

## Structure et Polymorphisme des Halogénures de Tétraméthylammonium. Transition Ordre-Désordre du Chlorure

PAR J. DUFOURCQ

*Centre de Recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33 Talence, Gironde, France*

Y. HAGET-BOUILLAUD ET N. B. CHANH

*Laboratoire de cristallographie et de Physique Cristalline, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33 Talence, Gironde, France*

ET B. LEMANCEAU

*Centre de Recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33 Talence, Gironde, France*

(Reçu le 9 novembre 1971)

We have shown that the tetragonal phase known up to now for tetramethylammonium chloride is an impure partially hydrated one. The anhydrous phase (II) which would be rhombohedral at room temperature is transformed at 535°K to a face centered cubic phase (I). In phase II the cations are ordered. Taking in to account that there is an important effect due to the restricted rotator, our interpretation of the measured transition entropy differs from that of other authors. The orientational disorder of the cations occurs in phase I over two  $T_d$  sites and not over twelve.

### Introduction

La structure des chlorure, bromure et iodure de tétraméthylammonium a été décrite par Wyckoff (1928) et Vegard & Sollesnes (1927), celle du perchlorate par McCullough (1964). Bottger & Geddes (1965) et Stammer (1967), plus récemment, ont précisé les paramètres de la maille du chlorure. A température ambiante, tous ces composés sont isomorphes, la maille est quadratique, le groupe spatial  $P4/nmm$ .

Chang & Westrum (1962) ont mesuré la chaleur spécifique du chlorure de 5 à 350°K; une transition de premier ordre a lieu à 75,7°K ( $\Delta H_{tr} = 27,8 \text{ cal.mole}^{-1}$ ), une transition de type  $\lambda$  se produit à 184,8°K ( $\Delta H_{tr} = 25,9 \text{ cal.mole}^{-1}$ ). Stammer (1967) enfin a décelé par analyse thermique différentielle une transition à 535°K.

Dans le cas du bromure, Chang & Westrum (1962), et de l'iodure, Coulter, Pitzer & Latimer (1940), on n'observe pas de transition à basse température.

Nous présentons ici de nouveaux résultats obtenus par analyse enthalpique différentielle et spectrographie de rayons X, qui conduisent à proposer un nouveau schéma du polymorphisme du chlorure.

### Expérimentation

Les halogénures étudiés sont des produits Fluka ou Eastman-Kodak, purifiés par recristallisation dans le méthanol et séchés à 433°K.

Les spectres d'analyse enthalpique différentielle sont obtenus à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer B1, les prises d'essais sont de 5 mg, les vitesses d'échauffement varient de 16 à 1°. $\text{min}^{-1}$ .

Les spectres de poudre sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Sécasi équipé d'un four à courant d'azote sec; les paliers de température sont réglés à  $\pm 5^\circ$ ; l'étalon interne est Al ou SiO<sub>2</sub>; la précision sur les angles de diffraction est de  $10^{-2^\circ}$  à température ambiante, quelques centièmes à haute température.

Les paramètres cristallins sont obtenus par une méthode de moindres carrés, l'affinement réalisé à l'aide d'un ordinateur 360-44 IBM.

### Etude par analyse enthalpique différentielle

Le bromure et l'iodure ne présentent pas de transition décelable par cette technique de 293 à 593°K; à partir de 603°K, ils se décomposent.

Le chlorure sec présente une transition de premier ordre à 535°K, l'enthalpie de transition est égale à 3 kcal.  $\text{mole}^{-1}$  ( $\Delta S = 5,6 \text{ u.e.}$ ).

Le spectre du chlorure réhydraté à l'air ambiant présente en plus une large bosse de déshydratation entre 393 et 413°K.

