

SPECIALIA

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. – Für die Kurzmitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed in the authors' brief reports. – Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. – El responsable de los informes reducidos, está el autor.

Sur la réaction du chlorure de nitrosyle avec le tétrachlorure de vanadium (IV)

Il est connu que l'action du chlorure de nitrosyle sur les tétrachlorures des métaux du groupe IV, de platine (IV) et de thorium (IV) conduit à la formation des composés d'addition^{1,2} de composition $MCl_4 \cdot 2NOCl$. Dans un certain nombre de ces corps, l'étude spectroscopique³ et radiocristallographique⁴ a montré que le groupement NO est présent sous forme d'ion nitrosonium, l'atome métallique faisant partie d'un chloro-anion complexe, ce qui se traduit par la formule $(NO)^{+2} \cdot (M^{IV}Cl_6)^{-}$.

Or, il est frappant qu'aucun complexe analogue de vanadium (IV) ne soit cité, en dehors d'un composé très instable $VCl_4 \cdot 1NOCl$ ⁵. Nous nous sommes donc proposés d'examiner à nouveau le système $VCl_4 \cdot NOCl$ afin de mieux comparer le comportement du vanadium (IV) avec celui d'autres métaux tétravalents. En choisissant des conditions particulières, nous avons pu, en effet, isoler un nouveau composé de composition $VCl_4 \cdot 2NOCl$. L'étude spectrale de ce corps indique la présence des ions NO^{+} et Cl_6^{-} et nous amène à formuler le complexe obtenu comme l'hexachlorovanadate de dinitrosonium, $(NO)^{+2}VCl_6$.

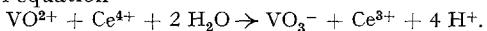
Partie expérimentale. Les composés de départ et les produits formés étant très sensibles vis-à-vis de l'humidité, nous avons fait toutes les opérations de synthèse et de manipulation en atmosphère d'azote sec. Le tétrachlorure de vanadium et le chlorure de nitrosyle utilisés sont préparés et purifiés selon les procédés courants⁶. La synthèse de $VCl_4 \cdot 2NOCl$ a été réalisée par les méthodes suivantes:

1. Un excès (8,53 g soit 130,3 mmoles) de $NOCl$ est condensé à l'abri de l'humidité sur 5,01 g (26,0 mmoles) de VCl_4 à $\sim -50^\circ C$ dans un tube étranglé à paroi épaisse en verre Pyrex. Ensuite, le tube est scellé et porté à $20^\circ C$. L'interaction des constituants se manifeste déjà vers $-30^\circ C$ avec formation d'un solide noir qui reste insoluble dans $NOCl$ liquide à la température ambiante. Après l'agitation intermittente du mélange pendant 10 jours au moins, à $20^\circ C$, l'excès de $NOCl$ est éliminé par évaporation et sous vide pendant quelques minutes seulement.

2. 4,5 g (23,3 mmoles) de VCl_4 sont mélangés avec 40 ml de CCl_4 dans un ballon bi-col rodé de 100 ml, protégé de l'humidité, et portant à l'entrée un tube plongeant dans le liquide et à la sortie un système de filtration avec disque fritté. Après saturation de la solution de VCl_4 avec du chlore à $0^\circ C$, un excès (81,4 mmoles) de $NOCl$ gaz est introduit sous agitation. Le solide noir cristallin qui précipite est abandonné pendant plusieurs heures à $0^\circ C$ et ensuite il est filtré et lavé au tétrachlo-

rure de carbone et à l'éther de pétrole, secs. Le séchage du produit s'effectue sous vide comme auparavant. Rendement: $\sim 57\%$ (ce chiffre représente une perte considérable à cause de la solubilité du complexe dans CCl_4). Calculé pour $VCl_4 \cdot 2NOCl$: V, 15,75; Cl, 65,73; N, 8,65. Trouvé: V, 15,8; Cl, 65,1; N, 8,43.

Pour les analyses, les échantillons sont hydrolysés en vase clos; l'azote est déterminé par la méthode Kjeldahl et le chlore par potentiométrie de la solution acidifiée. Le vanadium se laisse doser comme l'ion vanadyle par la titration potentiométrique avec le sulfate cérique selon l'équation⁷



L'accord observé entre les valeurs, théorique et expérimentale, pour le vanadium confirme pour ce dernier l'état d'oxydation (IV) dans la solution.

