est pas une limite nette mais au delà le rapport (t) croît rapidement pour atteindre jusqu'à environ 4 pour 10^{-2} mole/l d'eau contenue dans le solvant.

Ce qui suit ne sera donc valable que dans le domaine de concentrations inférieures à cette limite où le rapport (t) est environ égal à 2.

Si on adopte le mécanisme (A) pour le système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$, c'est-à-dire une dissociation totale en $\text{AlBr}_2^+ - \text{AlBr}_4^-$, C représentant la concentration en AlBr_3 , C/2 représente la concentration effective de l'électrolyte $(\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN})_2$. C'est pourquoi la pente de la droite correspondant à la partie linéaire de la

$(C/2) \cdot 10^3$	Λ (C/2) Expérimentale	Λ (C/2) Théorique corrigée
5,176	163,64	163,44
7,185	159,47	159,24
7,945	158	157,84
8,700	156,46	156,50
9,445	155,08	155,25
10,185	153,90	154,06
10,915	153	152,94
11,640	151,70	151,86
12,355	150,64	150,85
13,770	148,75	148,92
14,470	147,66	148,01
15,845	146,18	146,29
16,525	145,32	145,48
17,200	144,37	144,69
17,865	143,82	143,92

Tableau XL - Comparaison de Λ (C/2) expérimentale et corrigée pour une solution de bromure d'aluminium dans l'acétonitrile contenant $5,5 \cdot 10^{-5}$ mole/l d'eau.

courbe Λ (C/2) = f ($\sqrt{C/2}$) doit être très voisine de la pente théorique calculée suivant la théorie d'Onsager. C'est effectivement ce qu'on observe. Nous avons, de plus, appliqué la correction de Shedlovsky (140) à nos valeurs, le tableau (XL) résume l'ensemble des résultats obtenus pour la courbe (b) de la figure (XLVIII) qui sont calculés avec $\Lambda_0 = 188,6$ et le tableau (XLI) ceux de la courbe de la figure (L) avec $\Lambda_0 = 220,8$. L'excellent accord entre les valeurs Λ (C/2) expérimentales et Λ (C/2) calculées et corrigées, nous permet de retenir le schéma de dissociation (A).

Les résultats précédents conduisent pour AlBr_3 à un poids moléculaire correspondant à Al_2Br_6 et sur cette base, la conductance équivalente Λ de AlBr_3

$(C/2) 10^3$	Λ (C/2) Expérimentale	Λ (C/2) Théorique corrigée
2,93	195,80	195,72
3,50	193,28	193,35
4,03	191,00	191,09
5,005	188,04	188,00
5,94	184,78	184,89
6,73	182,44	182,63
7,48	180,54	180,45
8,23	178,72	178,68
8,895	176,66	176,62

Tableau XLI - Comparaison de Λ (C/2) expérimentale et corrigée pour une solution de bromure d'aluminium dans l'acétonitrile contenant $1,7 \cdot 10^{-4}$ mole/l d'eau.

dans CH_3CN est celle d'un électrolyte binaire 1 - 1 tel que CH_3NIBrCl ou CsIBr_2 (141). Contrairement à Beattie et Coll (138) nous n'avons pas utilisé pour la comparaison les électrolytes NMe_4ClO_4 ou NMe_4Cl qui sont fortement associés dans l'acétonitrile et dont les pentes expérimentales sont très différentes des pentes théoriques d'Onsager. Si on accepte maintenant le poids moléculaire Al_3Br_9 , les résultats $\Lambda = f(\sqrt{C})$, en réalité $\Lambda(C/3) = f(\sqrt{C/3})$ devraient être proches de ceux d'un électrolyte ternaire 1 - 2 tel que $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (138).

Sur la figure (LI) sont représentées les cinq courbes suivantes :

- La courbe (a) est tracée en considérant AlBr_3 comme un électrolyte binaire 1-1
- Les courbes (b) et (c) correspondent respectivement à CsIBr_2 et CH_3NIBrCl (141)
- La courbe (d) concerne nos résultats expérimentaux pour Al_3Br_9 (électrolyte ternaire 1-2)
- La courbe (e) est relative à $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (138)

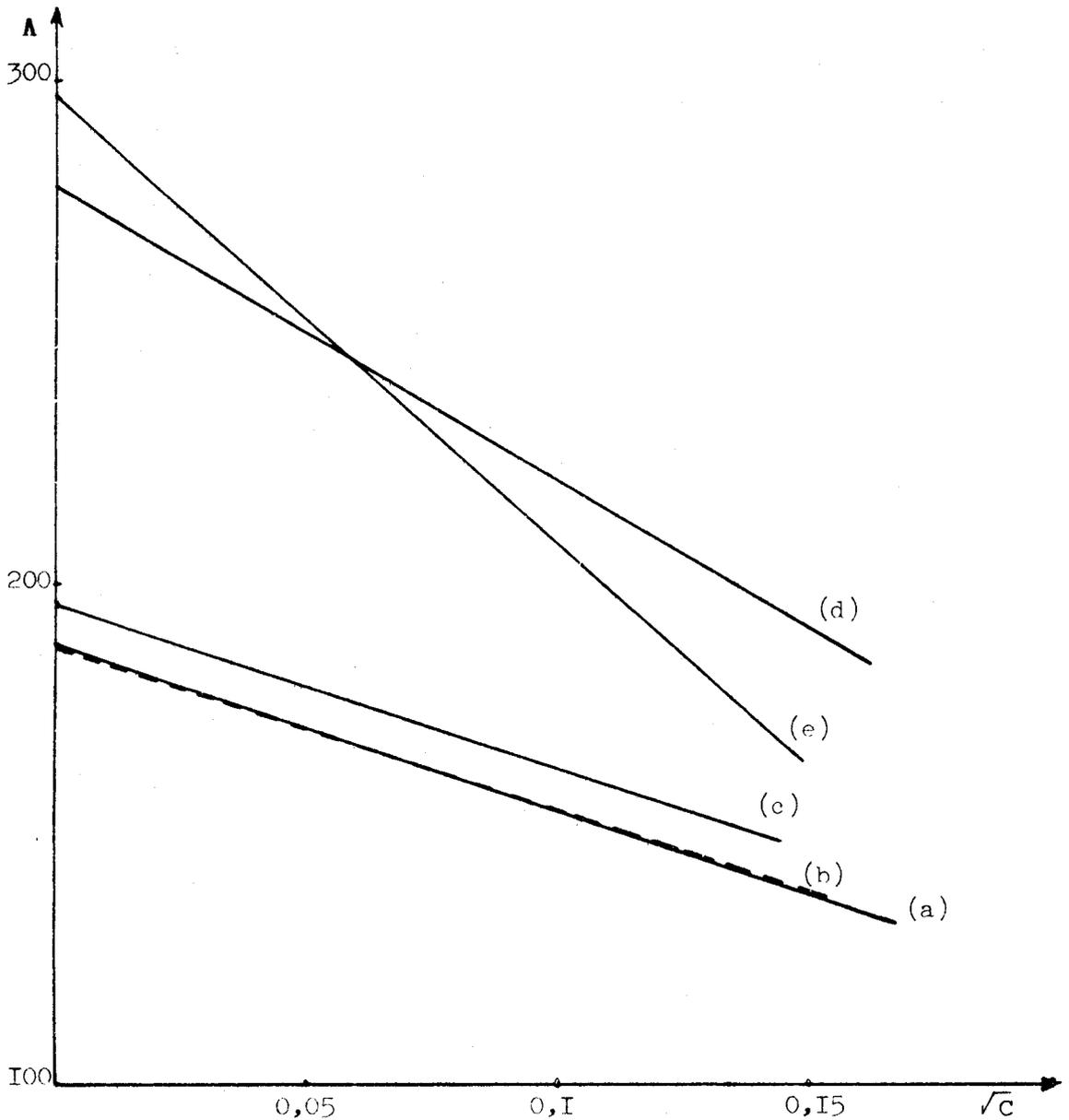
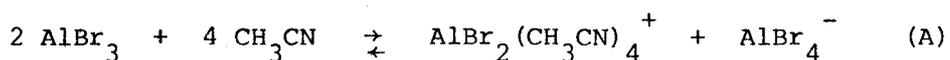


Figure LI - Conductance équivalente de : (a) $AlBr_3$ formulé comme $AlBr_2^+ AlBr_4^-$, (b) $CsIBr_2(75)_2$, (c) $CH_3NIBrCl(75)$, (d) $AlBr_3$ formulé comme $AlBr_2^{2+} 2AlBr_4^{3-}$ et (e) $Mg(ClO_4)_2(71)$ dans l'acétonitrile.

Si $AlBr_3$ se comporte comme un électrolyte binaire la droite (a) doit être confondue ou posséder une pente identique à (b) et (c), ce qui est le cas. Les courbes (d) et (e) sont très différentes, ce qui indique donc que $AlBr_3$ ne peut être considéré comme un ternaire.

L'ensemble de ces résultats nous amène à retenir comme schéma de dissociation du bromure d'aluminium dans l'acétonitrile contenant moins d'environ $6 \cdot 10^{-3}$ mole/l d'eau, celui d'un électrolyte binaire :



Au delà de cette concentration, le rapport entre la pente théorique et la pente expérimentale s'écarte notablement de la valeur 2. Dans ces conditions le schéma précédent n'est plus applicable, l'intervention de l'eau doit alors modifier considérablement l'équilibre avec l'existence d'autres ions tel que $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

E - CONDUCTANCE EQUIVALENTE LIMITE DE AlBr_3 DANS CH_3CN

La valeur obtenue pour la conductance équivalente limite Λ_0 du bromure d'aluminium dépend de la concentration en eau, celles des autres impuretés étant inférieures aux limites de perturbation. Elle croît lorsque (H_2O) diminue. La présence inévitable d'eau, même en concentration très faible de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mole/l, n'a pas permis de déterminer la valeur réelle de Λ_0 pour AlBr_3 c'est-à-dire celle correspondant à un solvant exempt de toute impureté.

$(\text{H}_2\text{O}) \times 10^3$	Λ_0
4,0	98,2
5,5	94,3
10,0	85,8
0,215	110,4
4,6	96,2
10,0	85,0
7,35	90,0
3,0	101,0

Tableau XLII - Variation de la conductance équivalente limite du bromure d'aluminium en fonction de la concentration en eau contenue dans l'acétonitrile.

Cependant, à partir des valeurs Λ_0 obtenues pour différentes concentra-

tions en eau (tableau XLII), la courbe $\Lambda_o = f (C_{H_2O})$ (figure LII) peut être tracée et son extrapolation pour $C_{H_2O} = 0$ devait permettre de déterminer la conductance équivalente limite du bromure d'aluminium lorsque le solvant est exempt de toute impureté. La conductance équivalente limite ainsi obtenue doit être très proche de la valeur réelle.

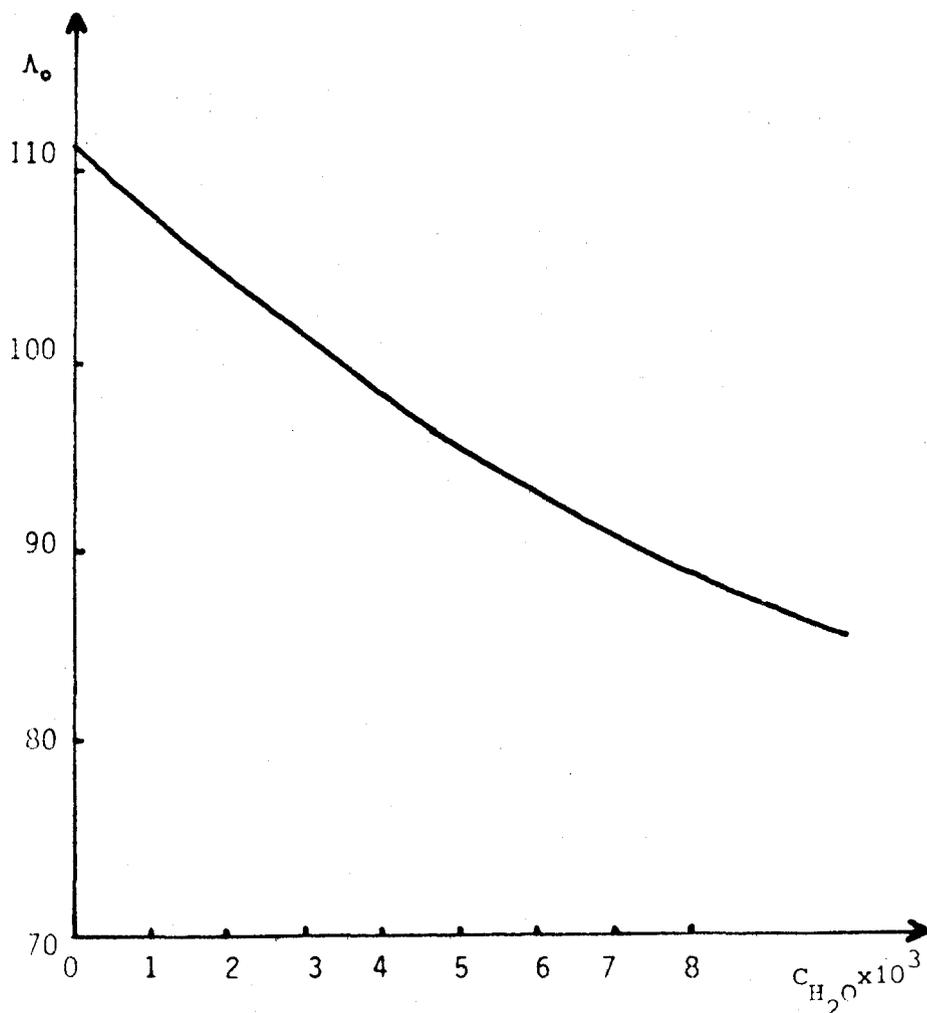


Figure LII - Conductance équivalente limite de $AlBr_3$ dans CH_3CN en fonction de la concentration en eau contenue dans le solvant.

L'équation de la courbe $\Lambda_o = f (C_{H_2O})$ est établie à l'aide d'un programme, elle a la forme du polynome :

$$\Lambda_o = 111,21 - 3,7827 \cdot 10^3 C + 0,1274 \cdot 10^6 C^2 - 5,049 \cdot 10^6 C^3 - 2,1855 \cdot 10^7 C^4$$

où C représente la concentration en eau contenue dans le solvant.

