

50376
1974^{no} d'ordre : 463
65

50376
1974
65

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(MENTION CHIMIE STRUCTURALE)

par

Jean - Pierre WIGNACOURT



SYNTHÈSE ET CARACTERISATION PHYSICO - CHIMIQUE DE QUELQUES CHLOROINDATES DE POTASSIUM

Soutenue le 2 Juillet 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

- MM. J. HEUBEL
- M. DELHAYE
- Mme C. MORIAEZ
- D. THOMAS
- F. WALLART

Président

Examineurs



UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN,
HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE,
WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU Michel

Professeur de Mathématiques

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie
BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
BECART Maurice	Physique
BIAYS Pierre	Géographie
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
CELET Paul	Géologie
CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
CORSIN Pierre	Paléobotanique
DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
DEFRETIN René	Biologie Marine
DELATTRE Charles	Géologie Générale
DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
FAURE Robert	Mécanique
FOURET René	Physique
GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
GLACET Charles	Chimie Organique
GONTIER Gérard	Mécanique
GUILLAUME Jean	Biologie Végétale

MM.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
MM.	LOMBARD Jacques	Sociologie
	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
	MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
	POUZET Pierre	Informatique
Me	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
MM.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
	TRIDOT Gabriel	Chimie
	VAILLANT Jean	Mathématiques
	VIDAL Pierre	Automatique
	VIVIER Emile	Biologie Animale
	WERTHEIMER Raymond	Physique
	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

MM.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
	DELHAYE Michel	Chimie
	FLATRES Pierre	Géographie
	LEBRUN André	Electronique
	LINDER Robert	Botanique
	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELLET Jean	Physique
	BILLARD Jean	Physique
	BODARD Marcel	Botanique
	BOILLET Pierre	Physique
	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
	GRUSON Laurent	Mathématiques
	GUILBAULT Pierre	Biologie
	LACOSTE Louis	Biologie
	LANDAIS Jean	Chimie
	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM.	LOUCHEUX Claude	Chimie
	MÆS Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
MM.	MONTEL Marc	Physique
	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
	PANET Marius	I.E.E.A.
	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

MM.	ADAM Michel	Economie Politique
	ANDRE Charles	Sciences Economiques
	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
	ANTOINE Philippe	Mathématiques
	AUBIN Thierry	Mathématiques
	BART André	Biologie
	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
	BOILLY Bénoni	Biologie
	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
	BOSCO Denis	Mathématiques
	BRIDOUX Michel	Chimie
	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
	CAPURON Alfred	Biologie Animale
	CARREZ Christian	I.E.E.A.
	CORDONNIER Vincent	Informatique
	CORTOIS Jean	Physique
	COULON Jean	I.E.E.A.
	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
	DELAUNAV Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
	DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
	DOUHKAN Jean-Claude	Physique
	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
	DYMENT Arthur	Mathématiques
	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EURARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
MM.	FONTAINE Jacques André	Génie Electrique
	FONTAINE Jacques Marie	I.U.T. Lille
	FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
	GAMBLIN André	Géographie
	GOBLOT Rémi	Mathématiques
	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
	HERMAN Maurice	Physique
	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
MM.	KREMBEL Jean	Chimie
	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
	LAURENT François	Automatique
	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
MM.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
	LEROY Yves	Electronique

MM.	LHENAFF René	Géographie
	LOCQUENEUX Robert	Physique
	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
	LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
	MAHTEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme	MATILLET Monique	Sciences Economiques
MM.	MATZIERES Christian	I.E.E.A.
	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
	MERTAUX Emile	Sciences de la Terre
	MESSELYN Jean	Physique
	MIGEONG Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
	NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
	PARSY Fernand	Mathématiques
	PECQUE Marcel	Chimie
	PERRÔT Pierre	Chimie
	PERTUZON Emile	Biologie
	PONSOLLE Louis	Chimie
	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
	RACZY Ladislas	Physique
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
MM.	RÔUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
	ROY Jean-Claude	Biologie
	SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
	SEGUIER Guy	Electronique
	SIMON Michel	Psychologie
	SLIWA Henri	Chimie
	SMET Pierre	Physique
	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Chimie Biologie
MM.	THERY Pierre	Calais
	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
	VILETTE Michel	Génie Mécanique
	WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes parents

Témoignage de reconnaissance

A ma femme et à ma fille

Témoignage d'affection

A mon Maître Monsieur J.HEUBEL
Professeur à l'Université des Sciences
et Techniques de L I L L E.

Hommage de ma profonde gratitude.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL.

Je suis heureux de le remercier ici de la bienveillante confiance qu'il m'a toujours manifestée et des encouragements qu'il m'a prodigués.

Je suis sensible à l'honneur que me font Madame MORIAMEZ, Directrice de l'I.U.T. de Valenciennes, Monsieur le Professeur DELHAYE et Monsieur D.THOMAS, Maître de Conférences en acceptant de juger ce mémoire.

J'exprime ma très vive reconnaissance à Monsieur F.WALLART, Docteur es Sciences, dont l'aide nous a été précieuse pour la réalisation et l'interprétation des spectres Raman.

Que mes camarades P.BARBIER et G.MAIRESSE veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche et pour leur collaboration constante.

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

oo0oo
— . —

TABLE des MATIERES

Introduction	1
Chap. I. Etude des équilibres de solubilité dans le système eau - chlorure de potassium - chlorure d'indium à 21°C.	
I. Principe de détermination et méthodes utilisées	4
II. Résultats expérimentaux	6
III. Détermination graphique de S_4	8
IV. Exploitation du diagramme	10
Chap. II. Caractérisation de l'hexachloroindate de potassium monohydraté	
I. Comportement thermique	
1) Deshydratation	13
2) Transformation allotropique	14
3) Dégradation de K_3InCl_6	16
II. Caractérisation Structurale	
1) Recherche du système cristallin - Etude de la symétrie par diffraction des R.X.	17
2) Etude du cristal de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ par spectroscopie de vibration	
A) Hypothèse de structure	19
B) Spectre Raman de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$	
α) Etude des modes internes de $InCl_6^{3-}$	21
β) Etude des modes externes	26
C) Spectres d'absorption Infra Rouge	27
Chap. III . Synthèse et Caractérisation du pentachloro indate de potas- sium monohydraté.	
I. Obtention et comportement thermique	30
II. Caractérisation structurale	32
1) Etude radiocristallographique	33
2) Caractérisation par spectroscopie Raman et Infra-Rouge.	
A) Prévisions théoriques	35
B) Etude expérimentale	
α) Détermination des domaines de fréquences pour les différents modes internes.....	37
β) Etude Raman de K_2InCl_5	39
γ) Etude Raman de $K_2InCl_5 \cdot H_2O$	42
δ) Spectres d'Absorption Infra rouge	44

Chap. IV . Trichlorure d'indium Tétrahydraté	
I . Obtention	46
II . Etude radiocristallographique	47
III . Etude par spectroscopie Raman	48
Chap. V . Résultats annexes et Extensions.	
I . Résultats annexes :	
1) Spectre Raman du Trichlorure d'indium	49
2) Spectre Raman du Tétrachloroindate de potas- sium.....	51
II . Extensions	
Conclusion	54

INTRODUCTION

Ce travail s'insère dans un ensemble de recherches sur les propriétés physicochimiques des complexes halogénés des métaux du groupe III_B entreprises au laboratoire. Il fait suite à une étude sur les chloroaluminates et chlorogallates alcalins (1), puis sur les sels alcalino terreux correspondants (2). Si ces deux familles présentent de grandes similitudes aussi bien chimiques que structurales, nous nous attendions, en passant à l'élément suivant de la colonne : l'indium, à observer une discontinuité importante dans les propriétés. En effet, alors que les chloroaluminates et chlorogallates - ainsi que les composés bromés correspondants (3) - sont caractérisés par la coordinence 4 de l'élément central, (aluminium ou gallium) avec l'indium apparaît la coordinence 6 pour les chloro et bromo complexes InX_6^{3-} .

L'objet de notre travail était d'étudier plus précisément cette nouvelle famille en nous limitant aux seuls sels alcalins pour lesquels nous disposions de quelques renseignements bibliographiques.

C'est MEYER (4) qui, à notre connaissance, a signalé le premier, en 1869 l'existence d'un complexe $K_3InCl_6 \cdot 1,5 H_2O$. Il l'obtenait par action en solution aqueuse de $InCl_3$ sur KCl .