Mesures. Les spectres infrarouges sont enregistrés à l'aide des spectrophotomètres Beckman IR 11 et IR 12. Les échantillons, émulsionnés dans le nujol, sont placés entre des plaques de NaCl pour le domaine $4000-700 \text{ cm}^{-1}$ et entre des plaques en polyéthylène pour la gamme $500-70 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre visible est mesuré sur la solution du complexe dans l'acétonitrile en utilisant un spectrophotomètre Cary 14. L'étude thermogravimétrique sous atmosphère d'azote sec est effectuée au moyen d'une thermobalance Stanton MF-HI et les diagrammes de poudre sont faits avec une chambre de Debye-Scherrer (diam. 114,6 mm) au rayonnement de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

Résultats et discussion. $VCl_4 \cdot 2NOCl$ (p.F. 99–101°C) est assez volatil et se laisse entraîner partiellement dans un courant de $NOCl$ à la pression ordinaire. Le composé se dissout dans divers solvants comme l'acétonitrile, le nitrométhane, le cyclohexane, le benzène et le chlorure de thionyle; il est moins soluble dans l'éther de pétrole et le tétrachlorure de carbone froid. Comme prévu, le complexe se décompose rapidement en présence de traces d'humidité, et après avoir soumis l'échantillon à l'hydro-

¹ C. C. ADDISON et J. LEWIS, Q. Rev. chem. Soc. 9, 124 (1955).

² C. DEVIN, Thèse, Besançon (1960).

³ D. W. A. SHARP et J. THORLEY, J. chem. Soc. 1963, 3557.

⁴ L. J. KLINKENBERG, Chem. Weekblad 35, 197 (1938).

⁵ W. L. GROENEVELD, Proefschrift, Leiden (1953).

⁶ G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* (F. Enke Verlag, Stuttgart 1960).

⁷ G. O. MÜLLER, *Praktikum der quantitativen chemischen Analyse* (S. Hirzel Verlag, Leipzig 1965), p. 292.

lyse atmosphérique, on note que le spectre i.r. présente une bande caractéristique^{8,9} de l'ion vanadyle, VO^{++} .

Dans l'étude structurale de $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$, il semblait probable qu'un caractère ionique éventuel pourrait être décelé par les techniques spectrophotométriques, parce que l'ion nitrosonium aussi bien que les ions chlorovanadates ont été caractérisés par ce moyen. En effet, le spectre i.r. du composé de vanadium dans le domaine 4000–700 cm^{-1} ressemble au spectre connu⁸ de $(\text{NO})_2\text{TiCl}_6$. Une bande d'intensité moyenne à 2146 cm^{-1} dans $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ correspond à celle vers 2165 cm^{-1} pour l'hexachlorotitanate de dinitrosonium et est attribuée à $\nu(\text{NO}^+)$. Une deuxième bande vers 1800 cm^{-1} dans les spectres de ces deux composés s'explique par la présence de NOCl ou de NO coordonné à l'atome métallique à cause d'une «isomérisation»⁸. Nous ne pouvons pas encore attribuer avec certitude une bande moyenne à 1040 cm^{-1} dans le spectre du complexe de vanadium.

La ressemblance entre les spectres infrarouges lointains des deux complexes est encore plus frappante (Figure 1).

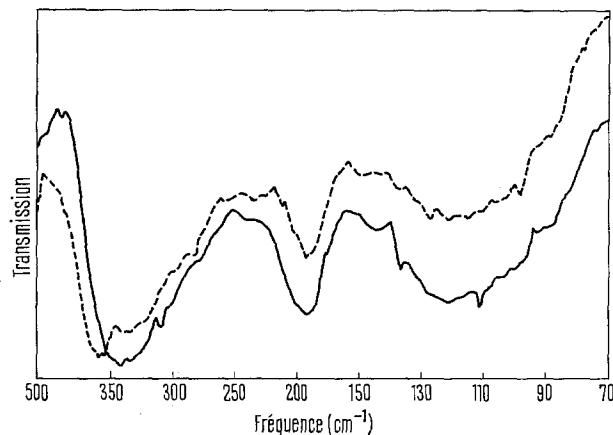


Fig. 1. Spectre infrarouge de $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ (—) et de $(\text{NO})_2\text{TiCl}_6$ (---).

Une anomalie apparente consiste dans le fait qu'un anion octaédrique du groupe de symétrie O_h ne devrait montrer que deux bandes, c'est-à-dire ν_3 et ν_4 (F_{1u}) dans ce domaine. On sait cependant qu'une troisième bande peut paraître dans la région de basse fréquence des spectres de certains autres anions de ce type. Cette bande a été attribuée à une vibration de réseau¹⁰. Elle apparaît ici vers 120 cm^{-1} . D'après leur position et leur intensité, les bandes principales vers 345 et 192 cm^{-1} dans le complexe de vanadium peuvent alors être assignées respectivement à ν_3 et ν_4 dans l'ion VCl_6^{2-} .