L'ordonnée à l'origine de 111,21 correspond donc à $\Lambda_0 \text{AlBr}_3$.

Le bromure d'aluminium se comporte comme un électrolyte binaire 1-1 donc :

$$\Lambda_0 \text{Al}_2\text{Br}_6 = \lambda_0 \text{AlBr}_4^- + \lambda_0 \text{AlBr}_2^+ = 222,42$$

Cette équation sera utilisée ultérieurement pour déterminer $\lambda_0 \text{AlBr}_2^+$.

F - CONCLUSION

Le bromure d'aluminium est un électrolyte fort dans l'acétonitrile à 25°C. Pour des concentrations en eau inférieures à $6 \cdot 10^{-3}$ mole/l nous proposons un schéma global de dissociation du type $2 A \rightleftharpoons B + C$. Au delà de cette concentration, ce schéma n'est plus valable et se complique considérablement en raison de la présence de quantité d'eau importante.

Les courbes conductimétriques $\Lambda = f (\sqrt{C})$ présentent un minimum puis un maximum et enfin une partie linéaire. La pente de la partie linéaire est influencée par la présence d'eau, elle décroît lorsque la concentration en eau augmente et par conséquent la conductance équivalente limite diminue également.

La présence d'un minimum et d'un maximum sur les courbes conductimétriques s'explique par la formation de l'hydrate $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui réagit avec AlBr_3 ajouté par la suite, pour donner des composés plus conducteurs qui pourraient être des "solvates hydrates". Le rapport $(\text{H}_2\text{O})/(\text{AlBr}_3)$ correspondant au maximum est de l'ordre de 0,7.

L'extrapolation de la courbe (conductance équivalente limite en fonction de la concentration en eau contenue dans le solvant) permet la détermination de $\Lambda_0 \text{Al}_2\text{Br}_6 = 222,42$ proche de la valeur réelle.

Chapitre III - 4

DETERMINATION DES CONDUCTANCES EQUIVALENTES LIMITES DES IONS AlBr_4^- ET AlBr_2^+

A cette étape de notre travail, nous avons proposé un schéma de dissociation du bromure d'aluminium dans l'acétonitrile et déterminé une valeur expérimentale de la somme $\lambda_{\circ}\text{AlBr}_4^- + \lambda_{\circ}\text{AlBr}_2^+$.

Les conductances équivalentes limites des ions AlBr_4^- et AlBr_2^+ sont d'une grande importance puisqu'elles sont nécessaires pour calculer d'autres grandeurs physiques telles que nombre de solvatation, distance minimum d'approche des ions, rayon de Stokes, grandeurs difficilement accessibles par d'autres méthodes. De plus, elles devraient apporter des renseignements précieux sur la validité des résultats établis pour le système $\text{AlBr}_3 - \text{CH}_3\text{CN}$ et donner une idée du taux d'association des ions présents.

La détermination des conductances équivalentes limites des ions nécessite cependant d'être en possession de sels suffisamment solubles dans l'acétonitrile et se dissociant totalement dans ce solvant en ions AlBr_4^- ou AlBr_2^+ et en d'autres espèces d'ions dont les λ_{\circ} soient connus.

En fait nous ne disposions d'aucun sel de AlBr_2^+ , ce qui nous interdisait une étude complète de cet ion. Par contre les tétrabromoaluminates de tétraméthylammonium (TMA AlBr_4) et tétraéthylammonium (TEA AlBr_4) étaient susceptibles de satisfaire à ces conditions, d'où la possibilité de déterminer les grandeurs physiques précédemment nommées pour l'ion AlBr_4^- mais aussi une valeur

approchée de la conductance équivalente limite de l'ion AlBr_2^+ .

L'étude préalable des bromures de tétraméthylammonium (TMABr) et de tétraéthylammonium (TEABr) dans l'acétonitrile s'est révélée nécessaire pour la détermination de λ_{TMA^+} et λ_{TEA^+} . Elle devait aussi permettre de situer nos résultats par rapport à ceux cités dans la bibliographie.

L'étude conductimétrique de TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 dans CH_3CN à 25°C a été ensuite réalisée après avoir, au préalable, montré l'existence de ces sels dans l'acétonitrile (Annexe A - 2).

Les données conductimétriques ont été exploitées au moyen de programmes.

A - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES SELS TMABr ET TEABr DANS CH_3CN

1 - Données bibliographiques

Les résultats cités dans la bibliographie sont nombreux et assez différents. Le tableau (XLIII) résume les données relatives aux deux systèmes.

λ_{TMA^+}	92,9	94	94,55	92,53	94,2	94,5
λ_{TEA^+}	86,1	-	85,05	-	83,5	-
Référence	(113)	(141)	(95)	(142)	(102)	(143)

Tableau XLIII - Conductances équivalentes limites relevées dans la bibliographie pour les ions TMA^+ et TEA^+ .

Les écarts relativement importants qui existent entre les valeurs obtenues dans la bibliographie montrent bien que l'étude conductimétrique de TMABr et TEABr dans CH_3CN est particulièrement délicate.

Bien que le mode de calcul de λ_{TMA^+} et λ_{TEA^+} diffère d'un auteur à l'autre, nous pensons que les différences enregistrées sont dues à la présence d'impuretés dans l'acétonitrile, notamment de traces d'acide acétique et d'ammo-

niac qui perturbent l'étude même aux très faibles concentrations ($5 \cdot 10^{-5}$ mole/l).

2 - Détermination de Λ_0 et K_A

Les conductances équivalentes de TMABr et TEABr ont été mesurées dans une gamme de concentrations de 10^{-4} à $4 \cdot 10^{-3}$ mole/l et sont données dans les tableaux (XLIV et XLV).

$C \times 10^4$	Λ	$C \times 10^4$	Λ	$C \times 10^4$	Λ
2,538	186,878	13,158	173,049	19,5855	167,673
3,006	185,946	13,188	173,014	19,949	167,276
6,5655	180,301	15,717	170,708	21,2315	166,451
6,921	179,873	15,786	170,696	21,7585	166,045
10,122	176,006	17,820	169,041	22,665	165,429
10,285	175,922	17,901	168,914	23,276	165,007

Tableau XLIV - Conductance équivalente de TMABr dans l'acétonitrile à 25°C.

$C \times 10^4$	Λ	$C \times 10^4$	Λ	$C \times 10^4$	Λ
0,9025	181,377	14,170	166,497	25,255	159,925
1,210	180,520	17,8225	164,050	27,3105	158,987
3,149	177,048	19,717	163,128	28,617	158,221
6,150	173,395	20,6375	162,403	32,2645	156,324
6,425	173,030	23,0555	161,070	35,4025	154,960
10,538	169,164	24,4135	160,282	38,166	153,960
13,505	166,904				

Tableau XLV - Conductance équivalente de TEABr dans l'acétonitrile à 25°C.

a - Programmes utilisés

Des méthodes d'exploitation de données conductimétriques sont relevées dans la bibliographie, les plus couramment utilisées sont celles de Fuoss et Krauss (144) et de Fuoss (145). Elles sont longues et fastidieuses, c'est pourquoi nous avons préféré exploiter nos résultats à l'aide de programmes de traitements de données :

Le programme (1) utilise l'équation de Fuoss, Onsager et Skinner (146) de la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S (C \gamma)^{1/2} + E' C \gamma \log (6 E'_1 C \gamma) + L C \gamma - K_A C \gamma f^2 \Lambda \quad (D)$$

pour les électrolytes associés, et de la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} + E' C \log (6 E'_1 C) + (L - A \Lambda_0 f^2) C \quad (E)$$

pour les électrolytes dissociés. Les détails du programme sont pratiquement les mêmes que ceux reportés par Fuoss et Coll (146). Les "leasting" de ces programmes écrits en langage "basic 80 de microsoft" sont donnés dans l'annexe (A - 4), ainsi qu'un bref rappel de l'évolution de la théorie d'Onsager qui a aboutit à l'établissement de ces deux équations (annexe A - 5). Dans les équations (D) et (E) les symboles sont ceux utilisés habituellement avec:

$$S = \alpha \Lambda_0 + \beta \quad \text{et} \quad E' = E'_1 \Lambda_0 - E'_2$$

Fuoss et Coll suggèrent d'utiliser l'équation (D) si la constante d'association K_A des électrolytes est supérieure à 10 et l'équation (E) si K_A est inférieure à 10.

Le programme (2) développé par J.C. Justice et Coll (147 - 148)* utilise l'équation:

$$\Lambda = \alpha (\Lambda_0 - S C^{1/2} \alpha^{1/2} + E C \alpha \log C \alpha + J C \alpha + J^{3/2} C^{3/2} \alpha^{3/2}) \quad (F)$$

* Nous remercions Monsieur JUSTICE qui a eu l'amabilité de collaborer avec nous pour l'exploitation des résultats.

b - Exploitation des résultats conductimétriques

Avec le programme (1), les données sont tout d'abord analysées au moyen de l'équation (D) qui concerne les électrolytes associés. Si la constante d'association K_A obtenue est inférieure à 10 il y a lieu d'utiliser l'autre forme c'est-à-dire l'équation (E). Pour TMABr et TEABr, K_A est supérieure à 10.

L'utilisation des programmes (1) et (2) conduit aux résultats reportés dans le tableau (XLVI).

Sels	Λ_{\circ} (programme 1)	Λ_{\circ} (programme 2)	K_A
TMABr	195,25 ± 0,07	195,26 ± 0,06	62 ± 2,5
TEABr	185,15 ± 0,1	185,20 ± 0,09	27 ± 3

Tableau XLVI - Conductance équivalente limite et constante d'association de TMABr et TEABr dans l'acétonitrile à 25°C.

Notons la bonne concordance entre les valeurs obtenues. Les constantes d'association sont calculées à l'aide du programme (1).

La constante d'association de TMABr est supérieure à celle de TEABr. Le degré d'association de l'ion TMA^+ est donc supérieur à celui de TEA^+ . Ce résultat est logique car le champ électrique autour de l'ion TMA^+ sera plus intense que celui autour de l'ion TEA^+ plus gros. En conséquence il y aura un degré d'association avec l'ion opposé Br^- plus important avec TMA^+ qu'avec TEA^+ .

3 - Conductance équivalente limite des ions TMA^+ , TEA^+ et Br^-

La connaissance des conductances équivalentes limites des ions TMA^+ et TEA^+ est nécessaire pour la détermination de $\lambda_{\circ}AlBr_4^-$ lors de l'étude des sels $TMA AlBr_4$ et $TEA AlBr_4$.

$\lambda_{\circ\text{TMA}^+}$, $\lambda_{\circ\text{TEA}^+}$ et $\lambda_{\circ\text{Br}^-}$ sont évalués par la méthode suggérée par Coplan et Fuoss (149) où le tri-*i*-amyl-*n*-butylammonium tétraphénylboride $\{(i\text{-Am})_3\text{Bu N Ph}_4\text{ B}\}$ est utilisé comme sel standard. Les conductances équivalentes limites des ions $(i\text{-Am})_3\text{BuN}^+$ et Ph_4B^- sont supposées égales à la moitié de la conductance équivalente limite du sel soit:

$$\lambda_{\circ(i\text{-Am})_3\text{BuN}^+} = \lambda_{\circ\text{Ph}_4\text{B}^-} = (1/2) \Lambda_{\circ(i\text{-Am})_3\text{BuNPh}_4\text{B}}$$

Cette hypothèse est basée sur le fait que ces deux ions possèdent des rayons ioniques sensiblement identiques et devraient donc avoir la même conductance équivalente limite. Nous avons adopté la valeur 116,26 comme conductance équivalente limite du sel (104). Ainsi λ_{\circ} pour les ions tri-*i*-Amyl-*n*-butylammonium et tétraphénylboride est de 58,13. Utilisant les résultats de Fuoss et Coll. (25 - 26 - 27) qui donnent la conductance équivalente limite de BuNBPh_4 on obtient $\lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{N}^+}$:

$$\Lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{NBPh}_4} = 119,6 = \lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{N}^+} + \lambda_{\circ\text{BPh}_4^-} = \lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{N}^+} + 58,13$$

d'où

$$\lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{N}^+} = 119,6 - 58,13 = 61,47$$

La connaissance de $\lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{N}^+}$ et de $\Lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{NBr}}$ permet d'évaluer la conductance équivalente limite de l'ion Br^- . Nous avons adopté pour $\Lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{NBr}}$ la valeur $162,10 \pm 0,04$ (99).

$$\lambda_{\circ\text{Br}^-} = \Lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{NBr}} - \lambda_{\circ\text{Bu}_4\text{N}^+} = 100,6 \pm 0,1$$

et on obtient ainsi $\lambda_{\circ\text{TMA}^+}$ et $\lambda_{\circ\text{TEA}^+}$ (tableau XLVII).

ions	Λ_{\circ}
TMA ⁺	94,65 ± 0,1
TEA ⁺	84,55 ± 0,1

Tableau XLVII - Conductance équivalente limite des ions TMA⁺ et TEA⁺ dans l'acétonitrile à 25°C.

La comparaison de nos résultats avec ceux relevés dans la littérature fait apparaître une^e différence importante avec les travaux anciens (113 et 141) et une meilleure concordance avec les plus récents (99 et 143).

Les résultats précédents (chapitre III - 3) font apparaître l'impossibilité de déterminer les conductances équivalentes limites des ions AlBr_4^- et AlBr_2^+ à partir des seules données expérimentales relatives au sel AlBr_3 dans CH_3CN . Le bromure d'aluminium se comporte en effet de façon particulière dans l'acétonitrile en raison d'association marquée due à une solvatation spécifique par le solvant.

L'étude conductimétrique des sel TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 pouvait permettre d'accéder directement à la conductance équivalente limite de l'ion AlBr_4^- et indirectement à celle de AlBr_2^+ .

B - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES SELS TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 DANS CH_3CN

L'étude a été entreprise afin de connaître le comportement de TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 dans l'acétonitrile et le cas échéant, de déterminer à partir des données conductimétriques leurs conductances équivalentes limites dans ce solvant. Aucune donnée concernant ce travail n'a été relevé dans la bibliographie.

Les sels TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 synthétisés à partir de AlBr_3 et TMABr ou TEABr ne sont pas solvatés par l'acétonitrile (annexe A - 2), ceci tient à la grosseur des ions TMA^+ et TEA^+ .