En 1911, WALLACE (5) met en évidence deux familles $(M_I)_2In X_5 \cdot H_2O$ et $(M_I)_3 In X_6 \cdot n H_2O$ (avec $M_I = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ et $n = 1, 5, 2$ et 3) par mélange de solutions des chlorures correspondants dans diverses proportions, traitement de la solution et cristallisation. Il établit la première classification structurale basée sur le faciès des cristaux obtenus dans chaque cas, la composition étant déterminée par analyse.

En 1942, ENSSLIN et ses collaborateurs (6) caractérisent par évaporation de solutions concentrées d'halogénures de métaux divalents (alkalino-terreux et Zn) et d'halogénures d'indium, divers "sels doubles" dont ils déterminent grossièrement les domaines de cristallisation.

Le premier mémoire s'intéressant à la structure des halogéno complexes paraît en 1948. Il s'agit du travail de KLUG KUMMER et ALEXANDER (7) portant sur $(NH_4)_2 In Cl_5 \cdot H_2O$. Ils montrent que H_2O est de l'eau de complexation. C'est ensuite en 1964 que FEDOROV (8) établit par analyse thermique le binaire $InCl_3 - KCl$ et caractérise $K_2 InCl_5$ et $K_3 In Cl_6$.

En 1968, paraît toute une série de travaux publiés par ATKINSON et Collaborateurs (9 à 12), travaux qui étudient divers complexes obtenus soit par mélanges binaires soit à partir de solutions aqueuses, par radiocristallographie et spectroscopie infra rouge.

Les préparations des diverses phases relèvent du même empirisme que les travaux de WALLACE et ENSSLIN en ce sens que les températures et domaines de cristallisation sont définis approximativement.

Enfin, dans la période qui va jusqu'à 1973 apparaissent de nombreuses études spectroscopiques (13 à 21). La dernière en date et la plus poussée est due à ADAMS et NEWTON (22).

De cet aperçu bibliographique, il ressort essentiellement qu'un grand nombre d'espèces chimiques a été signalé. Les données sont souvent divergentes et dans la majorité des cas imprécises au moins quant aux modes de préparation.

Le premier point de ce travail a donc été de préciser, en ce qui concerne les sels de potassium, les conditions rigoureuses d'obtention des différentes phases stables en solution aqueuse, en traçant un diagramme de solubilité complet à 21°C pour le système InCl_3 , KCl , H_2O . Cette étude constitue le premier chapitre. Ayant ainsi défini les domaines d'existence des diverses phases, nous en avons examiné la stabilité thermique.

Dans le 2ème chapitre, l'étude radiocristallographique de K_3InCl_6 , H_2O a permis d'en déterminer le groupe d'espace inconnu. Nous en avons déduit une hypothèse sur la structure, qui a été vérifiée par spectroscopie moléculaire.

De même, nous avons vérifié par diffraction sur monocristaux, le groupe d'espace de K_2InCl_5 , H_2O , qui n'était connu que grâce à l'isotypie avec $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5$, H_2O (7). La connaissance de la structure nous a permis de proposer l'attribution complète des raies Raman. Cette étude est résumée dans le 3ème chapitre.

Enfin, le 4ème chapitre est consacré à InCl_3 , $4\text{H}_2\text{O}$. La difficulté de conserver les monocristaux n'a permis jusqu'ici que de déterminer la structure par isotypie avec TlCl_3 , $4\text{H}_2\text{O}$, ce qui conduit à une attribution partielle des raies Raman d'échantillons polycristallins.

Le 5ème chapitre rassemble les résultats annexes, et envisage les extensions du travail.

NB. : Afin de faciliter la lecture de l'exposé nous avons rassemblé en annexe les méthodes de purification et d'analyse ainsi que les données techniques relatives aux appareillages utilisés.

CHAPITRE I

ETUDE DES EQUILIBRES DE SOLUBILITE DANS LE SYSTEME EAU - CHLORURE DE POTASSIUM - CHLORURE D'INDIUM A 21°C

I - PRINCIPE DE DETERMINATION ET METHODES UTILISEES

Les données disponibles sur les binaires $\text{InCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (6) $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ (23) et la possibilité de disposer d'un local thermostaté nous ont incités à choisir pour établir le diagramme ternaire correspondant la température de 21°C.

Le thermostat, placé dans une pièce isotherme à $20^\circ \pm 0,2$ est maintenu à $21^\circ \pm 0,02$ par un système de tout ou rien commandé par un thermomètre à contact.

Etant donnée la grande solubilité d' InCl_3 dans l'eau à 21°C (67,6 g/100 g solution) et la difficulté de préparer des quantités importantes de ce sel, nous avons utilisé des tubes de solubilité miniaturisés (fig 1) .

Ils sont en pyrex d'un diamètre intérieur de 1,5 cm, et sont obturés par un bouchon en matière plastique. Un trou central axial permet

le passage d'un agitateur en verre, entraîné par un moteur par un raccord souple. La masse totale solution + sel est de l'ordre de 5 g par tube.

Les tubes sont disposés en batterie et agités, ainsi que l'eau du thermostat, avec le même moteur.

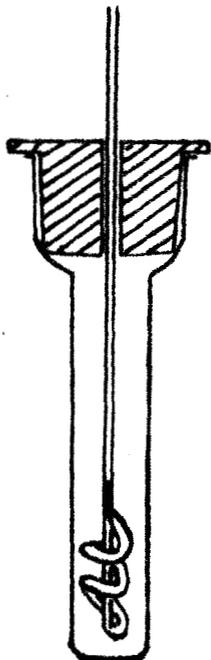


fig 1

Le diagramme est établi par les méthodes du point ensemble et des restes (24, 25). La composition des mélanges (point global) est choisie pour couvrir l'ensemble du diagramme à l'aide d'un nombre restreint de points judicieusement placés.

Le trichlorure d'indium est introduit dans le tube en boîte sèche puis pesé, nous ajoutons ensuite des quantités de KCl puis d'eau calculées, pour le point ensemble considéré. Il est important que les phases cristallisées (InCl_3 et KCl) soient finement broyées afin de faciliter leur dissolution.

On considère que l'équilibre est atteint lorsque les valeurs de densité de la solution, mesurées au moyen d'une pipette de Cornec-Cottet à deux capillaires, sont identiques à plusieurs heures d'intervalle. Une vingtaine d'heures suffisent dans le cas présent pour y parvenir sauf dans le cas d'équilibres métastables dont il sera fait mention plus loin. Les phases sont alors séparées par décantation isotherme. La solution saturée surnageante est prélevée au moyen de la pipette densimétrique préalablement thermostatée. La prise d'essai est analysée. La mesure du volume de la pipette permet par ailleurs la détermination de la densité de la solution saturée.

La solution restante et le corps de fond sont introduits rapidement dans un séparateur (fig 2) entièrement immergé dans le bain thermostaté, et qui est conçu pour opérer avec les faibles quantités de produits. Une légère dépression (trompe à eau) entraîne la solution dans le ballon inférieur alors que le corps de fond reste sur la pastille de verre fritté.

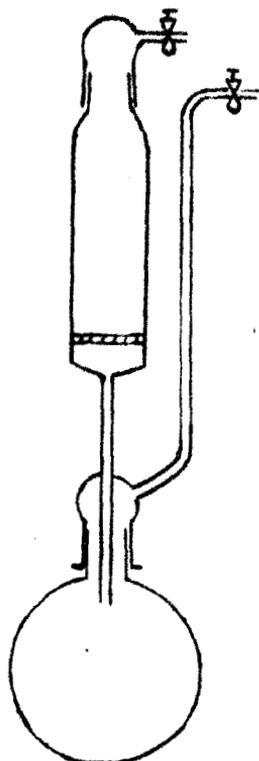


fig 2

Une prise d'essai du solide faite sous atmosphère non desséchante est soumise à l'analyse chimique et est identifiée par un cliché de diffraction X Debye-Scherrer.

La cohérence des résultats ainsi obtenus est vérifiée graphiquement par l'alignement des points solution saturée, ensemble, corps de fond mouillé de solution saturée.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Les résultats des quelques trente essais retenus sont rassemblés dans le tableau I a et nous permettent de tracer le diagramme d'équilibre isotherme (21°C) du système $\text{InCl}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ (fig 3). Nous y voyons apparaître quatre domaines .