La présence de l'ion hexachlorovanadate (IV) est également indiquée par le spectre visible de $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ dans l'acétonitrile. Par analogie avec d'autres résultats^{8,9} portant sur l'ion VCl_6^{2-} , il serait raisonnable d'assigner une bande asymétrique vers 14 400 cm^{-1} à la transition $^2\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ caractéristique de cet ion. Une deuxième bande (~ 8 fois plus intense) vers 21 200 cm^{-1} s'attribue vraisemblablement à un transfert de charge. On constate malheureusement une décomposition photolytique partielle des solutions sous l'effet du rayonnement de la source et il n'est pas possible de calculer des valeurs absolues de ϵ . L'asymétrie de la bande à 14 400 cm^{-1} peut provenir d'une déformation de l'anion, une telle distorsion étant aussi indiquée dans le spectre i.r. par quelques bandes faibles non prévues par les règles de sélection (par exemple vers 310 et 145 cm^{-1} ; Figure 1).

Par la suite, il était intéressant de comparer les diagrammes de poudre de $(\text{NO})_2\text{VCl}_6$ et $(\text{NO})_2\text{TiCl}_6$, parce

qu'il semblait que la similitude des rayons ioniques de V^{4+} et Ti^{4+} (0,64 \AA et 0,68 \AA , respectivement) pourrait permettre la détection d'une structure commune éventuelle. Toutefois, la ressemblance entre les deux diagrammes (Figure 2) n'est que superficielle et ce résultat seul ne

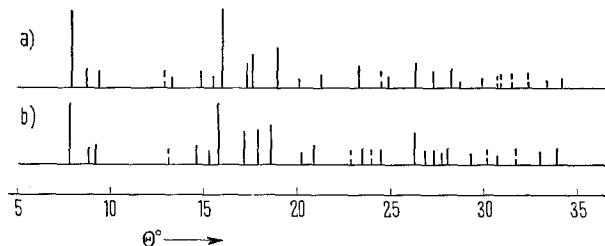


Fig. 2. Diagrammes de poudre partiels ($\text{CuK}\alpha$). a) $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$; b) $(\text{NO})_2\text{TiCl}_6$.

confirmerait pas l'isotypie des deux composés. Cette possibilité n'est pas cependant exclue, surtout à la lumière des résultats spectraux.

D'autre part, le diagramme de poudre d'un échantillon de $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ obtenu par la réaction directe entre les constituants pendant seulement 3 jours montre plusieurs raies supplémentaires qui sont probablement dues à la présence de $\text{VCl}_4 \cdot 1\text{NOCl}$ non encore converti.

L'étude thermogravimétrique de $(\text{NO})_2\text{VCl}_6$ sous azote à la pression ordinaire montre que ce complexe est plus volatil et thermiquement moins stable que son homologue de titane. La perte de poids continue entre 60 et 130°C indique un peu plus que la teneur de deux molécules de NOCl , ce qui est expliqué par une sublimation simultanée du complexe. Entre 130 et 150°C, la perte plus modérée s'accompagne dans la phase liquide et la vitesse de perte, de nouveau accélérée vers 150–160°C, est attribuable à l'ébullition de VCl_4 . En effet, le résidu solide obtenu au-dessus de 200°C dans la région de poids constant (15–16% du poids initial) consiste en VCl_3 , produit normal de décomposition de VCl_4 .

Summary. The reaction of excess nitrosyl chloride with vanadium tetrachloride under specific conditions furnishes the previously unreported compound $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$. The formation of a 1:2 adduct shows that vanadium (IV) can behave as a typical tetravalent metal in the $\text{MIVCl}_4\text{-NOCl}$ system. Spectroscopic measurements reveal both nitrosonium and hexachlorometallate ions in the addition compound and indicate structural analogy with $(\text{NO})_2\text{TiCl}_6$. The complex may thus be designated as dinitrosonium hexachlorovanadate, $(\text{NO})_2\text{VCl}_6$. However, this compound is probably not purely ionic, since the relatively low frequency observed for the IR-absorption of the NO^+ ion (2146 cm^{-1} compared with the normal range ~2150 to 2400 cm^{-1}) and the appreciable volatility of the compound suggest a significant degree of covalent bonding.

J. MACCORDICK¹¹

*Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale,
Institut de Chimie, Université de Strasbourg,
F-67 Strasbourg (France), 10 juillet 1970.*

⁸ G. W. A. FOWLES et R. A. WALTON, *J. inorg. nucl. Chem.* 27, 735 (1965).

⁹ P. A. KILTY et D. NICHOLLS, *J. chem. Soc.* 1965, 4915.

¹⁰ M. DEBREAU, *Thèse*, Paris (1969).

¹¹ L'auteur remercie M. le Professeur R. ROHMER pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.