Tableau 1. Paramètres des mailles quadratiques du bromure et de l'iodure

$P4/nmm$ $Z=2$	$N(\text{CH}_3)_4\text{Br}$	$N(\text{CH}_3)_4\text{I}$
295°K	$a = b = 7,731 \pm 0,003 \text{ \AA}$ $c = 5,513 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $a/c = 1,40$ $V_{\text{maille}} = 328,8 \text{ \AA}^3$	$a = b = 7,960 \pm 0,003 \text{ \AA}$ $c = 5,754 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $a/c = 1,39$ $V = 364,8 \text{ \AA}^3$
553°K	$a = b = 7,852 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 5,602 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $a/c = 1,40$ $V_{\text{maille}} = 346 \text{ \AA}^3$	$a = b = 8,094 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 5,832 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $a/c = 1,39$ $V = 377,2 \text{ \AA}^3$

Tableau 2.  $N(CH_3)_4Cl$  Phase II rhomboédrique

hkl	298°K; $a_{rh} = 5,709 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ; $\alpha = 72^\circ 02' \pm 0^\circ 01'$					518°K; $a_{rh} = 5,840 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ; $\alpha = 70^\circ 38' \pm 0^\circ 02'$				
	$\theta_{\text{observés}}$	$\theta_{\text{calculés}}$	$\Delta\theta$	$d$	$I$	$\theta_{\text{observés}}$	$\theta_{\text{calculés}}$	$\Delta\theta$	$d$	
100	8,385°	8,393°	-0,008°	5,2806 Å	F	8,303°	8,300°	0,003°	5,3314 Å	
101	10,385	10,396	-0,006	4,2729	FF	10,200	10,190	0,010	4,3496	
111	10,590	10,590	0,000	4,1911	f	10,200	10,200	0,000	4,3496	
011	13,265	13,256	-0,001	3,3568	FF	13,170	13,189	-0,019	3,3806	
111	15,785	15,781	0,004	2,8314	F	15,680	15,665	0,025	2,8500	
211	16,165	16,175	0,010	2,7649	F	15,680	16,691	-0,011	2,8500	
021	17,085	17,097	0,012	2,6217	F	16,800	16,790	0,010	2,6649	
122	19,505	19,496	0,009	2,3068	f	18,900	18,862	0,038	2,3779	
120	20,855	20,845	0,010	2,1636	f	20,710	20,702	0,008	2,1780	
121	21,795	21,797	-0,002	2,0746	f	21,590	21,592	-0,002	2,0932	
211	23,425	23,419	0,006	1,9375	f	23,280	23,279	0,001	1,9489	
130	25,325	25,320	0,005	1,8007	f	24,840	24,899	-0,059	1,8335	
122	25,965	25,969	-0,004	1,7592	m	25,680	25,664	0,016	1,7774	
322	26,675	26,669	0,006	1,7157	f	25,680	25,710	-0,030	1,7774	
203						27,200	27,179	0,021	1,6850	

### Etude radiocristallographique

Nous avons vérifié les paramètres des mailles quadratiques du bromure et de l'iodure à la température ambiante, les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de la littérature (Wyckoff, 1928; Vegard & Sollesnes, 1927; Bottger & Geddes, 1965). A 553°K, les mailles sont semblables à la dilatation thermique près. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Nous avons éprouvé quelque difficulté à déterminer les paramètres de la maille du chlorure, les diffractogrammes des échantillons même préparés en boîte sèche conduisent à une maille quadratique  $a=b=7,60$ ,  $c=5,40$  Å, en accord avec les études antérieures. Toutefois, les paramètres varient d'un échantillon à l'autre. Sachant que le produit est très hydroscopique et alertés par l'étude enthalpique qui révèle un pic de déshydratation, nous avons préparé le chlorure rigoureusement anhydre par traitement à 433°K *in situ*. Refroidi à température ambiante, il conduit à un diffractogramme qui ne peut être interprété en terme de maille quadratique. Nous convenons donc de nommer 'hydratée' la phase quadratique stable pour des taux d'eau inférieurs au %.

L'ensemble de ces résultats est confirmé par une étude à la chambre de Guinier-Lenné. L'observation en continu lors de la montée en température du spectre de poudre, montre en effet le passage de la phase quadratique à une nouvelle phase vers 413°K. On observe en outre une modification importante du diagramme lorsque la température s'élève à nouveau, plusieurs doublets bien résolus donnant des raies simples.