1) *Domaine α*

Le domaine α est relatif à 5 points ensembles (I à V) conduisant à des équilibres solutions saturées - chlorure de potassium anhydre. Ce corps de fond est indentifié en plus de la méthode des restes, par son cliché de diffraction X.

2) *Domaine β*

Le domaine β caractérisé par les points ensembles (IX à XII) correspond à des équilibres solutions saturées-corps de fond $\text{InCl}_3, 3\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$ que nous désignerons par la suite par A. Celui-ci possède un cliché de dif-

Tableau I a

Les résultats sont donnés en g pour 100 g de mélange.

ESSAIS N°	SOLUTION			CORPS DE FOND			ENSEMBLE			DENSITE SOLUTION	R.X.
	InCl ₃	KCl	H ₂ O	InCl ₃	KCl	H ₂ O	InCl ₃	KCl	H ₂ O		
I	0	26,10	73,90		R.X		0			1,177	
II	6,35	25,40	62,25		R.X		5,00	40,00	45,00	1,253	
III	12,75	23,95	63,30	1,00	94,20	4,80	9,95	40,04	50,01	1,304	KCl
IV	18,67	24,55	56,78		R.X		15,73	38,05	46,22	1,389	
V	25,35	24,50	50,15		R.X		21,45	39,30	39,25	1,497	
VI	28,22	23,48	48,28	15,20	71,90	12,90	22,70	45,60	31,70	1,531	KCl
VII	27,85	24,30	47,85	31,99	63,26	4,75	29,10	40,25	30,65	1,530	+ A
VIII	27,86	24,16	46,77	40,22	48,57	11,21	34,00	36,00	30,00	1,530	
IX	31,60	22,55	45,85		R.X		37,80	31,10	31,10	1,569	
X	37,80	19,05	43,15	45,00	41,00	14,00	39,90	26,10	34,00	1,644	A = K ₃ InCl ₆ H ₂ O
XI	43,85	16,60	39,55	47,02	45,67	7,29	45,55	28,90	25,55	1,726	



XII	45,30	16,15	38,53	47,20	40,40	12,40	46,85	31,90	21,25		A = $K_3InCl_6 \cdot H_2O$	
XIII	48,90	14,70	36,40	51,25	39,70	9,05	49,98	22,99	27,02	1,808		A + B
XIV	48,45	15,20	36,35	51,25	40,95	7,80	49,90	20,05	30,05	1,810		
XV	48,99	14,81	36,19	52,89	40,05	7,15	50,00	20,00	30,00	1,810		
XVI	53,12	12,32	34,55	56,64	34,37	8,98	53,92	15,98	30,10	1,869		
XVII	55,83	10,41	33,76	56,54	34,48	8,97	55,90	16,00	28,10	1,897		
XVIII	59,59	7,93	32,48		R.X		58,50	20,50	21,00		B = $K_2InCl_5 \cdot H_2O$	
XIX	60,32	7,76	31,90	57,87	29,67	12,45	60,60	12,90	26,50	1,985		
XX	60,65	7,60	31,75		R.X		62,01	7,99	29,98	2,021		
XXI	61,25	5,60	33,14	65,21	13,60	21,19	62,92	9,98	27,16		B + C	
XXII	63,27	4,59	32,14	58,03	12,57	29,40	65,16	7,90	26,93			
XXIII	63,95	3,62	32,69	67,21	11,09	21,70	65,80	5,00	29,20			
XXIV	64,31	4,23	31,45	70,58	0,92	28,49	66,00	3,00	31,00	2,013	C = $InCl_3 \cdot 4H_2O$	
XXV	64,85	2,95	32,19		R.X		67,00	2,00	31,00			
XXVI	67,57	0	32,43	72,86	0	27,15	69,73	0	30,27	2,042		

005
DATE

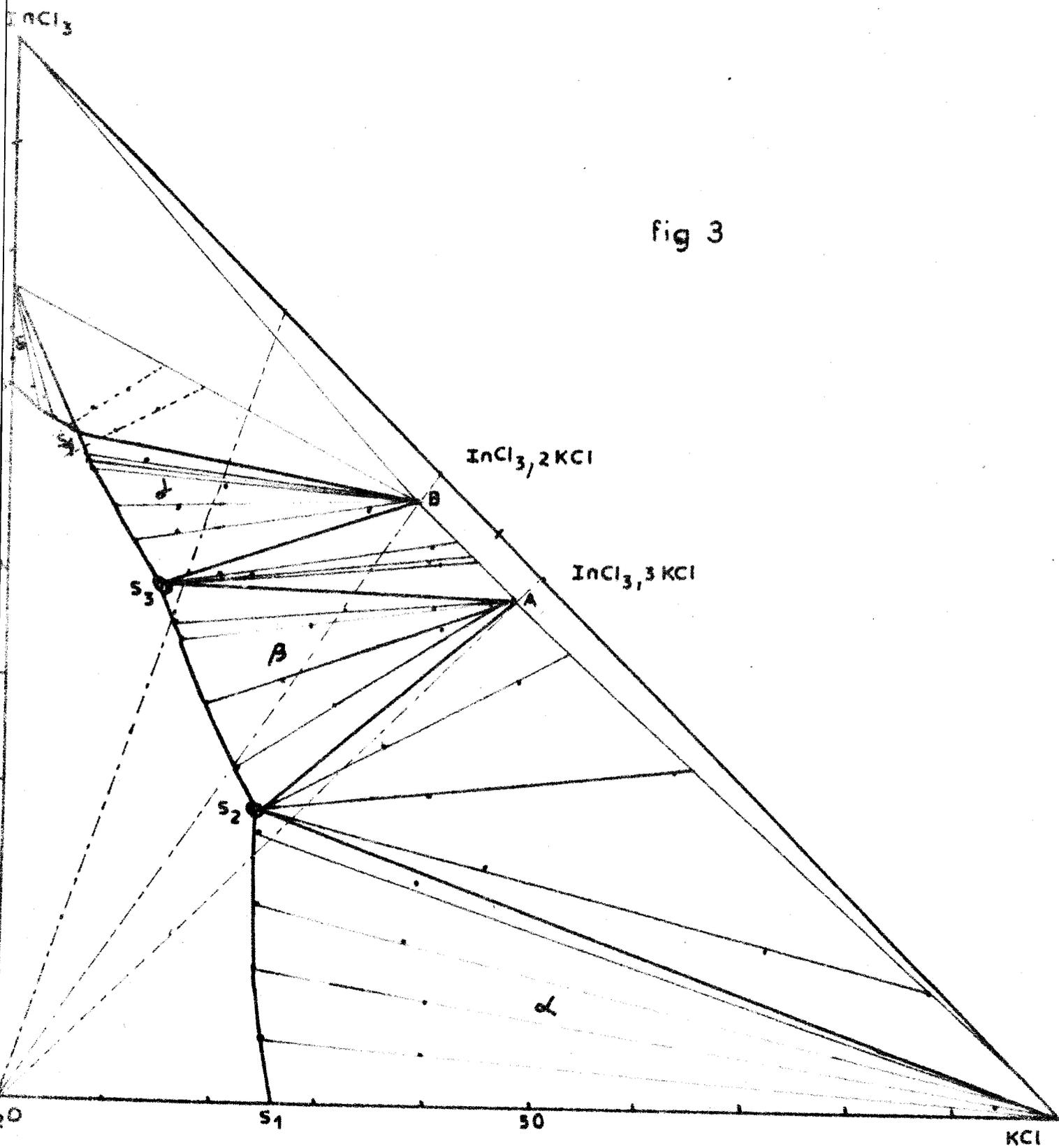


fig 3

fraction X caractéristique et inconnu à ce jour.

3) Domaine γ

Le domaine γ est relatif au corps de fond : $\text{InCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B), en équilibre avec les solutions issues de 5 ensembles (XVI à XX). Son cliché de diffraction X est celui donné dans la littérature (11) pour le sel $\text{K}_2 \text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4) Domaine δ

Il lui correspond sur notre diagramme 3 ensembles (XXIV à XXVI). Le corps de fond est $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ signalé dans le binaire correspondant (6). L'étude de ce domaine a été rendue délicate par l'existence de solutions très visqueuses dues à la forte solubilité du trichlorure d'indium dans l'eau, à cette température. La cristallisation du corps de fond n'intervient qu'après une trempe à basse température (-80°C) suivie d'un recuit d'environ 2H à -50°C puis d'une remise à la température de 21°C pendant 48H. Cette méthode permet le passage d'un état métastable tel que l'état vitreux à l'état d'équilibre thermodynamique solution-corps de fond. Elle a été décrite par VUILLARD (26) (système $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) et surtout KESSIS (27) lors de l'étude du système $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$.