1 - Résultats expérimentaux

Les valeurs de conductances équivalentes (Λ) en fonction des concentrations (C) sont données dans les tableaux (XLVIII et XLIX).

Si l'on trace les courbes $\Lambda = f(C)$ pour chacun des sels, on remarque en particulier qu'on n'observe plus de maximum conductimétrique, contrairement

au cas de AlBr_3 .

$C \times 10^4$	Λ	$C \times 10^4$	Λ	$C \times 10^4$	Λ
3,480	198,600	8,864	183,968	25,3385	169,118
3,896	196,793	11,8055	179,584	29,371	167,488
4,133	195,667	14,791	176,713	32,8015	165,980
5,5225	191,184	15,002	176,242	36,884	164,520
7,022	187,290	20,2475	172,521	39,706	163,583
8,1385	185,076	20,5725	171,835	42,168	162,693
8,8375	184,080				

Tableau XLVIII - Conductances équivalentes de TMA AlBr_4 dans l'acétonitrile à 25°C.

$C \times 10^4$	Λ	$C \times 10^4$	Λ	$C \times 10^4$	Λ
2,974	188,788	9,8565	169,605	26,238	156,572
3,8685	185,220	11,0025	167,644	27,429	155,595
5,627	178,772	12,801	165,643	30,5395	154,607
6,4645	176,305	15,588	162,994	34,643	153,020
7,734	174,374	17,5565	161,392	40,3605	150,657
9,446	170,347	21,716	158,802	44,027	149,531
9,4805	169,957	22,106	158,328		

Tableau XLIX - Conductances équivalentes de TEA AlBr_4 dans l'acétonitrile à 25°C.

Les rapports (pente théorique/pente expérimentale) (tableau L) obtenus pour les deux sels montrent qu'ils se comportent comme des électrolytes forts dans l'acétonitrile, ce qui conduira à déterminer les paramètres (Λ_0 , K_A ...) avec un maximum de précision.

D'autre part ces rapports indiquent que la tendance à la dissociation est

Sels	Pente expérimentale	Pente théorique	Pente th/Pente exp.
TMAAlBr ₄	980	392	0,40
TEAA1Br ₄	1038	384,2	0,37

Tableau L - Pentes expérimentales et théoriques des courbes $\Lambda = f(\sqrt{C})$ des électrolytes TMA AlBr₄ et TEA AlBr₄ dans CH₃CN à 25°C.

supérieure pour TMA⁺ et AlBr₄⁻. Ce résultat ne correspond pas à ce que l'on pouvait attendre si on se réfère à la grosseur des ions; TEA⁺ étant plus gros que TMA⁺, le sel TMA AlBr₄ devrait être plus associé que TEA AlBr₄. Ce résultat sera confirmé par la suite lors du calcul des constantes d'association. Nous n'avons pas dans l'état actuel de nos travaux d'explication à ce phénomène.

2 - Détermination de Λ_0 et K_A

Les conductances équivalentes limites des sels TMA AlBr₄ et TEA AlBr₄ sont déterminées à l'aide des deux programmes. Pour le programme (1), la constante d'association étant supérieure à 10, les données sont analysées à l'aide de l'équation relative aux électrolytes associés.

Le tableau (LI) regroupe l'ensemble des résultats (Λ_0 programme (1), Λ_0 programme (2) et K_A).

Sels	Λ_0 (programme 1)	Λ_0 (Programme 2)	K_A
TMAAlBr ₄	218 ± 1,5	215,5 ± 1,5	460 ± 30
TEAA1Br ₄	208 ± 1,5	205,5 ± 1,5	580 ± 50

Tableau LI - Conductance équivalente limite et constante d'association des sels TMA AlBr₄ et TEA AlBr₄ dans l'acétonitrile à 25°C.

La différence $\Delta \Lambda_0 = \Lambda_0^{\circ} \text{TMA AlBr}_4^- - \Lambda_0^{\circ} \text{TEA AlBr}_4^-$ doit être voisine de $\Delta \lambda_0 = \lambda_0^{\circ} \text{TMA}^+ - \lambda_0^{\circ} \text{TEA}^+$.

La première est égale à 10 unités et la deuxième à 10,1. Les valeurs que nous obtenons pour ces différences sont donc très proches.

Les constantes d'association sont relativement élevées pour les deux sels, ce qui indique une tendance prononcée à l'association. Cette tendance est plus élevée pour TEA AlBr_4^- que pour TMA AlBr_4^- , ce qui confirme le résultat précédent.

3 - Détermination de $\lambda_0^{\circ} \text{AlBr}_4^-$ et $\lambda_0^{\circ} \text{AlBr}_2^+$

La conductance équivalente limite de l'ion AlBr_4^- est déterminée à partir de $\lambda_0^{\circ} \text{TMA}^+ = 94,65$ et $\lambda_0^{\circ} \text{TEA}^+ = 84,55$ (tableau LII)

	$\Lambda_0^{\circ} \text{TMA AlBr}_4^- - \lambda_0^{\circ} \text{TMA}^+$	$\Lambda_0^{\circ} \text{TEA AlBr}_4^- - \lambda_0^{\circ} \text{TEA}^+$
$\lambda_0^{\circ} \text{AlBr}_4^-$	123,35	123,45

Tableau LII - Conductance équivalente limite de AlBr_4^- dans l'acétonitrile à 25°C.

Les deux valeurs obtenues sont en bon accord puisqu'elles ne diffèrent que de 0,1 unité. On obtient $\lambda_0^{\circ} \text{AlBr}_4^- = 123,4$.

A partir des résultats de l'étude conductimétrique du bromure d'aluminium dans l'acétonitrile on ne peut déterminer la conductance équivalente limite de l'ion AlBr_2^+ .

$$\Lambda_0^{\circ} \text{Al}_2\text{Br}_6 = \lambda_0^{\circ} \text{AlBr}_4^- + \lambda_0^{\circ} \text{AlBr}_2^+$$

d'où

$$\lambda_0^{\circ} \text{AlBr}_2^+ = 222,4 - 123,4 = 99,0$$

4 - Calcul des distances minimum d'approche des ions en solution

Les valeurs de L obtenues à l'aide du programme 1 (annexe A - 5) ne sont pas suffisamment précises (erreur supérieure à 10%), aussi nous n'avons pas utilisé les équations (A - 6 - 1 et A - 6 - 2) (Annexe A - 6). Les distances minimum d'approche des ions en solution obtenues en utilisant l'équation (A - 6 - 5) (Annexe A - 6) sont trop faibles : 1,40 Å pour TMA AlBr₄ et 1,36 Å pour TEA AlBr₄. Elles devraient être du même ordre de grandeur que la somme des rayons cristallographiques des ions soit 7,7 et 8,25 Å respectivement pour TMA AlBr₄ et TEA AlBr₄.

Les faibles valeurs obtenues pour les distances minimum d'approche montrent que les sels étudiés sont moins conformes à la théorie que les halogénures. Nous pensons être, dans notre cas, en présence d'ions polyatomiques complexes pouvant donner lieu à des interactions ions - solvant non négligeables. La bibliographie relate le cas de certains corps présentant cette même singularité. Les auteurs tentent d'expliquer ce phénomène par la formation de liaison de covalence. Ainsi Kikindai (150) trouve des valeurs de a anormalement faibles pour le nitrate d'argent dans le méthanol et l'éthanol, a étant déterminée à partir de l'équation de Bjerrum. C'est également le cas des halogénures alcalins dans certains solvants (151), a étant calculé en résolvant l'équation de Fuoss - Onsager.

5 - Rayon "solvaté" ou rayon ionique des ions en solution

a - Loi de Stokes

Elle établit une relation entre la taille et la mobilité des ions. Pour une particule se déplaçant dans un milieu, il est possible de calculer la résistance de frottement en fonction des dimensions de l'ion et de la viscosité (η) du milieu. Pour une particule sphérique, Stokes (152) détermine la vitesse

$v = F/6 \pi \eta r$ (G) où F est la force agissant sur la particule et r le rayon de la sphère.

Pour satisfaire à la loi de Stokes les ions doivent être de grandes dimensions, avoir une densité de charge superficielle faible mais suffisamment grande pour former des ions solvatés stables, et donner lieu à une interaction faible avec le solvant.

Dans ce cas, leur rayon est donné par : $r = 1/6 \pi \eta u$ (H).

La mobilité u étant exprimée en terme de conductance équivalente limite selon $u = N \lambda_0 / |z| F^2$ (I), on obtient en remplaçant (I) dans (H)

$r = |z| F^2 / 6 \pi N \eta_0 \lambda_0$ soit $r(\text{Å}) = 0,820 |z| / \eta_0 \lambda_0$ (J) (λ exprimé en $\text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \Omega^{-1}$ et η en poise).

L'intérêt de la détermination de ce rayon solvaté (r_s) réside dans le fait qu'il permet d'atteindre le nombre de solvation des ions en solution. Mais le rayon solvaté ainsi obtenu est souvent plus faible que le rayon cristallographique, aussi doit-on effectuer des corrections.

b - Correction du rayon solvaté

Les rayons ioniques réels sont déterminés à partir des courbes de calibration des ions tétraalkylammonium dans l'acétonitrile. Ce type de correction empirique a déjà été testé avec les solvants eau (73) et hexaméthylphosphotriamide (153).

Les ions tétraéthylammonium sont d'un grand intérêt théorique car ils sont de grande dimension, symétriques et faiblement chargés. De plus, la plupart de leurs sels sont solubles dans de nombreux solvants autre que l'eau. Pour ces ions le produit $\lambda_0 \eta_0$ est pratiquement constant en fonction de la température. Nous pouvons donc utiliser les mobilités des ions tétraalkylammonium pour calculer des facteurs de correction pour la loi de Stokes qui

donneront la dimension d'ions fortement solvatés à partir de leurs mobilités.

Nous avons procédé de la façon suivante :

- Les rayons cristallographiques r_c des ions tétraalkylammonium sont évalués. Pour $N(CH_3)_4^+$, il est estimé d'après la distance N - C = 1,47 Å à laquelle est ajoutée la valeur de Pauling de 2 Å pour le rayon de Van der Waals du groupement méthyl soit 3,47 Å. Pour l'ion $N(C_2H_5)_4^+$ un calcul semblable donne un rayon maximum de 4,2 Å, alors qu'un modèle à l'échelle suggère un rayon moyen de 4 Å, valeur probablement plus exacte. Pour les homologues supérieurs, il n'est pas facile d'estimer un rayon cristallographique à partir de modèles et de longueurs de liaison car trop de configuration existent. La relation empirique $r = 0,72 v^{1/3}$ (73) permet d'évaluer les rayons cristallographiques. On obtient respectivement pour $N(C_3H_7)_4^+$, $N(C_4H_9)_4^+$, $N(C_5H_{11})_4^+$ $r_c = 4,52$ Å, 4,94 Å et 5,29 Å.

- Les rayons solvatés (r_s) des différents ions dans l'acétonitrile sont calculés à l'aide de l'équation (J) (tableau LIII).

ions	r_c (Å)	r_s (Å)	r_c/r_s
$N(CH_3)_4^+$	3,47	2,515 (a)	1,38
$N(C_2H_5)_4^+$	4,00	2,815 (a)	1,42
$N(C_3H_7)_4^+$	4,52	3,38 (b)	1,34
$N(C_4H_9)_4^+$	4,94	3,88 (b)	1,27
$N(C_5H_{11})_4^+$	5,29	4,32 (c)	1,22

Tableau LIII - Rayon cristallographique (r_c), rayon solvaté (r_s) et facteur de correction r_c/r_s des ions tétraalkylammonium dans l'acétonitrile à 25°C.
 r_c est obtenu à partir de nos résultats (a), de ceux de Evans et Coll. (99) (b) et de ceux de Harkness et Coll. (102) (c)

- Le rapport r_c/r_s calculé à partir des résultats précédents (tableau LIII) peut être considéré comme un facteur de correction pour la loi de Stokes dans l'acétonitrile.

Le rapport r_c/r_s est anormalement faible pour l'ion $N(CH_3)_4^+$ et ce rapport ne décroît que très lentement quand le rayon ionique augmente. A titre d'information dans l'eau r_c/r_s varie de 1,69 à 1,00 lorsque l'on passe de l'ion $N(CH_3)_4^+$ à $N(C_5H_{11})_4^+$. Il faut donc admettre que l'interaction entre les ions tétraalkylammonium et le solvant acétonitrile est loin d'être négligeable bien que ces ions soient gros et faiblement chargés.