Le diffractogramme de la phase anhydre à 298°K a été indexé par une méthode *a priori* due à Ito (1960), et Haendler & Cooney (1963). Parmi les 8 mailles tricliniques possibles, nous avons retenu celles qui conduisent à une densité calculée voisine de la densité expérimentale et qui, après affinement, conduisent à des écarts  $\theta_{\text{obs}} - \theta_{\text{calc}}$  inférieurs à  $5,10^{-2}$  degrés. Des mailles retenues, une seule est enfin réductible en maille rhomboédrique par la méthode des matrices de Niggli.

Les résultats de l'affinement à 295 et 518°K sont rassemblés dans le Tableau 2.

A 553°K, les distances réticulaires observées peuvent sans ambiguïté être indexées dans le système cubique à faces centrées, les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3.  $N(CH_3)_4Cl$  Phase I: cubique à faces centrées;  $a = 9,11 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $T = 553^\circ K$ 

hkl	$d$	$\theta_{\text{observé}}$	$\theta_{\text{calculé}}$	$\Delta\theta$	$I$
200	4,5480 Å	9,75°	9,74°	0,01°	FF
220	3,2154	13,87	13,84	0,03	F
311	2,7443	16,30	16,29	0,01	m
222	2,6270	17,05	17,04	0,01	f
331	2,0905	21,62	21,63	-0,01	f
420	2,0385	22,20	22,22	-0,02	f

### Discussion des résultats

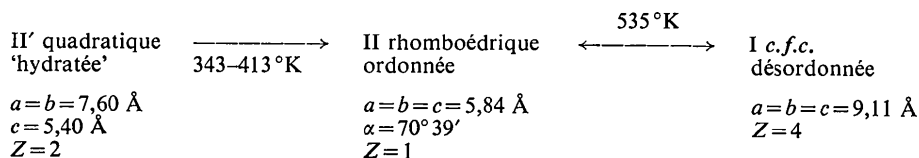
Le chlorure de tétraméthylammonium 'hydraté' cristallise dans le système quadratique; c'est cette phase qui a donné lieu aux études cristallographiques antérieures. Les transitions observées par Chang & Westrum (1962) à basse température l'ont probablement été sur le chlorure 'hydraté'; elles seraient alors liées aux positions des molécules d'eau dans le cristal.\*

Pour la phase anhydre du chlorure, nous proposons une maille rhomboédrique stable de la température ambiante à 535°K. La phase haute température est cubique à faces centrées. Le changement de phase du 1<sup>er</sup> ordre se fait par déformation du rhomboèdre: l'arête varie de 5,84 à 6,44 Å, l'angle  $\alpha$  passe de  $70^\circ 39'$  à  $60^\circ$ , le volume moléculaire de 172,1 à 189 Å<sup>3</sup>.

Dans le réseau rhomboédrique du chlorure, les cations ne peuvent être situés que sur les axes ternaires, les cations sont donc ordonnés en orientation.

Dans le réseau cubique à faces centrées, le site cationique possède au moins un axe de symétrie d'ordre 4, le même cation doit donc occuper plusieurs orientations.

Nous proposons le schéma du polymorphisme du chlorure:



D'autre part, les volumes moléculaires et cationiques des trois halogénures varient de façon monotone en fonction du volume anionique, pour les phases quadratiques, contrairement à la conclusion de Chang & Westrum (1962) qui, à partir des paramètres de maille déterminés par Wyckoff (1928), concluaient que le volume cationique était minimal pour le bromure.

### Entropie de configuration des cation du chlorure dans la phase I

Le désordre des cations dans la phase haute température donne lieu à une entropie de transition  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  liée à la configuration:

$$\Delta S_{\text{cf}} = R \log N_{\text{I}}/N_{\text{II}}$$

$N_{\text{I}}$ : nombre de configurations d'orientation discernables dans la phase I.  $N_{\text{II}} = 1$  dans la phase II ordonnée.