5) Points de saturation et de double saturation :

Les solubilités dans l'eau à 21°C sont :

S_1 pour KCl : 26,10 g de KCl dans 100 g de solution (Cornec : 25,75)

S_5 pour InCl_3 : 67,60 g d' InCl_3 dans 100 g de solution (Ensslin : 66,90)

La solution S_2 correspond à la double saturation KCl , A. (ensembles de VI à VIII). Sa composition est :

. InCl_3	: 27,85 g pour 100 g de solution
. KCl	: 24,25 g pour 100 g de solution
. H_2O	: 47,90 g pour 100 g de solution

La solution S_3 (ensembles XIII à XV) est doublement saturée en A et B. Elle admet pour composition en masse :

. InCl_3	:	48,90 g pour 100 g de solution
. KCl	:	14,80 g pour 100 g de solution
. H_2O	:	36,30 g pour 100 g de solution

En ce qui concerne le point de double saturation S_4 , les clichés de diffraction X des corps de fond correspondant aux points ensembles XXI à XXIII mettent en évidence la présence simultanée des deux sels $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Néanmoins, les résultats analytiques sont incohérents ce qui caractérise des systèmes hors d'équilibre pour les raisons définies précédemment (formation d'états vitreux).

III - DETERMINATION GRAPHIQUE DE S_4 :

La connaissance précise des coordonnées du point solution S_4 était nécessaire pour achever le tracé de l'isotherme étudiée. Ceci s'avérant impossible expérimentalement, nous avons essayé de l'obtenir en nous appuyant sur les lois empiriques relatives aux équilibres en solution saturée .

De nombreuses études effectuées antérieurement au laboratoire ont utilisé comme point de départ la loi d'Akerloff (28-29) sur les solvants mixtes. Cet auteur avait constaté expérimentalement que le logarithme de la concentration molaire d'un soluté variait linéairement en fonction de la fraction molaire d'un constituant du solvant pour des équilibres solution - corps de fond, celui-ci étant un sel anhydre dans tout le domaine de concentration.

MM HEUBEL, COUPE, DEVALLEZ, MAIRESSE (30,31,32,33) ont étendu cette loi empirique aux cas des équilibres solutions saturées - corps de fond solvante. Dans ce cas, les droites relatives à des corps de fond différents ont des pentes différentes ce qui fait que les points de double saturation sont marqués dans un tel graphique par des cassures.

- T A B L E A U I b -

ESSAI N°	DOSAGES			C Concentration InCl_3 dans 100 moles solvant (KCl + H_2O)	Log S	X Fraction molaire KCl dans le solvant (KCl + H_2O)
	In	K	H_2O			
II	0,28	3,31	36,88	$\frac{0,28}{40,19} \times 100 = 0,69$	0,88	$\frac{3,31 \times 100}{40,19} = 8,23$
III	0,79	4,39	48,13	$\frac{0,79}{52,52} \times 100 = 1,50$	0,18	$\frac{4,39 \times 100}{52,52} = 8,35$
IV	1,23	4,80	45,99	$\frac{1,23}{50,79} \times 100 = 2,42$	0,38	$\frac{4,80 \times 100}{50,79} = 9,45$
V	1,80	5,16	43,76	$\frac{1,80}{48,92} \times 100 = 3,68$	0,56	$\frac{5,16 \times 100}{48,92} = 10,54$
VII	1,81	4,68	38,19	$\frac{1,81}{42,87} \times 100 = 4,22$	0,62	$\frac{4,68 \times 100}{42,87} = 10,91$
VIII	1,22	3,01	24,12	$\frac{1,22}{27,13} \times 100 = 4,49$	0,65	$\frac{3,01 \times 100}{27,13} = 11,09$
IX	2,35	4,98	41,92	$\frac{2,35}{46,90} \times 100 = 5,01$	0,70	$\frac{4,90 \times 100}{46,90} = 10,61$
X	2,97	4,41	41,38	$\frac{2,97}{45,79} \times 100 = 6,48$	0,81	$\frac{4,41 \times 100}{45,79} = 9,63$
XI	3,59	4,02	38,85	$\frac{3,59}{42,87} \times 100 = 8,37$	0,92	$\frac{4,02 \times 100}{42,87} = 9,37$
XII	2,30	2,43	24,04	$\frac{2,30}{26,47} \times 100 = 8,69$	0,94	$\frac{2,43 \times 100}{26,47} = 9,18$
XIII	4,36	3,89	39,88	$\frac{4,36}{43,77} \times 100 = 9,99$	0,99	$\frac{3,89 \times 100}{43,77} = 8,88$



TABLEAU I b (Suite)

ESSAI N°	DOSAGES			C Concentration InCl_3 dans 100 moles solvant ($\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$)	Log S	X Fraction molaire KCl dans le solvant ($\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$)
	In	K	H_2O			
XIV	4,16	3,87	37,81	$\frac{4,16}{41,68} \times 100 = 9,98$	0,99	$\frac{3,87 \times 100}{41,68} = 9,28$
XV	4,07	3,65	36,96	$\frac{4,07}{40,61} \times 100 = 10,02$	1,00	$\frac{3,65 \times 100}{40,61} = 8,98$
XVI	4,71	3,24	37,66	$\frac{4,71}{40,90} \times 100 = 11,51$	1,06	$\frac{2,24 \times 100}{40,90} = 7,92$
XVII	4,86	2,69	36,12	$\frac{4,86}{38,81} \times 100 = 12,52$	1,09	$\frac{2,69 \times 100}{38,81} = 6,93$
XVIII	3,52	1,40	23,59	$\frac{3,52}{24,99} \times 100 = 14,08$	1,15	$\frac{1,40 \times 100}{24,99} = 5,60$
XIX	5,68	2,17	36,93	$\frac{5,68}{39,10} \times 100 = 14,52$	1,16	$\frac{2,17 \times 100}{39,10} = 5,54$
XX	4,30	1,61	27,62	$\frac{4,30}{29,23} \times 100 = 14,71$	1,16	$\frac{1,61 \times 100}{29,23} = 5,50$
XXIV	5,94	1,14	35,71	$\frac{5,94}{36,85} \times 100 = 16,12$	1,21	$\frac{1,14 \times 100}{36,85} = 3,09$
XXV	4,52	0,63	27,58	$\frac{4,52}{28,21} \times 100 = 16,02$	1,20	$\frac{0,63 \times 100}{28,21} = 2,23$
XXVI	4,84		28,55	$\frac{4,84}{28,55} \times 100 = 16,95$	1,23	0
InCl_3 + H_2O	6,43		38,18	16,84	1,22	0



TABLEAU I b (suite)

ESSAI N°	DOSAGES			C' Concentration KCl dans 100 moles de solvant (KCl + H ₂ O)	Log C'	X' Fraction molaire InCl ₃ dans le solvant (InCl ₃ + H ₂ O)
	In	K	H ₂ O			
I	0	4,36	50,55	$\frac{4,36}{50,55} \cdot 100 = 8,62$	0,93	0
II	0,28	3,31	36,88	$\frac{3,31}{37,16} \cdot 100 = 8,91$	0,95	$\frac{0,28 \times 100}{37,16} = 0,75$
III	0,79	4,39	48,13	$\frac{4,39}{48,92} \cdot 100 = 8,97$	0,95	$\frac{0,79 \times 100}{48,92} = 1,61$
IV	1,23	4,80	45,99	$\frac{4,80}{47,22} \cdot 100 = 10,16$	1,01	$\frac{1,23 \times 100}{47,22} = 2,60$
V	1,80	5,16	43,76	$\frac{5,16}{45,56} \cdot 100 = 11,32$	1,05	$\frac{1,80 \times 100}{15,56} = 3,95$
VII	1,81	4,68	38,19	$\frac{4,68}{40,00} \cdot 100 = 11,70$	1,07	$\frac{1,81 \times 100}{40,00} = 4,52$
VIII	1,22	3,01	24,12	$\frac{3,01}{25,34} \cdot 100 = 11,88$	1,07	$\frac{3,01 \times 100}{25,34} = 4,81$
IX	2,35	4,98	41,92	$\frac{4,98}{44,27} \cdot 100 = 11,25$	1,05	$\frac{2,35 \times 100}{44,27} = 5,30$
X	2,97	4,41	41,38	$\frac{4,41}{44,35} \cdot 100 = 9,94$	0,99	$\frac{2,97 \times 100}{44,35} = 6,69$
XI	3,59	4,02	38,85	$\frac{4,02}{42,44} \cdot 100 = 9,47$	0,98	$\frac{3,59 \times 100}{42,44} = 8,46$
XII	2,30	2,43	24,04	$\frac{2,43}{26,34} \cdot 100 = 9,22$	0,96	$\frac{2,30 \times 100}{26,34} = 8,73$