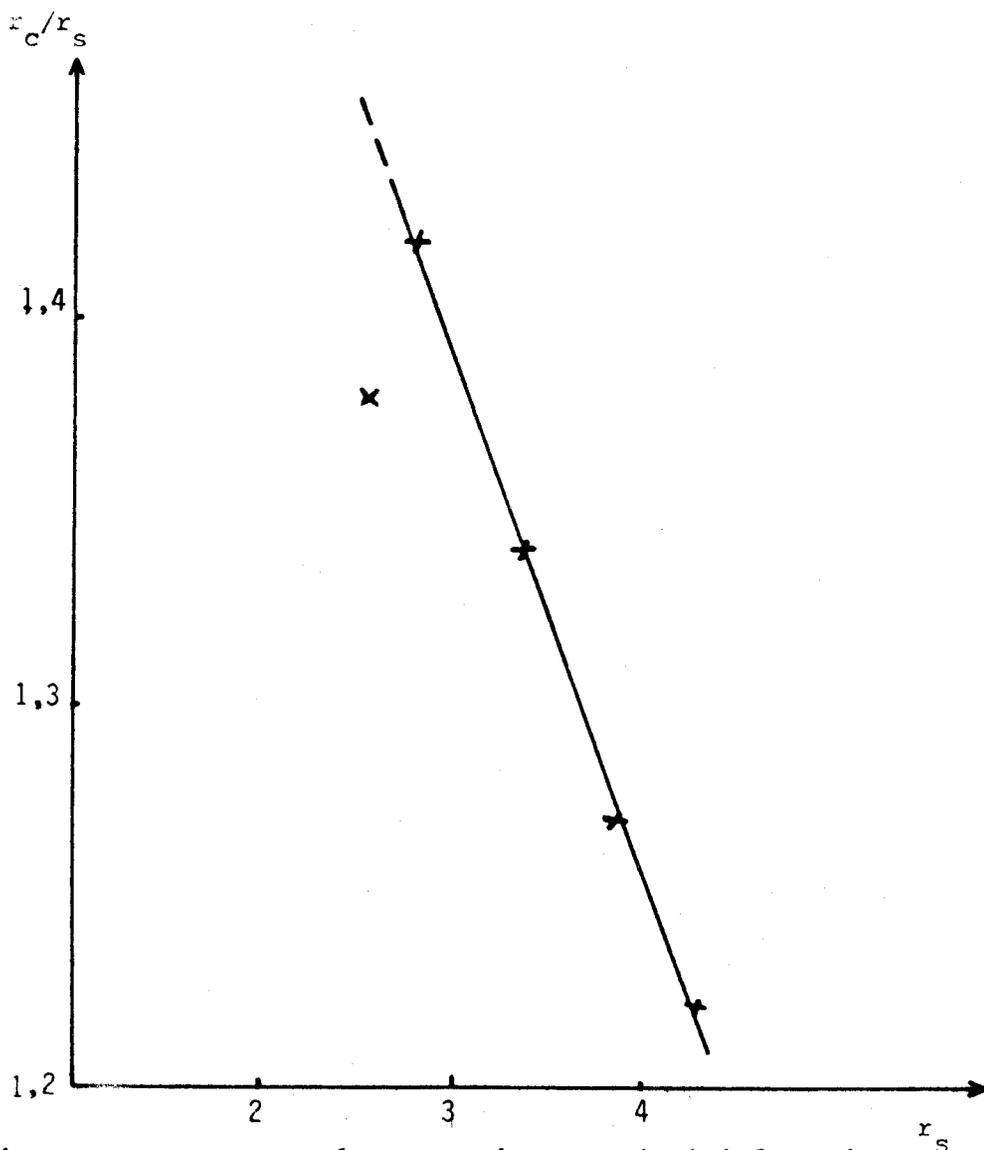


Figure LIII - Facteur de correction pour la loi de Stokes dans l'acétonitrile à 25°C.

- A partir de la courbe qui donne le rapport r_c/r_s en fonction du rayon solvate r_s pour les ions tétraalkylammonium dans l'acétonitrile (figure LIII), on peut calculer un facteur de correction et déterminer ainsi le rayon corrigé (r_{corr}) pour les ions $AlBr_4^-$ et Br^- . Le rayon ionique corrigé est égal au produit du rayon solvate (r_s) par le facteur de correction r_c/r_s (tableau LIV).

ions	$r_c(\text{Å})$	$r_s(\text{Å})$	$r_{corr}(\text{Å})$	N
$AlBr_4^-$	4,235	1,93	2,95	-
Br^-	1,96	2,37	3,5	0,27

Tableau LIV - Rayon cristallographique (r_c), rayon solvate (r_s), rayon corrigé (r_{corr}) et nombre de solvation (N) des ions $AlBr_4^-$ et Br^- dans l'acétonitrile.

Lorsqu'il y a solvation, le rayon corrigé doit être supérieur au rayon cristallographique. On peut alors déterminer le volume occupé autour de l'ion par le solvant suivant l'équation : $v = 4/3 \pi (r_{corr}^3 - r_c^3)$. Les nombres de solvation des ions sont obtenus en divisant ce volume v par celui d'une molécule de solvant soit 88 Å^3 .

Le rayon corrigé calculé pour l'ion $AlBr_4^-$ dans CH_3CN à partir de la courbe de correction établie pour les sels tétraalkylammonium est sensiblement plus faible que celle du rayon cristallographique. Il ne peut donc pas être pris en considération. Le nombre de solvation pour l'ion Br^- est déterminé à partir du rayon solvate, le calcul donne $N = 0,27$.

c - Discussion

Bien qu'ils soient de grandes dimensions et de densités superficielles faibles, les ions tétraalkylammonium ne satisfont pas à la loi de Stokes ;

la courbe de correction établie pour le solvant acétonitrile à 25°C ne peut donc pas être utilisée. Ceci indique une interaction ion-solvant due au caractère polaire marquée de la molécule CH_3CN qui pourrait exister sous la forme d'un dimère à l'état liquide (154). Cette interaction conduit à une augmentation de la conductance équivalente limite.

Même corrigé, le rayon solvaté de l'ion AlBr_4^- dans CH_3CN est sensiblement inférieur au rayon cristallographique. Ceci ne permet, en aucun cas, de conclure que la valeur déterminée pour la conductance équivalente limite de AlBr_4^- est trop élevée. Ce résultat montre que l'interaction entre l'ion AlBr_4^- et les molécules d'acétonitrile est plus importante que dans le cas des ions tétraalkylammonium. Cette interaction s'exerce vraisemblablement entre un atome de brome de AlBr_4^- et l'hydrogène mobile en position α de la fonction nitrile, ce qui a pour effet d'augmenter la conductance de l'ion AlBr_4^- .

Quoi qu'il en soit, les résultats expérimentaux donnent une idée de l'état de solvation de tous les ions en solution dans l'acétonitrile. Dans un solvant aprotique tel que CH_3CN , les cations sont plus solvatés que les anions (155). La faible valeur du nombre de solvation ($N = 0,27$) obtenu pour l'ion Br^- et celle de quatre pour l'ion AlBr_2^+ confirme cette remarque. Si en outre on suppose que plus l'ion sera gros moins il sera solvaté, on peut penser que la solvation de l'ion AlBr_4^- sera faible voire nulle.

C - CONCLUSION

L'étude conductimétrique des sels TMABr , TEABr , TMA AlBr_4 et TEA AlBr_4 montre qu'ils se comportent comme des électrolytes forts dans l'acétonitrile à 25°C. Pour les deux derniers sels, on observe une bonne concordance avec quelques résultats bibliographiques récents. L'exploitation des données conductimétriques conduit en particulier à la détermination de la conductance équivalente limite des ions AlBr_4^- , Br^- et AlBr_2^+ et sont respectivement de 123,4 -

100,6 et 99,0.

Les valeurs obtenues pour les distances minimum d'approche n'ont pas de signification physique réelle car elles sont toutes inférieures aux sommes des rayons cristallographiques.

Le nombre de solvatation de l'ion Br^- est de 0,27 et aucune interaction $\text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CN}$ ne semble exister. Le calcul du rayon solvaté corrigé de AlBr_4^- montre que l'interaction existant entre cet ion et les molécules d'acétonitrile est plus important que dans le cas des ions tétraalkylammonium. Cette interaction marquée entre AlBr_4^- et CH_3CN doit certainement faire intervenir les bromes de l'ion et l'hydrogène placé en α de la fonction nitrile.

Enfin il est intéressant de noter la valeur élevée de la conductance équivalente limite de AlBr_4^- qui confirme le caractère associé de l'ion.

RESUME ET CONCLUSION

Ce travail portant sur les composés bromés de l'aluminium, aborde d'une part l'étude des bromoaluminates, composés d'addition du bromure d'aluminium avec les bromures monovalents et d'autre part le comportement de AlBr_3 en solution dans l'acétonitrile.

Dans ce domaine, les difficultés expérimentales considérables (hygroscopicité des produits, purification du solvant et problèmes d'appareillage inhérents à la technique conductimétrique) expliquent le peu de travaux effectués à ce jour.

La première partie est essentiellement un travail de "synthèses minérales" centré sur les tétrabromoaluminates monovalents. L'utilisation de solvant, en particulier le bromure d'éthyle, améliore la préparation et conduit à des composés MAlBr_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) de bonne pureté.

Les études radiocristallographiques, spectroscopiques et thermiques constituent l'essentiel des caractérisations effectuées à propos de ces sels.

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

La stabilité thermique des tétrabromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ est relativement grande. Ils sont stables, en régime dynamique ($150^\circ C/h$) jusque vers $410^\circ C$, $440^\circ C$ et $500^\circ C$ respectivement pour $M = Li, Na$ et K . Au dessus de ces températures les sels se décomposent suivant le schéma général inverse de leur formation $MAlBr_4 \rightarrow MBr + AlBr_3$. Le sel de nitrosyle, nettement moins stable que ses homologues alcalins, distille avec décomposition partielle en $NOBr$ et $AlBr_3$ dès $120^\circ C$. La sensibilité à l'humidité de $MAlBr_4$ ($M = NO, Li, Na$ et K) est mise en évidence par l'enregistrement de réactions parasites d'hydrolyse.

L'observation des quatre fréquences fondamentales ($73, 113, 208$ et 394 cm^{-1}) par spectrométrie Raman permet d'attribuer pour l'ion $AlBr_4^-$ une symétrie C_{3v} .

Des essais complémentaires ont conduit à la synthèse de composés de formule générale MAl_2Br_7 ($M = Li, Na$ et K) dont quelques propriétés ont été précisées. Outre les conditions de leurs préparations, nous retiendrons principalement la détermination des diffractogrammes X et le schéma de dégradation : $MAl_2Br_7 \rightarrow MAlBr_4 + AlBr_3$.

L'action des bromures alcalins sur le tétrabromoaluminate de nitrosyle conduit facilement aux homologues alcalins $MAlBr_4$ correspondants. Ceci montre que le sel de nitrosyle est un bon agent de synthèse, en raison de la volatilité de $NOBr$.

Par ailleurs les atomes de brome de $MAlBr_4$ peuvent être substitués par des atomes de chlore, cette substitution est très facile en raison du caractère polaire plus marqué des liaisons Al-Cl par rapport à Al-Br. L'action de l'acide sulfurique sur les tétrabromoaluminates alcalins conduit aux sulfates mixtes $MAl(SO_4)_2$. L'intérêt principal de ces essais est d'apporter des arguments en faveur de l'existence du sulfate mixte de lithium et d'aluminium.

Par ailleurs les liaisons Al-Br peuvent être substituées par des liaisons Al-O. Ainsi l'action ménagée de l'eau sur $MAlBr_4$ à des températures supérieures à l'ambiante, provoque l'élimination de brome sous forme de HBr avec formation de $AlO(OH)$. A température ambiante, le mécanisme d'hydrolyse prédominant conduit à la formation de $AlBr_3 \cdot 6H_2O$. Aux températures intermédiaires les deux mécanismes sont concurrentiels.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude de la solvation du bromure d'aluminium et des tétrabromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ (M = Li, Na et K) par le bromure d'éthyle et l'acétonitrile. Elle permet d'élucider un certain nombre d'observations faites à propos des essais de synthèses et montre le pouvoir solvatant de l'acétonitrile.

En solution dans l'acétonitrile on observe la formation du solvate $AlBr_3 \cdot 2CH_3CN$ qui peut être isolé après élimination du solvant. Il se décompose, sous l'action de la chaleur, en un solvate inférieur $AlBr_3 \cdot 1,5CH_3CN$.

L'action directe de $AlBr_3$ sur les bromures alcalins (M = Li, Na et K) dans l'acétonitrile conduit aux tétrabromoaluminates alcalins solvatés $MAlBr_4 \cdot 4CH_3CN$, composés nouveaux, dont l'existence est confirmée par réaction de $MAlBr_4$ avec CH_3CN dans C_2H_5Br . Les mécanismes de formation des

solvates dans le bromure d'éthyle sont étudiés et explicités.

Seul le solvate $\text{LiAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ a pu être isolé à l'état solide, il est stable jusqu'aux alentours de 55°C , température à laquelle il se dégrade en LiBr et $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN}$. Les sels $\text{NaAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ et $\text{KAlBr}_4, 4\text{CH}_3\text{CN}$ se décomposent lors de l'élimination du solvant pour donner le mélange $\text{AlBr}_3, 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{MBr}$.

Ces résultats montrent bien l'impossibilité d'utiliser le solvant CH_3CN pour la synthèse des tétrabromoaluminates alcalins non solvatés.

La dernière partie est consacrée essentiellement à l'étude conductimétrique de la complexation du bromure d'aluminium dans l'acétonitrile. La solubilité particulière de AlBr_3 dans CH_3CN est une raison de notre choix de solvant.

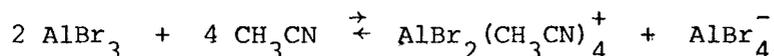
L'utilisation d'un matériel adapté et d'un solvant de grande pureté a permis de vaincre les difficultés expérimentales afférentes à la technique conductimétrique.

Une cellule conductimétrique, conçue et expérimentée pour cette étude, permet d'éliminer les courants parasites, en effet sa constante est indépendante de la résistance de la solution et de la fréquence de travail.

La qualité du solvant acétonitrile et le contrôle rigoureux de sa pureté se sont révélés nécessaires et ont retenu toute notre attention. Les concentrations des impuretés contenues dans CH_3CN sont déterminées avec une détection limite bien adaptée, comprise entre $5 \cdot 10^{-7}$ et $3 \cdot 10^{-5}$ mole/l suivant la nature du produit analysé. La détermination des concentrations limites au dessous desquelles les impuretés ne sont plus gênantes pour notre étude, a permis de proposer une méthode de purification de l'acétonitrile

simple mais efficace.

Le bromure d'aluminium est un électrolyte fort dans l'acétonitrile à 25°C. Pour des concentrations en eau inférieures à $6 \cdot 10^{-3}$ mole/l nous proposons l'équilibre de dissociation suivant :



Les courbes conductimétriques $\Lambda = f(\sqrt{C})$ présentent un minimum puis un maximum et enfin une partie linéaire. La présence des minimum et maximum s'explique par la formation de l'hydrate $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui réagit avec AlBr_3 ajouté pour donner des composés plus conducteurs qui pourraient être des "solvates hydratés". La position du maximum et la pente de la partie linéaire sont influencées par la présence d'eau. L'extrapolation de la courbe $\Lambda_0 = f(C_{\text{H}_2\text{O}})$ conduit à la détermination d'une valeur proche de la valeur réelle de la conductance équivalente limite de AlBr_3 .

L'étude du comportement conductimétrique des bromures de tétraméthylammonium (TMABr) et de tétraéthylammonium (TEABr) et des tétrabromoaluminates de tétraméthylammonium (TMAAlBr_4) et de tétraéthylammonium (TEAAlBr_4) dans l'acétonitrile à 25°C a permis de calculer la conductance équivalente limite des ions AlBr_4^- , AlBr_2^+ et Br^- qui sont respectivement de 123,4, 99,0 et $100,6 \pm 0,1$.