L'entropie de transition mesurée est la somme de ce terme et d'un terme non configuratif dans lequel on englobe les termes liés à la variation du potentiel d'interaction et à l'expansion de la maille, aux vibrations internes et aux rotations et translations. Les termes autres que ceux liés aux vibrations internes et aux rotations peuvent être estimés dans le cas des halogénures alcalins (Newns & Staveley, 1966) où des expansions du volume de la maille de 8 à 15% à la transition conduisent à des entropies de transitions inférieures à 0,5 u.e. Cette valeur peut être considérée comme une limite supérieure pour  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ . La contribution due aux vibrations internes est en général négligeable, toutefois, le terme de rotation est prépondérant.

Pour calculer l'entropie liée au rotateur, nous avons supposé que lors de la transition la barrière d'empêchement à la libre réorientation du cation est effectuée de la même façon que pour  $\text{NH}_4\text{I}$  (Sharp & Pintar, 1970) ou  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  (Stejskal, Woessner, Farrar & Gutowsky, 1959) lors des transitions semblables conduisant aux phases I. A la valeur  $V_{\text{II ordonné}}^\circ = 12,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$  (Dufourcq & Lemanceau, 1970) corre-

spond alors dans la phase désordonnée  $V_{\text{I désordonné}}^\circ \simeq 4,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$ .

Nous avons décomposé le rotateur sphérique en trois rotateurs par rapport à un axe, la contribution à l'entropie de transition pour chacun était calculée à l'aide des tables de Pitzer & Gwinn (1942). Pour  $T = 535^\circ\text{K}$ , nous obtenons  $\Delta S_{\text{rot}} = 3,8 \text{ u.e.}$ , compte tenu de  $\Delta S_{\text{trans}} \simeq 0,5 \text{ u.e.}$ , on en déduit  $\Delta S_{\text{cf}} = R \log N_{\text{I}} = 1,3 \text{ u.e.}$ , d'où  $N_{\text{I}} = 2$ . Les deux orientations possibles ne peuvent être alors que les orientations  $T_d$ .

Compte tenu des approximations faites dans le calcul de  $\Delta S_{\text{rot}}$ , il est possible que nous ayons surévalué cette contribution, dans un tel cas, la solution pourrait être  $N=6$ . Pour des raisons stériques, nous ne retiendrons pas cette solution qui implique des mouvements corrélés des cations, donc une entropie de configuration plus faible que  $R \log 6$  (Brot, 1971).

Ces résultats sont très différents de ceux qu'on aurait obtenu en utilisant les relations développées par Gunthrie & McCullough (1961) ou par Newns & Staveley (1966), on aurait en effet en alors  $N \simeq 12$ .

### Références

- BOTTGER, G. L. & GEDDES, A. L. (1965). *Spectrochim. Acta* **21**, 1701.  
 BROU, C. (1971). *J. Phys. Radium*. A paraître.  
 CHANG, S. S. & WESTRUM, E. F. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 2420.  
 COULTER, L. V., PITZER, K. S. & LATIMER, W. M. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2845.  
 DUFOURCQ, J. & LEMANCEAU, B. (1970). *J. Chim. Phys.* **67**, 9.  
 GUNTHRIE, G. B. & MCCULLOUGH, (1961). *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 53.  
 HAENDLER, H. M. & COONEY, W. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1243.  
 ITO, T. (1960). *X-ray Studies on Polymorphism*, p. 187. Tokyo: Maruzen.  
 MCCULLOUGH, J. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1067.  
 NEWNS, D. N. & STAVELEY, L. A. K. (1966). *Chem. Rev.* **66**, 267.  
 PITZER, K. S. & GWINN, W. D. (1942). *J. Chem. Phys.* **10**, 428.  
 SHARP, A. R. & PINTAR, M. M. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 2428.  
 STAMMLER, M. (1967). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2203.  
 STEJSKAL, E. O., WOESSNER, D. E., FARRAR, T. C. & GUTOWSKY, H. S. (1959). *J. Chem. Phys.* **31**, 55.  
 VEGARD, L. & SOLLESNES, L. (1927). *Phil. Mag.* **24**, 985.  
 WYCKOFF, R. G. (1928). *Z. Kristallogr.* **27**, 61.

\* Nous remercions Monsieur A. A. V. Gibson (Physics Department, University of Nottingham, England) qui nous a indiqué avoir observé le même phénomène par des mesures de relaxation nucléaire, et de tension de vapeur.