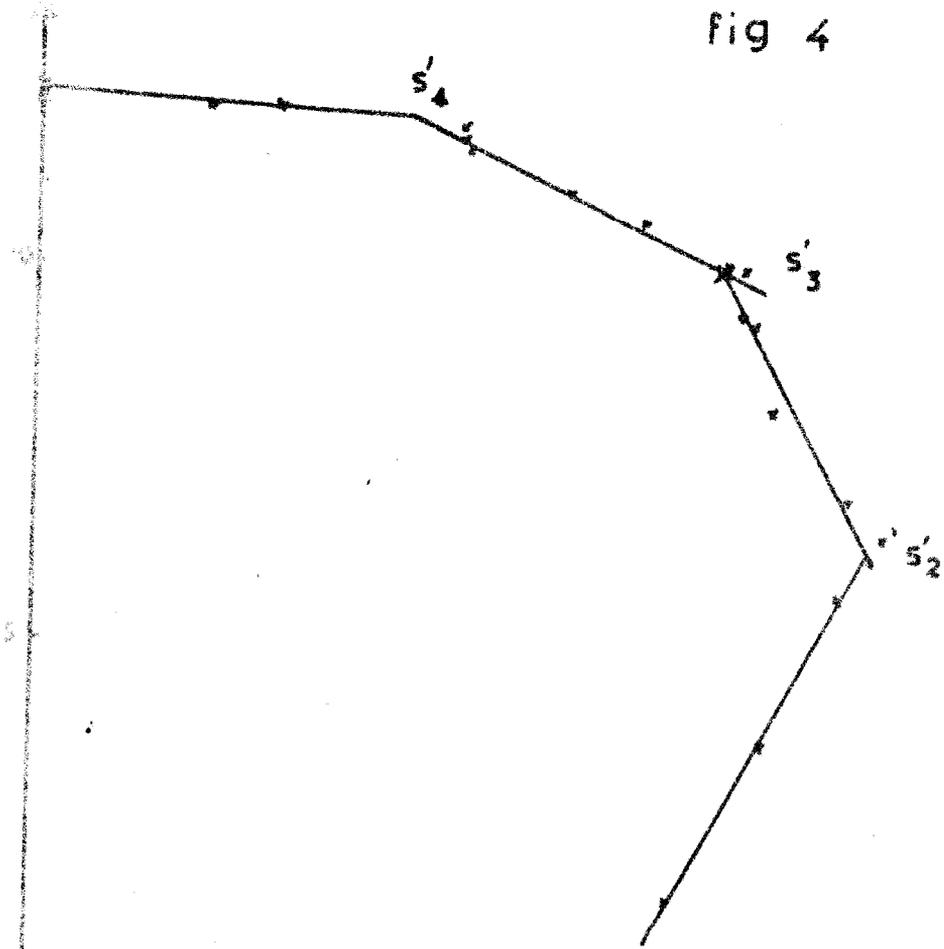
T A B L E A U I b (suite)

ESSAI	DOSAGES			C' Concentration KCl dans 100 moles de solvant (KCl + H ₂ O)	Log C'	X' Fraction molaire InCl ₃ dans le solvant (InCl ₃ + H ₂ O)
	In	K	H ₂ O			
XIII	4,36	3,89	39,88	$\frac{3,89}{44,24} 100 = 8,79$	0,94	$\frac{4,36 \times 100}{44,24} = 9,85$
XIV	4,16	3,87	37,81	$\frac{3,87}{41,97} 100 = 9,22$	0,96	$\frac{4,16 \times 100}{41,97} = 9,91$
XV	4,07	3,65	36,96	$\frac{3,65}{41,03} 100 = 8,90$	0,95	$\frac{4,07 \times 100}{41,03} = 9,92$
XVI	4,71	3,24	37,66	$\frac{3,24}{42,37} 100 = 7,65$	0,88	$\frac{4,71 \times 100}{42,37} = 11,11$
XVII	4,86	2,69	36,12	$\frac{2,69}{40,98} 100 = 6,56$	0,82	$\frac{4,86 \times 100}{40,98} = 11,86$
XVIII	3,52	1,40	23,59	$\frac{1,40}{27,11} 100 = 5,16$	0,71	$\frac{3,52 \times 100}{27,11} = 12,98$
XIX	5,68	2,17	36,93	$\frac{2,17}{42,61} 100 = 5,09$	0,71	$\frac{5,68 \times 100}{42,61} = 13,33$
XX	4,30	1,61	27,62	$\frac{1,61}{31,92} 100 = 5,04$	0,70	$\frac{4,30 \times 100}{31,92} = 13,47$
XXIV	5,94	1,14	35,71	$\frac{1,14}{41,65} 100 = 2,74$	0,44	$\frac{5,94 \times 100}{41,65} = 14,26$
XXV	4,52	0,63	27,58	$\frac{0,63}{32,10} 100 = 1,96$	0,29	$\frac{4,52 \times 100}{32,10} = 14,08$
XXVI	4,84		28,55	0		
InCl ₃ + H ₂ O	6,43		38,18	0		