Ces quatre électrolytes se comportent comme des électrolytes forts dans l'acétonitrile et l'exploitation des résultats conductimétriques conduit à la détermination de leurs conductances équivalentes limites :

$$(\Lambda_0 \text{ TMABr} = 195,25 \pm 0,07, \Lambda_0 \text{ TEABr} = 185,15 \pm 0,1, \Lambda_0 \text{ TMA AlBr}_4 = 218 \pm 1,5$$

et $\Lambda_0 \text{ TEA AlBr}_4 = 208 \pm 1,5)$

et de leur constante d'association

(K_A (TMABr) = $62 \pm 2,5$, K_A (TEABr) = 27 ± 3 , K_A (TMA AlBr₄) = 460 ± 30
et K_A (TEA AlBr₄) = 580 ± 50).

Une correction empirique appliquée au calcul du rayon solvaté de l'ion AlBr₄⁻ n'a pas donné les résultats conformes à notre attente. Elle a cependant permis la détermination du nombre de solvation de Br⁻, il est de 0,27. L'interaction marquée entre l'ion AlBr₄⁻ et les molécules d'acétonitrile se traduit par une augmentation importante de la conductance équivalente limite.

Ce travail ne constitue pas une fin en soi mais l'expérience acquise peut permettre d'aborder l'étude d'autres électrolytes dans l'acétonitrile. Nous envisageons d'effectuer une étude systématique des halogénométallates du groupe III B et en particulier celle des iodures dont les premiers essais, bien qu'intéressants, font apparaître d'énormes difficultés expérimentales. L'utilisation de solvants autres que l'acétonitrile entre également dans nos projets.

C'est dans cette optique que nous souhaitons développer la suite de notre activité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) V.A. PLOTNIKOV et V.I. MIKHAILOVSKAYA
Mem. Inst. Chem. Ukrain. Acad. Sci. 4, 121 (1937)
- (2) E.Ya. GORENBEIN et G.V. RUCHKO
Zhur. Neorg. Khim. 1, 1993 (1956)
- (3) V.A. PLOTNIKOV et E.Ya GORENBEIN
J. Gen. Chem. USSR 5, 1108 (1935)
- (4) J. KENDALL, E.D. CRITTENDEN et H.K. MILLER
J. Am. Chem. Soc. 45, 963 (1923)
- (5) C.T.H.M. CRONENBERG et J.W. VAN SPRONSEN
Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 103 (1967)
- (6) E. Ya GORENBEIN et H. KRISS
J. Gen. Chem. 19, 1978 (1949)
- (7) E. Ya GORENBEIN et M.A. ABRAMOVA
J. Gen. Chem. 20, 749 (1950)
- (8) I.A. SHEKA et Z.A. SHEKA
Doklady. Akad. Nauk. USSR 69, 197 (1949)
- (9) E. Ya.GORENBEIN
J. Gen. Chem. 15, 729 (1945)
- (10) I.A. SHEKA
Zhur. Fiz. Khim. 23, 1180 (1949)
- (11) T.E. KOVAL
Zhur. Obshechi Khim. 24, 1532 (1954)
- (12) S.I. YAKUBSON et M.A. ABRAMOVA
Ukrain. Khim. Zhur 15, 362 (1949)
- (13) Z.A. SHEKA et I.A. SHEKA
Zhur. Fiz. Khim. 23, 1275 (1949)
- (14) G. JANDER et W. ZSCHAAGE
Z. Anorg. Allg. Chem. 272, 53 (1953)
- (15) I.S. BRIGICH
Zhur. Neorg. Khim. 1, 772 (1956)

- (16) N.G. KIKETS
Mem. Inst. Chem. Ukrain. Acad. Sci. 3, 489 (1936)
- (17) H. HOUTGRAAF
Thèse Amsterdam (1954)
- (18) P. BARBIER
Thèse Lille (1976)
- (19) G. BRAUER
Handbook of preparative Inorganic Chemistry-Academic Press (1963)
- (20) J.F. COETZEE
Pure Appl. Chem. 13, 429 (1966)
- (21) G. M. BEGUN, C.R. BOSTON, G. TORSI et G. MAMANTOV
Inorg. Chem. 10, 886 (1971)
- (22) B. RICE et K.C. BALD
Spectrochim Acta. 20, 721 (1964)
- (23) R.C. TAYLOR et J.R. MOYER
Abstracts 135 th National Meeting ACS, Boston, Avril 1959
- J.R. MOYER
Ph D. Thesis, University of Michigan, 1958, Dissertation
abstracts 19, 3149 (1959)
- (24) D.H. BROWN et D.T. STEWART
Spectrochim Acta. 26A, 1344 (1970)
- (25) D.E.H. JONES, R.H. BRADLEY et P.N. BRIER
J. Chem. Soc. (A), 10, 1397 (1971)
- (26) N.C. BAENZIGER
Acta Cryst. 4, 216 (1951)
- (27) B. VANDORPE, B. DUBOIS et M. DRACHE
C.R. Acad. Sci. Paris 271, 71 (1970)
- (28) R. DE JAEGER
Thèse Lille (1973)
- (29) R.G. KIDD et D.R. TRUAX
J. Am. Chem. Soc. 6867 (1968)
- (30) R.A. WALTON
Inorg. Chem. 7, 640 (1968)
- (31) R.A. WALTON
Inorg. Chem. 7, 1927 (1968)

- (32) G.B. DEACON et F.B. TAYLOR
J. Chem. Soc. (A), 463 (1966)
- (33) G.B. DEACON, J.H.S. GREEN et F.B. TAYLOR
Austral. J. Chem. 20, 2069 (1967)
- (34) C.A. CLAUSEN et M.L. GOOD
Inorg. Chem. 9, 220 (1970)
- (35) J.J. BURKE et P.C. LAUTERBUR
J. Am. Chem. Soc. 83, 326 (1961)
- (36) C. FRIEDMAN et H. WETTER
J. Chem. Soc. (A), 1, 36 (1967)
- (37) G. CALINGAERT et H.A. BEATTY
J. Am. Chem. Soc. 61, 2748 (1939)
- (38) R.C. LARSON
Thèse Université Kansas (1961)
Dissert. Abst. USA 22, 3846 (1962)
- (39) L. JOGINDER et J.E. Mc GRATH
J. Polymer. Sc. (A), 2(8), 3369 (1964)
- (40) B. VANDORPE et M. DRACHE
C. R. Acad. Sc. Paris, 277, 1121 (1973)
- (41) F. FAIRBROTHER et W.C. FRITH
J. Chem. Soc. 2975 (1953)
- (42) J. ROUXEL
Thèse Bordeaux (1961)
- (43) Z.A. SHEKA, I.A. SHEKA et E.I. PECHENAGA
Ukrain. Khim. Zhur. 16, 337 (1950)
- (44) Z.A. SHEKA et I.A. SHEKA
Ukrain. Khim. Zhur. 17, 911 (1951)
- (45) R.E. VAN DYKE
J. Am. Chem. Soc. 72, 3619 (1950)
- (46) R.E. VAN DYKE
J. Am. Chem. Soc. 73, 2018 (1951)
- (47) E. WERTYPOROCH et A. WOHL
Ber. B 64, 1357 (1931)
- (48) E. WERTYPOROCH
Ber. B 64, 1369 (1931)
- (49) F. FAIRBROTHER et N. SCOTT
J. Chem. Soc. 452 (1955)

- (50) R. FUOSS et C.A. KRAUS
J. Chem. Soc. 55, 2387 (1933)
- (51) D.W. GRATAN et P.H. PLESCH
J. Chem. Soc. Dalton. 1734 (1977)
- (52) V.V. KORSHOK et N.N. LEBEDEV
Doklady Akad. Nauk. SSSR. 57, 263 (1947)
- (53) I.A. SHEKA et Z.A. SHEKA
Doklady Akad. Nauk. SSSR. 73, 739 (1950)
- (54) H. JUNGK, C.R. SMOTT et H.C. BROWN
J. Am. Chem. Soc. 78, 2185 (1956)
- (55) H.C. BROWN et N.J. WALLACE
J. Am. Chem. Soc. 75, 6279 (1953)
- (56) D.G. WALKER
J. Phys. Chem. 64, 939 (1960)
- (57) J.J. BURBAGE et A.B. GARRETT
J. Phys. Chem. 56, 730 (1952)
- (58) E. Ya GORENBEIN et E. Ya SHAPIRO
Zh. Obshch. 46, 1004 (1976)
- (59) J. REEDIJK et W.L. GROENEVELD
Rec. Trav. Chem. (Pays-Bas) 37, 513 (1968)
- (60) J. REEDIJK, J.B. VERVELDE et W.L. GROENEVELD
Rec. Trav. Chem. (Pays-Bas) 88, 42 (1969)
- (61) A.I. POPOV et F.B. STUTE
J. Am. Chem. Soc. 78, 5737 (1956)
- (62) M. DALIBART, M. FOUASSIER et M.T. FOREL
J. Mol. Struct. 36, 7 (1977)
- (63) E.L. ROSE et H. ZULIOTTO
Ind. Eng. Chem. Ed 17, 211 (1945)
- (64) G. LANCELIN
Thèse 3ème Cycle Lille 1978
- (65) W. LIBUS et D. PUCHALSKA
J. Phys. Chem. 71, 3549 (1967)
- (66) D. E. H. JONES et J.L. WOOD
J. Chem. Soc. A, 3135 (1971)
- (67) E. Ya. GORENBEIN et A.T. BEZNIS
Zh. Neorg. Khim. 13 (3), 696 (1968)

- (68) T. POVLOPOULOS et H. STREHLON
Z. Physik. Chem. 202, 474 (1954)
- (69) O. SCHMITZ - DUMONT et B. ROSS
Angew. Chem. 76, 647 (1964)
- (70) J.W. AKITT et R.H. DUNCAN
J. Magn. Resonance 25, 391 (1977)
- (71) G.M. GALOVA et L. LUX
Ext. Abstr. Mect. Int. Soc. Electrochem. 28th, 2, 621 (1977)
- (72) R.M. FUOSS et F. ACCASCINA
"Electrolyte Conductance", Interscience Publishers Inc,
New York, N.Y, 1959
- (73) R.A. ROBINSON et R.H. STOKES
"Electrolyte solutions" Butterworths Scientific Publishing Co,
London 1959
- (74) P. DEBYE et E. HUCKEL
Phys. Z. 24, 185 (1923)
- (75) N. BJERRUM
K. Danske Vidensk Selsk. 9, 7 (1926)
- (76) L. ONSAGER
Phys. Z. 28, 277 (1927)
- (77) M. FALKENHAGEN
Ann. Phys. Lpz. 11, 51 (1952)
- (78) G. JONES et G. M. BOLLINGER
J. Am. Chem. Soc. 53, 411 (1931)
- (79) H. HARTLEY et W.H. BARRETT
J. Chem. Soc. 103, 786 (1913)
- (80) H.J. WEILAND
J. Am. Chem. Soc. 40, 133 (1918)
- (81) C.A. KRAUS et H.C. PARKER
J. Am. Chem. Soc. 44, 2429 (1922)
- (82) H.C. PARKER
J. Am. Chem. Soc. 45, 1366 (1923)
- (83) H.C. PARKER
J. Am. Chem. Soc. 45, 2017 (1923)
- (84) T. SHEDLOVSKY
J. Am. Chem. Soc 54, 1411 (1932)

- (85) O.V. BRODY et R.M. FUOSS
J. Phys. Chem. 69, 177 (1965)
- (86) J.L. HAWES et R.L. KAY
J. Phys. Chem. 69, 2420 (1965)
- (87) H. M. DAGGETT, E.J. BAIR et C.A. KRAUS
J. Am. Chem. Soc. 73, 799 (1951)
- (88) B. DUBOIS et B. VANDORPE
Bull. Soc. Chim 1 - 2, 67 (1980)
- (89) K.W.F. KOHLRAUSH
Wied. Ann. 60, 315 (1897)
- (90) G. JONES et G.M. BOLLINGER
J. Am. Chem. Soc. 57, 280 (1935)
- (91) G. JONES et B.C. BRADSHAW
J. Am. Chem. Soc. 55, 1780 (1933)
- (92) J.E. LIND Jr, J.J. ZWOLENIK et R.M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc. 81, 1557 (1959)
- (93) C.A. KRAUS et W. B. DEXTER
J. Am. Chem. Soc. 44, 2469 (1922)
- (94) F. ACCASCINA, S. PETRUCCI et R.M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc. 81, 1301 (1959)
- (95) D.S. BERNS et R. M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc. 82, 5585 (1960)
- (96) A.M. BROWN et R. M. FUOSS
J. Phys. Chem. 64, 1341 (1960)
- (97) C.M. FRENCH et D.F. MUGGLETON
J. Chem. Soc. 2131 (1957)
- (98) G. KORTUM, S.D. GOKHALE et H. WILSKI
Z. Phys. Chem. Frankfurt 4, 286 (1955)
- (99) D.F. EVANS, C. ZAWOYSKI et R.L. KAY
J. Phys. Chem. 69, 3878 (1965)
- (100) D.F.T. TUAN et R.M. FUOSS
J. Phys. Chem. 67, 1343 (1963)
- (101) J.F. COETZEE et G.P. CUNNINGHAM
J. Am. Chem. Soc. 87, 2529 (1965)
- (102) A.C. HARKNESS et H.M. DAGGETT Jr
Can. J. Chem. 43, 1215 (1965)