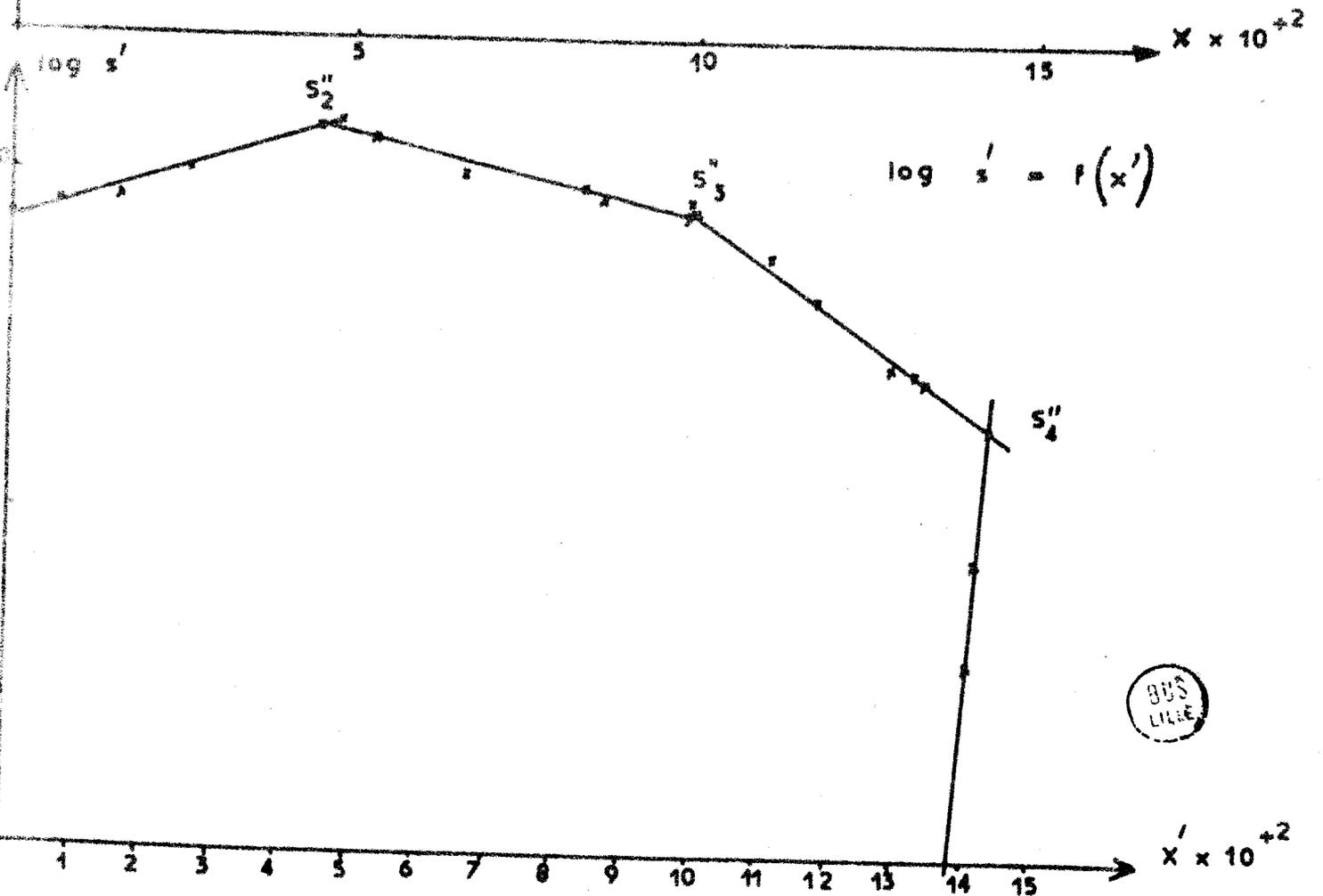


fig 4

$$\log s = f(x)$$



$$\log s' = f(x')$$



BUS
LIGNE

Ceci permet la détermination graphique précise d'un point de double saturation souvent délicate expérimentalement.

Dans notre cas particulier, nous avons considéré le mélange KCl - H₂O (ou InCl₃ - H₂O) comme un "solvant mixte", l'autre sel InCl₃ (ou KCl) représentant alors le soluté.

En appelant "S" la concentration molaire en InCl₃ rapportée à 100 moles de "solvant mixte" KCl - H₂O et "X" la fraction molaire de KCl dans le "solvant pur" (KCl + H₂O), nous avons représenté avec nos résultats expérimentaux (tableau Ib) les variations de $\log s = f(x)$, fig (4).

Sur ce graphique, à chaque domaine du diagramme ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) correspond un segment de droite de pente caractéristique. Il nous suffisait donc de vérifier que les coordonnées des intersections S'₂ et S'₃ correspondaient bien aux compositions expérimentales S₂ et S₃ pour déduire S₄ à partir de S'₄. La correspondance est excellente comme l'indique le tableau Ic.

Compositions en g pour 100 g de solution.	RESULTATS				
	Expérimen- taux	Graphiques	Expérimen- taux	Graphiques	Graphiques
	S ₂	S' ₂	S ₃	S' ₃	S' ₄
InCl ₃	27,85	27,65	48,90	48,95	62,85
KCl	24,25	24,50	14,80	14,75	6,45
H ₂ O	47,90	47,85	36,30	36,30	30,70

- T A B L E A U I c -

Il nous a paru intéressant d'appliquer cette même méthode en permutant les rôles de InCl₃ et KCl c'est à dire en considérant la solubilité "s" de

KCl dans le mélange $\text{InCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ pris comme "solvant mixte". Le graphique $\log S' = f(X')$ figure 4 avec "X'": fraction molaire d' InCl_3 dans le mélange $\text{InCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$, permet les mêmes déductions que précédemment, le tableau Id rend compte des valeurs obtenues.

Composition en g pour 100 g de solution	RESULTATS				
	Expérimen- taux	Graphiques	Expérimen- taux	Graphiques	Graphiques
	S_2	S_2''	S_3	S_3''	S_4''
InCl_3	27,85	28,05	48,90	49,00	63,07
KCl	24,25	23,90	14,80	14,75	6,42
H_2O	47,90	48,05	36,30	36,25	30,51

- T A B L E A U I d -

IV - EXPLOITATION DU DIAGRAMME :

De l'étude de cette isotherme à 21°C , il ressort deux résultats intéressants :

- la solubilité non congruente de $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$;
- l'obtention de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$ non signalé ;

Nous allons examiner plus en détail chacun de ces points :

1° Solubilité non congruente des sels doubles :

Cette non congruence permet d'expliquer les observations de MEYER (4) qui, partant d'un mélange $1 \text{ InCl}_3 + 3 \text{ KCl}$ totalement dissous obtient par évaporation, d'abord la précipitation de KCl seul, puis celle du mélange KCl - K_3InCl_6 hydraté. Ceci explique également les difficultés rencontrées par WALLACE (5) lors de la préparation de K_3InCl_6 hydraté : il utilise la méthode décrite par MEYER et constate que le sel double obtenu est toujours

souillé de KCl. L'examen du diagramme permet également de douter de la méthode préparative décrite par ATKINSON et COLL (11). Ces auteurs partent d'un mélange $2\text{KCl} + 1\text{InCl}_3$, le dissolvent entièrement dans l'eau, puis laissent évaporer lentement la solution, ils affirment ainsi obtenir $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'obtention des deux sels $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à l'état pur nécessite en réalité des processus que seule la connaissance du diagramme permet de décrire. A titre d'exemple, un mélange des sels $\text{InCl}_3 - \text{KCl}$ dans des proportions respectives comprises entre 1/1 et 1/2 après dissolution totale à 21°C conduit, par évaporation à cette température à une première précipitation de $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pur. Le diagramme permet de déterminer les proportions les plus favorables ainsi que le mode opératoire.

2° Existence du monohydrate $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Les seuls hexachloroindates de potassium hydratés signalés dans la littérature sont $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (MEYER en 1869) et $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (par WALLACE en 1911).

Les masses molaires des sels $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 1, 1,5, 2$ valent respectivement 463,1 - 472,1 - 481,1 et sont donc très voisines ce qui rend délicate la détermination de n .

A notre avis, trois arguments militent en faveur du monohydrate :

. Tout d'abord la détermination de n à partir du diagramme même agrandi ne laisse subsister aucune ambiguïté. En effet, la composition du corps de fond relatif au domaine β est déduite de la convergence de tout un faisceau de droites (fig 5). Le domaine β étant suffisamment étendu en concentrations (entre S_2 et S_3), la précision obtenue est très bonne.

. Ensuite, les dosages faits sur des monocristaux ayant des dimensions de l'ordre de $5 \times 4 \times 4$ mm soigneusement essuyés donnent tous des valeurs de n voisines de 1

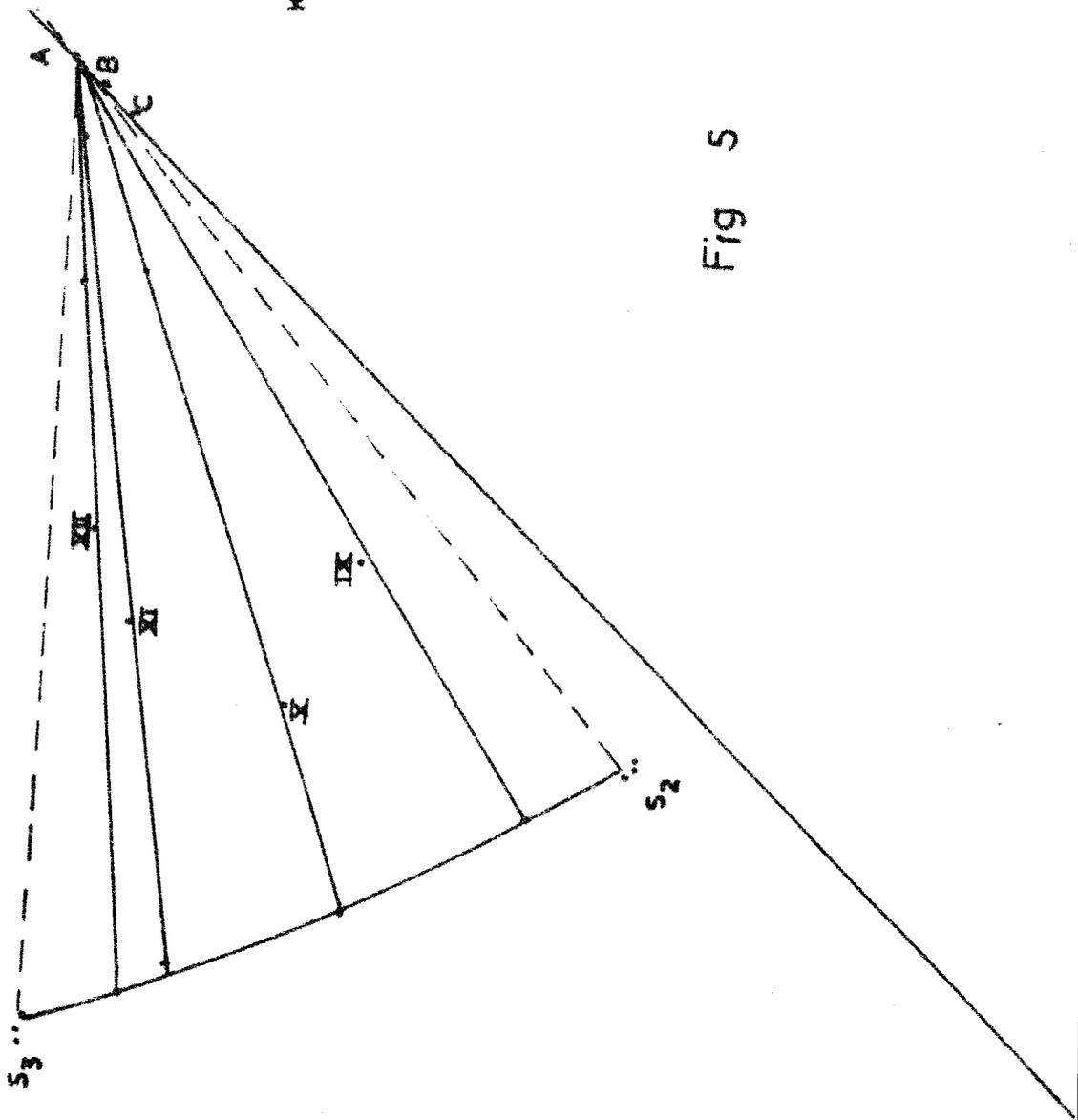


Fig 5

P. E	K	In	Cl	H ₂ O diff.
ramenée à 1 millimole théorique	3,05	0,99	5,94	1,06
	3,06	0,98	5,95	1,13
K ₃ InCl ₆ , H ₂ O (M = 463,1 mg)	2,98	1,00	6,04	0,92

- TABLEAU I e -

. Enfin, la deshydratation du sel qui se fait à partir de 50°C indique une perte de masse correspondant à une mole d'eau par mole de sel.

EN RESUME : les valeurs de n = 1,5 et 2 trouvées par les auteurs précédents nous semblent être dues

soit à des imprécisions analytiques

soit à l'existence de tels sels à des températures inférieures à 21°C ce que nous nous proposons d'élucider ultérieurement.

Nous avons déjà réalisé quelques essais à des températures supérieures à 21°C et constaté par exemple qu'à 45°C les sels doubles existant sont encore les monohydrates K₂InCl₅, H₂O et K₃InCl₆, H₂O.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE L'HEXACHLOROINDATE DE POTASSIUM MONOHYDRATE

I - COMPORTEMENT THERMIQUE :

1° Deshydratation :

La décomposition thermique de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ en régime dynamique de chauffe de $150^\circ/h$ débute vers $50^\circ C$ et se termine vers $150^\circ C$ (fig 6). La perte, légèrement supérieure à 18 mg par millimole, correspond au départ de la molécule d'eau, le léger excès pouvant être attribué à une hydrolyse partielle de K_3InCl_6 . Ceci semble confirmé par l'observation sur la courbe d'A.T.D. d'un second pic endothermique succédant immédiatement au pic de deshydratation.

Des essais de caractérisation de chlorure d'hydrogène dans la phase gaz, par spectroscopie IR n'ont pas abouti en raison des très faibles quantités mises en jeu.

Nous avons déterminé la variation d'enthalpie au cours de cette des-

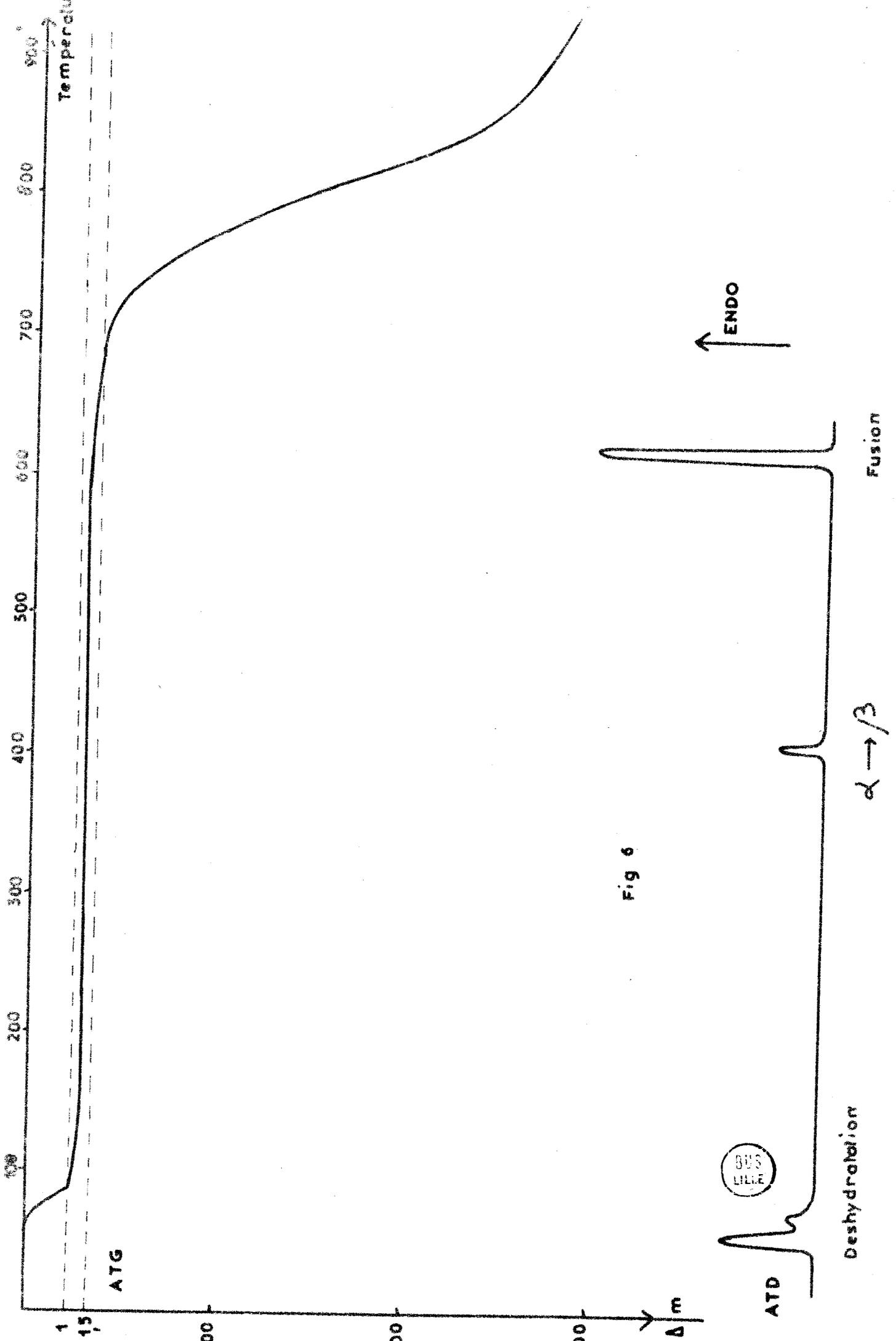


Fig 6

hydratation par A.E.D. Les effets thermiques des deux phénomènes étant superposés nous avons mesuré la variation globale d'enthalpie et trouvé 7 cal/mmole.

La température de début de déshydratation, relativement basse, et la faible variation d'enthalpie liée à cet effet semblent indiquer qu'il s'agit d'eau d'hydratation.

2° Transformation allotropique - :

Le composé obtenu à 150°C correspond à la formulation K_3InCl_6 , aux erreurs d'analyse près (tableau II a) .