- (103) A. WEISSBERGER, E. PROSKAUER, J.A. RIDDICK et E.E. TOOP
"Organic solvents" 2nd ed., Interscience Publishers Inc.,
New York, 224 (1955)
- (104) M.A. COPLAN et R.M. FUOSS
J. Phys. Chem. 68, 1181 (1964)
- (105) I.M. KOLTHOFF et J.F. COETZEE
J. Am. Chem. Soc. 79, 780 (1957)
- (106) I.M. KOLTHOFF et J.F. COETZEE
J. Am. Chem. Soc. 79, 1852 (1957)
- (107) I.M. KOLTHOFF et J.F. COETZEE
J. Am. Chem. Soc. 79, 6110 (1957)
- (108) I.M. KOLTHOFF et S. IKEDA
J. Phys. Chem. 65, 1020 (1961)
- (109) A.I. POPOV et D.H. GESKE
J. Am. Chem. Soc. 79, 2074 (1957)
- (110) A.I. POPOV et D.H. GESKE
J. Am. Chem. Soc. 80, 1340 (1958)
- (111) M. GALOVA et L. LUX
Chem. Zvesti. 29 (3), 279 (1975)
- (112) S. WAWZONSKA et R.C. DUTY
J. Electrochem. Soc. 108, 1135 (1961)
- (113) P. WALDEN et E.J. BIRR
Z. Phys. Chem. 144, 269 (1929)
- (114) G. LANCELIN, B. DUBOIS et B. VANDORPE
Bull. Soc. Chim 1, 14 (1979)
- (115) G. LANCELIN, B. DUBOIS, G. DELESALLE et B. VANDORPE
J. Chim. Phys. 77, 119 (1980)
- (116) I. M. KOLTHOFF, S. BRUCKENSTEIN et M.K. CHANTOONI Jr
J. Am. Chem. Soc. 83, 3927 (1961)
- (117) W.S. MUNNEY et J.F. COETZEE
J. Phys. Chem. 66, 89 (1962)
- (118) J.F. COETZEE et D.K. Mc GUIRE
J. Phys. Chem. 67, 1810 (1963)
- (119) J.F. COETZEE, G.P. CUNNINGHAM, D.K. Mc GUIRE et G.R. PADMANABHAN
Anal. Chem. 34, 1139 (1962)
- (120) J.F. O' DONNELL et J.T. AYRES
Anal. Chem. 37, 1161 (1965)

- (121) S. WAWZONEK et M.E. RUNNER
J. Electrochem. Soc. 99, 457 (1952)
- (122) I. M. KOLTHOFF et J.F. COETZEE
J. Am. Chem. Soc. 79, 870 (1957)
- (123) J.F. COETZEE et I.M. KOLTHOFF
J. Am. Chem. Soc. 79, 6110 (1957)
- (124) W.E. PUTNAM et D. M. Mc EACHERN
J. Chem. Phys. 42, 749 (1965)
- (125) G. J. JANZ et S.S. DANYLUK
J. Am. Chem. Soc. 81, 3846 (1959)
- (126) G.L. LEWIS et C.P. SMYTH
J. Chem. Phys. 7, 1085 (1939)
- (127) H.R.C. PRATT
Ind. Chemist. 23, 658, 727 (1947)
- (128) H. R. C. PRATT
Ind. Chemist. 42, 3233 (1948)
- (129) J.F. COETZEE et G. R. PADMANABHAN
J. Phys. Chem. 66, 1708 (1962)
- (130) E. O. SHERMAN et D.C. OLSON
Anal. Chem. 40, 1174 (1968)
- (131) C.C. ADDISON et D. W. AMON
J. Chem. Soc. A, 2285 (1968)
- (132) C. M. FRENCH et I. G. ROE
Trans. Faraday Soc. 49, 314, 791 (1953)
- (133) American Cyanamid Co,
"The Chemistry of acrylonitrile" 2 nd ed. (1959)
- (134) H. A. BRUSON et T. W. RIENER
J. Am. Chem. Soc. 65, 23 (1943)
- (135) M. GRAULIER
C.R. Acad. Sc. 247, 2139 (1958)
- (136) F. FAIRBROTHER et W. C. FRITH
J. Chem. Soc. 2975 (1953)
- (137) J. A. K. HOWART, L.E.SMART et C. J. GILMORE
J. Chem. Soc. Chem. Com. 12, 477 (1976)
- (138) I. R. BEATTIE, P. J. JONES, J. A. K. HOWART, L. E. SMART, C. J. GILMORE
et J. W. AKITT
J. Chem. Soc. Dalton 528 (1979)

- (139) I. Y. AHMED et C. D. SCHMULBACH
Inorg. Chem. 11 (2), 228 (1972)
- (140) T. SHEDLOVSKY
J. Am. Chem. Soc. 54, 1405 (1932)
- (141) A. I. POPOV et N. E. SKELLY
J. Am. Chem. Soc. 76, 5309 (1954)
- (142) D. S. BERNS et R. M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc. 83, 1321 (1961)
- (143) C. H. SPRINGER, J. F. COETZEE et R. L. KAY
J. Phys. Chem. 73, 471 (1969)
- (144) R. M. FUOSS et C. A. KRAUS
J. Am. Chem. Soc. 55, 476 (1933)
- (145) R. M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc. 57, 488 (1935)
- (146) R. M. FUOSS, L. ONSAGER et J. K. SKINNER
J. Phys. Chem. 69, 2581 (1965)
- (147) R. BURY, M. C. JUSTICE et J. C. JUSTICE
C. R. Acad. Sci. Paris 268, 670 (1969)
- (148) R. BURY et J. C. JUSTICE
J. Sol. Chem. 6, 349 (1977)
- (149) M. A. COPLAN et R. M. FUOSS
J. Phys. Chem. 68, 1177 (1964)
- (150) M. KIKINDAI
C. R. Acad. Sci. Paris 252, 1942 (1961)
- (151) R. L. KAY
J. Am. Chem. Soc. 82, 2099 (1960)
- (152) G. G. STOKES
Trans. Camb. Phil. Soc. VIII, 287 (1845)
- (153) R. C. PAUL, J.S. BANAIT et S. P. NARULA
Z. Phys. Chem. 94, 199 (1975)
- (154) H. ZHUKOVA
Optica i spektr. 4, 750 (1958)
- (155) A. J. PARKER
Quant. Rev. 16, 163 (1962)
- (156) E. KINSELLA et J. COWARD
Spectrochim. Acta. 24 A, 2139 (1968)

- (157) B. DUBOIS, G. LANCELIN et B. VANDORPE
Rev. Chem. Min. 16, 209 (1979)
- (158) R. M. FUOSS et L. ONSAGER
J. Phys. Chem. 61, 668 (1957)
- (159) R. M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc. 80, 5059 (1958)
- (160) A. I. POPOV et C. HUMPHREY
J. Am. Chem. Soc. 81, 2043 (1959)
- (161) N. E. SKELLY
Ph D. Thesis State University of Iowa (1955)
- (162) C. FABRY et R. M. FUOSS
J. Phys. Chem. 68, 907 (1964)
- (163) R. L. KAY et D. F. EVANS
J. Am. Chem. Soc. 87, 2259 (1965)

ANNEXE A-1

Conductivités spécifiques de trois solutions aqueuses de chlorure de potassium en fonction de la température obtenues par Jones et Bradshaw (91)

Solution "Demal"	Masse de KCl (g) pour 1000 g de solution	Conductivité spécifique ($S\text{ cm}^{-1}$) ($\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$)		
		0° C	18° C	25° C
1 D	71,1352	0,06517	0,09783	0,11134
0,1 D	7,41913	0,007137	0,011166	0,012856
0,01 D	0,745263	0,0007736	0,0012205	0,0014087

Remarque : La précision des masses de chlorure de potassium montre la difficulté de cette méthode.



ANNEXE A-2

Les tétrabromoaluminates de tétraméthylammonium (TMAAlBr_4) et de tétraéthylammonium (TEAAlBr_4) - Existence et caractérisations.

La détermination de la conductance équivalente limite de l'ion AlBr_4^- nécessite l'étude conductimétrique des tétrabromoaluminates de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium dans l'acétonitrile à 25°C. Il fallait, au préalable, synthétiser TMAAlBr_4 et TEAAlBr_4 , c'est le but de cette annexe qui par ailleurs contient quelques caractérisations de ces sels.

A - Données bibliographiques

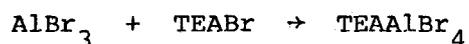
Les données bibliographiques, bien qu'existantes, sont cependant peu nombreuses et assez disparates. Il semble que trois travaux seulement soient consacrés à ces sels, et que les auteurs aient réalisé la synthèse à partir de AlBr_3 dans le but commun d'en effectuer l'étude par spectrométrie infrarouge et Raman. Kinsella et Coward (156) préparent TEAAlBr_4 par fusion directe de AlBr_3 et TEABr , Jones et Coll (25) isolent TMAAlBr_4 après réaction de TMABr et AlBr_3 dans l'acétonitrile, seuls Brown et Stewart (24) opèrent la synthèse des deux composés TMAAlBr_4 et TEAAlBr_4 en solution dans le bromure de méthylène.

B - Synthèses

Les modes opératoires utilisés pour les sels alcalins ont été appliqués à propos de TMAAlBr_4 et TEAAlBr_4 , pour suivre l'évolution de la réaction de synthèse et, dans un second temps, pour les isoler et les obtenir à l'état pur et en quantités appréciables.

1 - Etude conductimétrique

L'étude conductimétrique effectuée en utilisant l'acétonitrile comme solvant devait nous permettre d'obtenir TEAAlBr_4 dans ce milieu et aussi de confirmer l'existence de TMAAlBr_4 . Le mode opératoire est le même, les légères différences étant seulement dues à la solubilité dans l'acétonitrile de chacun des bromures de départ TEABr et TMABr , seul le premier est soluble aux concentrations de travail, ce qui permet la réaction en solution alors que la trop faible solubilité du second (141) implique de travailler avec une suspension. Dans les deux cas les essais ont été effectués à l'abri de l'humidité et à 25°C. La cellule renferme au départ un volume déterminé du solvant CH_3CN purifié contenant les quantités nécessaires de TMABr ou TEABr pour obtenir une concentration de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l. On introduit progressivement AlBr_3 en solution dans CH_3CN à une concentration de 1 mole/l environ. Les courbes (a) et (b) de la figure (A-2-1) représentent la variation de conductance en fonction des rapports molaires $r = \text{AlBr}_3/\text{TMABr}$ et $r = \text{AlBr}_3/\text{TEABr}$, et correspondent respectivement à des concentrations de 0,062 mole/l en TMABr et de 0,073 mole/l en TEABr . Elles sont constituées de deux segments de droite dont l'intersection pour $r = 1$ montre la formation de composés MAlBr_4 (M = TMA et TEA) en accord avec les réactions globales suivantes :



La formation de ces seuls sels est mise en évidence dans l'acétonitrile alors que les composés plus riches en AlBr_3 apparaissent dans les essais effectués pour confirmation mais en utilisant un autre solvant, le bromure d'éthyle. L'étude a été conduite comme précédemment, les concentrations en sels étant du

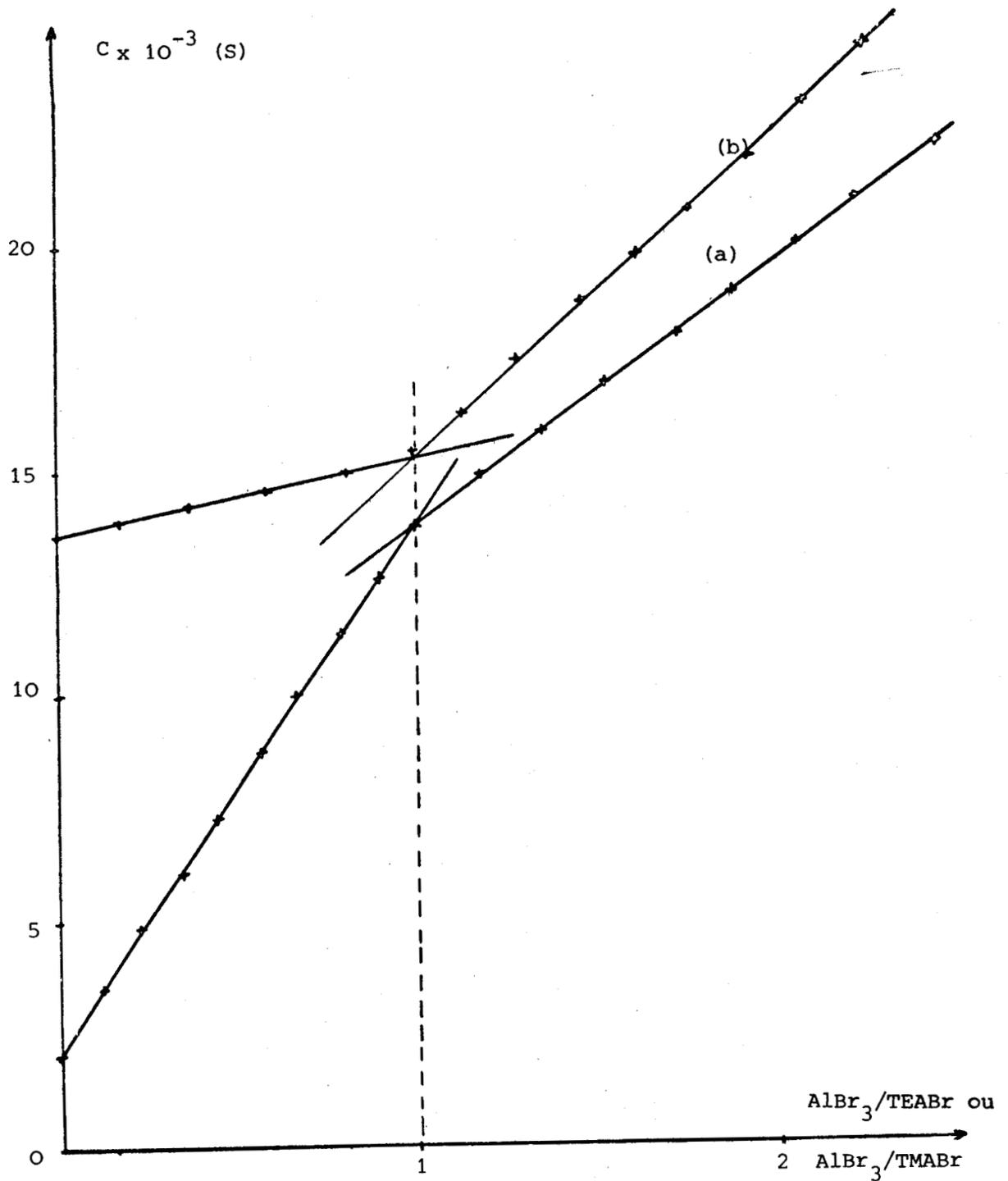


Figure A-2-1 - Etude conductimétrique des systèmes $\text{AlBr}_3 - \text{TMABr}$ (a) et $\text{AlBr}_3 - \text{TEABr}$ (b) dans l'acétonitrile à 25°C

même ordre d'importance. Les courbes (a) et (b) de la figure (A-2-2) présentent deux brisures nettes, la première située à $r = 1$ qui correspond à la formation de TMAAlBr_4 et TEAAlBr_4 et la seconde pour $r = 2$ laisse penser à une association particulière correspondant à la formule MAl_2Br_7 ($\text{M} = \text{TMA}$ et TEA).

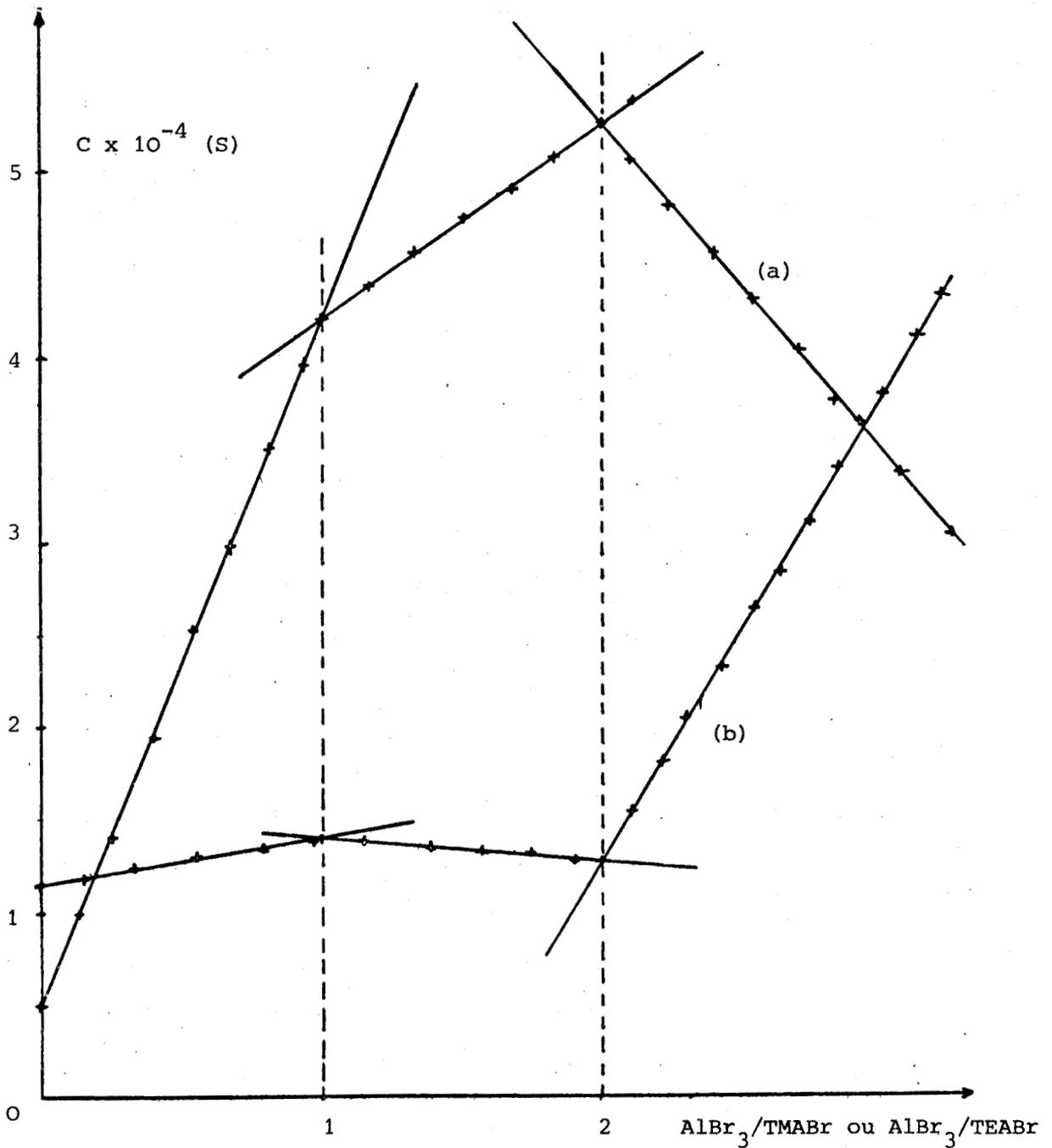


Figure A-2-2 - Etude conductimétrique des systèmes AlBr_3 - TMABr (a) et AlBr_3 - TEABr (b) dans le bromure d'éthyle à 25°C

2 - Réactions de préparation

Si les conditions des essais précédents permettent de suivre l'avancement de la réaction, elles ne conduisent qu'à de faibles quantités de produit. Pour obtenir TMAAlBr_4 et TEAAlBr_4 en quantités appréciables, les réactions ont été conduites dans un appareil permettant la réaction et si nécessaire la filtration à l'abri de l'humidité et en utilisant l'acétonitrile ou le bromure

d'éthyle comme solvant. L'avancement de la réaction peut être suivi par la disparition de la phase insoluble dans le cas de TMABr avec CH_3CN et pour les deux sels pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Avec l'acétonitrile comme solvant, la réaction est rapide, pratiquement instantanée, la solution devient limpide pour le rapport $r = 1$. Par contre, avec le bromure d'éthyle, la réaction est lente et après un temps de contact de 24h le composé formé pour $r = 1$ est insoluble. Après élimination du solvant CH_3CN ou séchage du précipité dans le cas de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, on récupère un résidu pulvérulent dont l'analyse chimique donne des rapports inter-éléments Br/Al/TMA ou $\text{TEA} = 4/1/1$.

La fusion directe des bromures dans le rapport 1/1 conduit dans les deux cas aux composés recherchés. Si la qualité des produits ainsi obtenue est bonne, la procédure manque de souplesse.

C - Caractérisations

Pour caractériser les bromoaluminates MAlBr_4 ($\text{M} = \text{TMA}$ et TEA) nous avons étudié les spectres de diffraction X et les comportements thermiques. Quel que soit le mode de préparation (en solvant CH_3CN ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ou en milieu fondu), les clichés de diffraction X sont identiques pour un même sel. Les valeurs (d et I) pour TMAAlBr_4 et TEAAlBr_4 sont reportées dans le tableau (A-2-1). Les courbes du comportement thermique de ces sels montrent que la dégradation devient sensible vers 250°C pour TMAAlBr_4 et 215°C pour TEAAlBr_4 . On observe alors une perte de masse qui correspond à un départ simultané de AlBr_3 et de MBr ($\text{M} = \text{TMA}$ et TEA) identifié par diffraction X et la formation d'un résidu noir insoluble dans l'eau dont la masse varie entre 12 et 18% de la masse de départ selon les essais et la nature des sels.

TMAAlBr ₄				TEAAlBr ₄			
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
7,46	m	3,13	tf	7,34	TF	2,35	tf
6,675	m	2,975	f	6,80	f	2,28	f
6,00	tf	2,89	TF	6,345	m	2,175	m
5,535	f	2,59	tf	4,98	m	2,09	m
4,98	f	2,43	tf	4,175	f	2,00	f
4,69	f	2,32	f	3,855	f	1,925	m
3,975	F	2,15	tf	3,51	TF	1,885	tf
3,84	m	1,92	f	3,385	m	1,785	f
3,665	tf	1,835	tf	3,195	TF	1,75	tf
3,30	F	1,775	tf	3,075	m	1,71	tf
3,21	F			2,835	F	1,66	tf
				2,685	f	1,49	tf
				2,54	f		

Tableau A-2-1 - Clichés de diffraction X observés pour TMAAlBr₄ et TEAAlBr₄

D - Solvatation de TMAAlBr₄ et TEAAlBr₄

Dans une dernière série d'essai, nous nous sommes intéressés à la solvatation de TMAAlBr₄ et TEAAlBr₄ par l'acétonitrile. En effet, leurs homologues alcalins existent à l'état solvaté (157). Envisager ce phénomène avec TMAAlBr₄ et TEAAlBr₄ étaient donc une hypothèse à contrôler. Dans ce but nous avons entrepris l'étude de la réaction de CH₃CN avec MAlBr₄ (M = TMA et TEA) dans C₂H₅Br. A TMAAlBr₄ et TEAAlBr₄ placés en suspension dans C₂H₅Br, on ajoute des volumes connus de CH₃CN. Les courbes de conductances C en fonction du rapport CH₃CN/TMAAlBr₄ et CH₃CN/TEAAlBr₄ sont pratiquement linéaires et ne présentent aucune brisure, ce

qui montre que TMAAlBr_4 et TEAAlBr_4 ne sont pas solvatés par l'acéto-
nitrile. Cette différence de comportement entre les alcalins et les sels
TMA et TEA, intéressante à souligner, peut être expliquée par la grosseur
des cations TMA^+ et TEA^+ .

ANNEXE A-3

Méthodes proposées par Coetzee (20) pour la purification de
l'acétonitrile

Première méthode :

Elle comprend quatre étapes :

1 - Si l'acétonitrile contient beaucoup d'eau (plus environ 0,1 M), un séchage au préalable sur gel de silice ou tamis moléculaire (3 A) est recommandé. Cette étape est rarement nécessaire.

2 - A l'aide d'un agitateur magnétique, mélanger avec suffisamment d'hydrure de calcium de façon à éliminer le plus possible de l'eau restant jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse (mesurer la pression). Décanter.

3 - Distiller sur anhydride phosphorique (pas plus de 5g par litre pour éviter la formation de gel) en éliminant les premiers 5% du distillat et en collectant les 80 à 85% suivant.

4 - Porter à reflux le distillat sur hydrure de calcium (5g par litre) pendant au moins une heure puis distiller lentement en éliminant la tête et la queue de distillation (5 à 10%).

Deuxième méthode :

1 - Porter à reflux pendant au moins une heure un litre d'acétonitrile additionnée de 1 ml d'une solution aqueuse de potasse à 1%.

2 - Faire une distillation fractionnée en recueillant la fraction entre 10 et 90%.

3 - Continuer la purification comme la première méthode de l'étape 2 l'étape 4.

ANNEXE A-4

Programme utilisant l'équation (E) (chapitre III - 4)

Electrolyte dissocié

```
1  DEFINT N,J,K,I
2  DIM C(40),AL(40),X(3),A(2,3)
3  NT=0
4  INPUT "CONSTANTE DIELEC";D
5  INPUT "TEMPERATURE EN C";T
6  INPUT "VISCOSITE EN POISE";ETA
7  INPUT "CONDUCTANCE LIM EQUIV";ALO
8  INPUT "NOMBRE D ITERATIONS";II
9  INPUT "NOMBRE DE MESURES";N
10 T=273.16+T
11 DT=D*T
12 SADT=SQR(DT)
13 ALPHA=820400!/(DT*SADT)
14 BETA=82.5/(ETA*SADT)
15 E1=2.94E+12/(DT*DT*DT)
16 E2=4.333E+07/(ETA*DT*DT)
17 FOR I=1 TO N
18 PRINT "JEU DE DONNEES N=";I
19 INPUT "CONCENTRATION";C(I)
20 INPUT "CONDUCTANCE";AL(I)
21 C(I)=C(I)/10000
```

```
22 NEXT I
23 S=ALPHA*ALO+BETA
24 NT=NT+1
25 E=E1*ALO-E2
26 FOR I=1 TO 2
27 FOR J=1 TO 3
28 A(I,J)=0
29 NEXT J
30 NEXT I
31 FOR I=1 TO N
32 X(1)=1
33 X(2)=C(I)
34 X(3)=AL(I)+S*SQR(C(I))
35 AA=6*E1*C(I)
36 PRINT AA
37 X(3)=X(3)-E*C(I)*LOG(AA)
38 FOR J=1 TO 2
39 FOR K=1 TO 3
40 A(J,K)=A(J,K)+X(J)*X(K)
41 NEXT K
42 NEXT J
43 NEXT I
44 FL=(A(1,3)*A(2,1)-A(2,3)*A(1,1))/(A(1,2)*A(2,1)-A(2,2)*A(1,1))
45 ALO=(A(1,3)-FL*A(1,2))/A(1,1)
46 DEV=0
47 FOR I=1 TO N
48 DEV=DEV+(AL(I)-ALO+S*SQR(C(I))-E*C(I)*LOG(6*E1*C(I))-FL*C(I))^2
49 NEXT I
```

```
50 DEV=SQR(DEV/(N-1))
51 DET=A(1,1)*A(2,2)-A(1,2)*A(2,1)
52 A11=ABS(A(2,2)/DET)
53 A22=ABS(A(1,1)/DET)
54 FMAL=DEV*SQR(A11)
55 FMFL=DEV*SQR(A22)
56 PRINT 'LA CONDUCTANCE LIMITE EST'ALO
57 PRINT 'PMAL = 'PMAL
58 PRINT 'FL = 'FL
59 PRINT 'PMFL = 'PMFL
60 PRINT 'DEV = 'DEV
61 IF NT<II GOTO 23
62 END
```

Programme utilisant l'équation (D) (chapitre III - 4)
Electrolyte associé

```
1  DEFINT N,J,K,I
2  DIM C(50),AL(50),GAMMA(50),A(3,4),X(4),COEFF(3)
3  NT=0
4  INPUT "CONSTANTE DIELECTRIQUE=";D
5  INPUT "TEMPERATURE EN C ";T
6  INPUT "VISCOSITE EN POISE=";ETA
7  INPUT "CONDUCTANCE LIMITE=";ALO
8  INPUT "FL=";FL
9  INPUT "FKA=";FKA
10 INPUT "NOMBRE D'ITERATIONS=";II
11 INPUT "NOMBRE DE MESURES=";N
12 T=273.16+T
13 DT=D*T
14 SADT=SQR(DT)
15 ALPHA=820400!/(DT*SADT)
16 BETA=82.5/(ETA*SADT)
17 E1=2.942E+12/(DT*DT*DT)
18 E2=4.333E+07/(ETA*DT*DT)
19 FOR I=1 TO N
20 PRINT "JEU DE DONNEES N =" ;I
21 INPUT "CONCENTRATION=" ;C(I)
```

```
22 INPUT "CONDUCTANCE=";AL(I)
23 C(I)=C(I)/10000
24 NEXT I
25 S=ALPHA*ALO+EETA
26 E=E1*ALO-EZ
27 FOR I=1 TO N
28 G=AL(I)/(ALO-S*SQR(C(I)*AL(I)/ALO))
29 GOLD=G
30 CG=C(I)*G
31 IF CG<=0 GOTO 113
32 G=AL(I)/(ALO-S*SQR(CG)+EXCG*LOG(6*E1*CG))+FL*CG)
33 IF (ABS(GOLD-G)-.00005)>0 GOTO 29
34 GAMMA(I)=G
35 NEXT I
36 FOR I=1 TO 3
37 FOR J=1 TO 4
38 A(I,J)=0
39 NEXT J
40 NEXT I
41 DEV=0
42 NT=NT+1
43 FOR I=1 TO N
44 CG=C(I)*GAMMA(I)
45 SEDT=SQR(CG)
46 FF=EXP(-8.405E+06*SEDT/(DT*SADT))
47 X(1)=1
48 X(2)=CG
49 X(3)=-CG*FF*AL(I)
50 X(4)=AL(I)-ALO+S*SEDT-E*CG*LOG(6*E1*CG)-FL*CG+FK*CG*FF*AL(I)
```

```
51 DEV=DEV+X(4)*X(4)
52 FOR J=1 TO 3
53 FOR K=1 TO 4
54 A(J,K)=A(J,K)+X(J)*X(K)
55 NEXT K
56 NEXT J
57 NEXT I
58 DET=A(1,1)*(A(2,2)*A(3,3)-A(2,3)*A(2,3))
59 DET=DET-A(1,2)*(A(1,2)*A(3,3)-A(2,3)*A(1,3))
60 DET=DET+A(1,3)*(A(1,2)*A(2,3)-A(2,2)*A(1,3))
61 A11=ABS((A(2,2)*A(3,3)-A(2,3)*A(2,3))/DET)
62 A22=ABS((A(1,1)*A(3,3)-A(1,3)*A(1,3))/DET)
63 A33=ABS((A(1,1)*A(2,2)-A(1,2)*A(1,2))/DET)
64 FOR I=1 TO 2
65 BIG=0
66 FOR K=I TO 3
67 TERM=ABS(A(K,I))
68 IF (TERM-BIG)<=0 GOTO 72
69 BIG=TERM
70 IT=K
71 NEXT K
72 IF (I-IT)=0 GOTO 78
73 FOR J=I TO 4
74 TERM=A(I,J)
75 A(I,J)=A(IT,J)
76 A(IT,J)=-TERM
77 NEXT J
78 IF1=I+1
79 FOR J=IF1 TO 3
```

```
80 AA=A(J,I)/A(I,I)
81 FOR K=I TO 4
82 A(J,K)=A(J,K)-AA*A(I,K)
83 NEXT K
84 NEXT J
85 NEXT I
86 FOR I=1 TO 3
87 IREV=4-I
88 Y=A(IREV,4)
89 IF (IREV-3)=0 GOTO 94
90 FOR J=2 TO I
91 K=3-J+2
92 Y=Y-A(IREV,K)*COEFF(K)
93 NEXT J
94 COEFF(IREV)=Y/A(IREV,IREV)
95 NEXT I
96 ALO=COEFF(1)+ALO
97 FL=COEFF(2)+FL
98 FKA=COEFF(3)+FKA
99 NN=N
100 SIGMA=SQR(DEV/(NN-3))
101 PMAL=SIGMA*SQR(A11)
102 PMFL=SIGMA*SQR(A22)
103 PMFKA=SIGMA*SQR(A33)
104 PRINT 'LA CONDUCTANCE LIMITE EST ';ALO
105 PRINT 'FL=';FL
106 PRINT 'FKA=';FKA
107 PRINT 'SIGMA=';SIGMA
108 PRINT 'PMAL=';PMAL
```

```
109 PRINT 'PMFL=';PMFL
110 PRINT 'PMFKA=';PMFKA
111 IF NT<II GOTO 25
112 GOTO 114
113 PRINT 'FIN'
114 END
```

ANNEXE A-5

Evolution de la théorie d'Onsager conduisant aux équations
utilisées pour les programmes (1)

Les deux programmes (1) sont écrits en langage "basic 80 de microsoft". Le premier utilise une équation valable pour les électrolytes dissociés et le second une équation adaptée au cas des électrolytes associés. Cette annexe a pour but de rappeler brièvement l'évolution de la théorie d'Onsager qui aboutit à l'établissement de ces deux équations.

L'équation d'Onsager (A-5-1), établie lors des rappels théoriques,

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) \sqrt{C} \quad (\text{A-5-1})$$

est vérifiée par les résultats expérimentaux relatifs à de très nombreux systèmes d'électrolytes dans le domaine des très faibles concentrations. Pour la plupart des systèmes non aqueux, les courbes $\Lambda = f/\sqrt{C}$ se situent sous la droite limite d'Onsager, ceci pouvant s'expliquer aisément en tenant compte de l'association ionique. Par contre, pour les halogénures alcalins dans l'eau, ces mêmes courbes se situent au dessus de la droite théorique. Avec des développements plus poussés de la théorie initiale, Fuoss et Onsager (158) montrent que l'allure de ces courbes était prévisible. En effet l'équation (A-5-1) est établie en identifiant les ions à des charges ponctuelles. Les auteurs recalculent les effets électrophorétiques et de relaxation en utilisant, cette fois, le modèle sphérique pour les ions et tiennent compte dans les équations mathématiques de certains termes d'ordre supérieur. L'équation ainsi obtenue peut se mettre sous la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) C^{1/2} + D C \ln C + (J_1 C - J_2 C^{3/2}) (1 - \alpha C^{1/2}) \quad (\text{A-5-2})$$

J_1 et J_2 sont des fonctions complexes du diamètre de l'ion, de la conductance équivalente limite et des constantes physiques du solvant. D est indépendant du diamètre de l'ion. Pour des concentrations en électrolytes inférieures à 0,01 N, l'équation (A - 5 - 2) peut se mettre sous la forme :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) \sqrt{C} + C B(Ka) \quad (\text{A - 5 - 3})$$

Des tables numériques donnent les valeurs de $B(Ka)$. Cette équation est applicable au cas des halogénures alcalins en solution dans l'eau.

Les équations (A - 5 - 2) et (A - 5 - 3) ne sont valables que pour les électrolytes symétriques pour différentes raisons :

- simplification des calculs en ne considérant que les électrolytes symétriques
- association ionique non négligeable pour les électrolytes du type 2 - 1 et encore moins pour des ions de charge plus élevée.

$$\text{L'équation } \Lambda = \Lambda_0 + S \sqrt{E} + E C \log C + J(a) C \quad (\text{A - 5 - 4})$$

est valable pour les solvants de constante électrique élevée, les résultats expérimentaux relatifs à un grand nombre de solvant le confirment. Cependant lorsqu'il s'agit de solvants de constante diélectrique faible (inférieur à environ 30) l'équation (A - 5 - 4) ne peut plus être appliquée.

L'hypothèse selon laquelle les paires d'ions de charge opposée qui sont en contact, dans des concentrations fixées par la valeur de la constante diélectrique du solvant et les concentrations stoechiométriques, ne conduisent pas le courant, permet d'écrire :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} \gamma^{1/2} + E C \gamma \log C \gamma + J C \gamma - K_A C \gamma f^2 \quad (\text{A - 5 - 5})$$

dans laquelle

$$1 - \gamma = K_A C \gamma^2 f^2, \quad K_A = 4 \pi N a^3 e^b / 3000 \quad \text{et} \quad b = e^2 / a \epsilon k T$$

L'équation (A - 5 - 5) reproduit de façon satisfaisante les données expérimentales pour les solvants aqueux et non aqueux aux faibles concentrations ($K_a < 0,2$).

Cependant le problème a été réexaminé par Fuoss et Coll (146) pour deux raisons : l'utilisation arbitraire de la loi d'action de masse pour passer de l'équation (A - 5 - 4) à l'équation (A - 5 - 5), et d'autre part l'accroissement systématique des valeurs de Λ calculées à partir de $J(a)$ pour un électrolyte donné lorsque la constante diélectrique du solvant diminue.

Les auteurs aboutissent finalement aux équations suivantes :

$$\Lambda = \Lambda_0 - s c^{1/2} + E' C \ln (6 E'_1 C) + L C - A C f^2 \Lambda_0 \quad (\text{A - 5 - 6})$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} \gamma^{1/2} + E' C \gamma \ln (6 E' C \gamma) + L C \gamma - K_a C f^2 \Lambda \quad (\text{A - 5 - 7})$$

forme généralisée de la précédente dans lesquelles S est le coefficient d'Onsager.

$$S = \alpha \Lambda_0 + \beta_0 \quad \text{et} \quad E' = E'_1 \Lambda_0 - E'_2$$

avec $E'_1 = 2,942 \cdot 10^{12} / (\epsilon T)^3$ $E'_2 = 0,4333 \cdot 10^8 / \eta (\epsilon T)^2$

$$\text{et} \quad L = L_1 + L_2(b) \quad L_1 = 3,202 E'_1 \Lambda_0 - 3,420 E'_2 + \alpha \beta_0$$

$$ab = 16,708 \cdot 10^4 / \epsilon T \quad L_2(b) = 2 E'_1 \Lambda_0 h(b) + 44 E'_2 / 3b - 2 E' \ln b$$

$$h(b) = (2 b^2 + 2 b - 1) / b^3$$

Le premier programme, valable pour les électrolytes dissociés, utilise l'équation (A - 5 - 6), et permet, à partir d'une valeur de Λ_0 déterminée graphiquement, de calculer la conductance équivalente limite correcte Λ_0 , L et les écarts relatifs aux différents paramètres. Le second programme, valable pour les électrolytes associés, utilise l'équation (A - 5 - 7) et permet d'accéder à Λ_0 , K_a et L ainsi que leurs écarts relatifs.

ANNEXE A - 6

Détermination des distances minimum d'approche des ions en solution (a)

Deux méthodes ont été utilisées pour la détermination de (a).

A - Première méthode

Les distances de contact (a) sont calculées en résolvant l'équation :

$$L - A \Lambda_0 = E'_1 \Lambda_0 H(b) - E'_2 G(b) - 6 E' K(b) \quad (A - 6 - 1)$$

pour les électrolytes dissociés,

$$\text{et } L \approx 2 E'_1 \Lambda_0 (1,601 - \ln b) \quad (A - 6 - 2)$$

pour les électrolytes associés.

H, G et K sont des fonctions connues de b et E', E'_1 et E'_2 sont donnés dans l'annexe (A - 5).

B - Deuxième méthode

En partant de l'idée que tous les ions de charge opposée situés les uns des autres à des distances inférieures à une certaine distance critique (a) s'associent en paire d'ions, Bjerrum détermine la constante d'association K_A :

$$K_A \approx \frac{4 \pi N}{1000} \frac{|z_1 z_2| e^2}{kT} Q(b) \quad (A - 6 - 3)$$

$$\text{avec } Q(b) = \int_2^b x^{-4} e^x dx \quad \text{et} \quad b = \frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon kTa} \quad (A - 6 - 4)$$

Plus récemment Fuoss (159) définit la paire d'ions comme un ensemble de deux ions en contact sans molécule de solvant entre eux et trouve pour K_A :

$$K_A = \frac{4 \pi a^3 N e^b}{3000} \quad (A - 6 - 5)$$

a et b sont reliés comme précédemment (annexe A - 5) par la relation :

$$a b = \frac{16,708 \cdot 10^4}{\varepsilon T} \quad \text{si} \quad z_1 = z_2 = 1$$

Pour les valeurs assez élevées de b, c'est à dire pour les solvants de faible constante diélectrique, l'équation (A - 6 - 3) ne diffère de l'équation (A - 6 - 5) que par un facteur b au dénominateur faible devant e^b .

ANNEXE A-7

Relevé bibliographique des conductances équivalentes limites dans l'acétonitrile à 25°C pour les principaux cations (tableau A-7-1), anions (tableau A-7-2) et sels étudiés (tableau A-7-3)

cation	λ_0	Réf.	cation	λ_0	Réf.
H ⁺	80,0	(107)	Et ₄ N ⁺	86,1	(113)
Li	59,3	(113)		83,6	(102)
Na ⁺	69,8	(113)		85,05	(95)
K ⁺	85,9	(113)	Pr ₄ N ⁺	68,2	(113)
Ag ⁺	84,8	(113)		69,6	(102)
Me ₂ NH ₂ ⁺	101	(113)	Bu ₄ N ⁺	61,93	(101)
Me ₄ N ⁺	92,53	(142)	isoBuNH ₃ ⁺	89,8	(113)
	94,5	(143)	Am ₄ N ⁺	55,1	(102)
	92,9	(113)	(i-Am) ₄ N ⁺	57,24	(101)
	94,2	(102)	(i-AmNH ₃) ⁺	83	(113)
	94	(141)	(i-Am) ₂ NH ₂ ⁺	76	(113)
	94,55	(95)	(i-Am) ₃ BuN ⁺	58,54	(162)
EtNH ₃ ⁺	98,9	(113)	Ph ₄ As ⁺	52,1	(160)
Et ₂ NH ₂ ⁺	94,3	(113)			

Tableau A-7-1



anion	λ_0	Réf.	anion	λ_0	Réf.
Cl^-	88,8	(113)	ClO_4^-	104,5	(113)
	99,1	(161)		103,38	(101)
Br^-	95,7	(113)	NO_3^-	103,9	(113)
	100,05	(163)		Pi^-	77,32
I^-	101,3	(102)	Ph_4B^-	64,4	(160)
	101,0	(113)		57,72	(101)
	102,03	(163)	$(i\text{-Am})_4\text{B}^-$	57,24	(101)
	103,3	(102)			

Tableau A-7-2

Sels	λ_0	Réf.	Sels	λ_0	Réf.
Me_4NCl	193,1	(141)	Bu_4NI	160,68	(104)
Me_4NBr	192,7	(141)	Bu_4NPi	135,70	(104)
Me_4NI	195,3	(141)	Bu_4NBPh_4	116,85	(96)
Me_4NNO_3	200,97	(142)		116,26	(104)
Me_4NIBrCl	197,2	(141)		116,60	(94)
Me_4NIBr_2	190,0	(141)		116,48	(142)
Me_4NBPh_4	152,27	(142)	Ph_4AsCl	151,1	(160)
NaBPh_4	134,2	(160)	Ph_4AsPi	136,0	(160)
CsIBr_2	187,1	(141)	$\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$	117,5	(160)
Bu_4NNO_3	168,18	(142)			

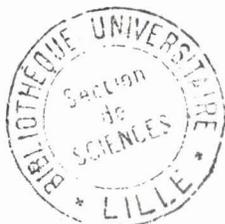


Tableau A-7-3