Prise d'Essai	K	In	Cl	BP
Ramenée à 1 mmole	2,99	0,99	6,06	446 mg
théorique	3,10	1,00	6,04	451 mg
$K_3InCl_6=445,1mg$				

Le sel possède un cliché de diffraction X caractéristique (tableau II b) . Il est stable thermiquement jusque vers 650°C, aucun accident n'étant décelable sur le thermogramme dans cet intervalle de température. Mais l'A.D.T. et l'A.E.D. mettent en évidence vers 400°C un effet endothermique signalé par FEDOROV (8) dans son étude du binaire $InCl_3-KCl$.

Cet effet, qui est d'ailleurs réversible, correspond à un changement de structure. La variation d'enthalpie associée à cette transition est de 2,18 cal/mmole. L'évolution du diffractogramme X de K_3InCl_6 , en fonction de la température confirme cette transformation (fig 7).

Nous avons reporté dans le tableau II b les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités relatives de ces deux formes cristallines.



Ces résultats sont en totale contradiction avec ceux reportés par ATKINSON et Coll (9) : ces auteurs préparent K_3InCl_6 par fusion directe vers $600^\circ C$ d'un mélange stoechiométrique $1 InCl_3 + 3 KCl$. Ils obtiennent une forme cristalline qu'ils appellent "haute température", et qu'ils caractérisent par son cliché Debye - Scherrer à température ambiante. Celle-ci se transforme d'après eux, en forme "basse température" par exposition aux RX ou par recuit à $385^\circ C$ pendant 10 jours.

Reprenant leur méthode préparative nous avons observé que la phase obtenue avait, à la température ambiante le même cliché de diffraction X que K_3InCl_6 obtenu par déshydratation. Ces deux sels ont par ailleurs un comportement thermique en tout point identique et un recuit prolongé à $385^\circ C$ n'amène aucune modification structurale. ATKINSON et Coll prétendent d'autre part obtenir la forme "basse température" par recristallisation lente d'une solution aqueuse de mélanges appropriés des chlorures " KCl et $InCl_3$ ", ce qui est impossible compte tenu des résultats exposés au chapitre I.

A titre de comparaison, nous avons reporté au tableau II b les valeurs de d et I/I_0 trouvées par ces auteurs pour les 2 formes.

- TABLEAU II b -

Tableau comparatif des Diffractogrammes X de K_3InCl_6

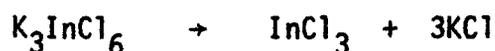
Nos Valeurs				ATKINSON et Coll (9)			
I		II		III		IV	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
5 980	TF	4 124	M	11 94	f	6 079	TF
5 851	M	3 182	F	11 100	f	5 850	M
5 196	M	2 905	TF	5 939	TF	5 251	M
5 049	M	2 697	f	5 578	f	5 071	f
3 750	f	2 519	M	4 547	tf	3 723	f
3 689	f	2 383	f				
3 573	f	2 261	M	3 944	f	3 604	F
2 811	M	2 157	f	3 279	f	2 838	f
2 724	tf	2 031	f	2 876	M	2 744	f
2 660	f	1 958	f	2 787	M	2 674	f
2 600	M	1 846	f	2 700	f	2 634	M
2 391	M	1 813	f	2 273	f	2 579	f
2 139	M	1 788	M			2 425	f
1 886	f	1 643	f			1 803	tf
1 862	f	1 606	f			1 757	tf
1 843	f	1 546	f				
1 824	tf	1 512	M				
1 792	tf						

Nos valeurs : I forme α . II forme β - ATKINSON et Coll : III forme α . IV forme β

3° - Dégénération de K_3InCl_6 :

Vers 610°C on observe sur la courbe A.T.D. un pic endothermique correspondant à la fusion du sel ; celle-ci est suivie immédiatement de la dégradation de K_3InCl_6 , ce qui se manifeste sur le thermogramme par une perte de masse importante et le résidu de décomposition vers 1 000°C est constitué essentiellement de KCl.

Cette décomposition peut s'interpréter par la réaction :



II - CARACTERISATION STRUCTURALE :

1° Recherche du système cristallin. Etude de la symétrie par diffraction des Rayons X :

L'évaporation contrôlée des solutions de composition déterminée à partir du diagramme ternaire nous a permis d'obtenir des monocristaux stables à l'air ; leur étude structurale en a été facilitée.

Les cristaux ont été étudiés selon les méthodes de LAUE , de BRAGG et de WEISSENBERG (voir en annexe) avec un tube à anticathode de cuivre (foyer fin).

La détermination des éléments de symétrie a été faite sur les clichés de LAUE réalisés par transmission. On y reconnaît la symétrie d'un système quadratique ; c'est à dire deux symétries, l'une horizontale, l'autre verticale, ainsi que des symétries diédres. Ces éléments sont conservés intégralement par rotation du cristal de 90° ainsi que par une rotation de 45° (ou de 135) ce qui est significatif de la présence d'un axe d'ordre 4 . Par ailleurs, l'absence d'un axe d'ordre trois montre que le groupe de LAUE du cristal est : $\frac{4}{m} m m$.

L'exploitation du cliché de cristal tournant nous donne le paramètre de la maille suivant la direction cristallographique considérée (C \approx 18 Å) qui est ici l'axe de croissance naturel du cristal. Nous en tirons par ailleurs les paramètres nécessaires à la réalisation des clichés de WEISSENBERG en équi-inclinaison pour les strates d'ordre $n > 0$.

Les clichés mettent en évidence, aussi bien pour la strate 0 que pour les strates supérieures, la symétrie C_{4i} . Comme l'axe de rotation est ici l'axe c, le groupe de point du cristal est $\frac{4}{m} m m (D_{4h})$.

Le mode de réseau peut être trouvé par la reconstruction graphique du réseau réciproque non déformé. La maille du réseau réciproque bidimensionnel apparaît carrée et centrée pour la strate 0. Après superposition des strates 0,1,2 reconstruites , la maille réciproque tridimensionnelle est à faces centrées. Pour les paramètres choisis , le mode de réseau direct est donc I (maille centrée).

L'examen des conditions d'existence des réflexions :

$$\begin{array}{lll}
 h & k & l \\
 h & k & 0 \\
 0 & k & l \\
 h & h & l
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{lll}
 h + k + l & = & 2n \\
 h + k & = & 2n \\
 k + l & = & 2n \\
 l & = & 2n
 \end{array}$$

le confirme et permet la détermination du groupe spatial : $I \frac{4}{m} m m (D_{4h}^{17})$

Les paramètres sont affinés par une méthode de moindres carrés sur toute les réflexions du spectre de poudre mesurées au goniomètre horizontal (tableau II c). Pour déterminer la densité du sel étudié, nous avons utilisé la méthode pycnométrique avec immersion dans le tétrachlorure de carbone et pour vérification dans le butanol. L'inertie de ces liquides vis à vis de l'hydrate étudié a été vérifiée par pesée et par cliché de diffraction X. Les manipulations sont effectuées dans l'enceinte thermostatée utilisée pour les mesures de solubilités. La masse volumique ainsi trouvée est $d = 2,420 \text{ g/cm}^3$ à 21°C .

L'hexachloroindate de potassium monohydraté a donc les caractéristiques cristallographiques suivantes :

- symétrie du système quadratique
- groupe d'espace $I \frac{4}{m} m m (D_{4h}^{17})$
- paramètres $a = 15,690 \pm 0,005 \text{ \AA}$
 $c = 18,100 \pm 0,010 \text{ \AA}$
- volume de la maille $v = 4458 \text{ \AA}^3$
- nombre de molécules par maille $Z = 14$

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{\text{mesurée}} = 2,420 \\ d_{\text{théorique}} = 2,415 \end{array} \right.$$

2° - Etude du cristal de $K_3 \text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par spectroscopie de vibration :

Nous trouvons dans la littérature de nombreux travaux relatifs aux vibrations de l'ion InCl_6^{3-} tant en diffusion Raman qu'en absorption

d observé	d calculé	hk1	I/I.
5,932	5,929	022	TF
5,621	5,631	013	f
5,551	5,549	220	f
4,511	4,524	004	tf
3,915	3,917	040 } 024 }	f
3,503	3,506	240 } 224 }	m
3,266	3,269	242	f
3,074	3,076	150	tf
2,875	2,875	251	m
2,815	2,814	026	F
2,780	2,780	053 ou 343 } 325 }	f
2,769	2,770	244 } 440 }	F
2,689	2,689	350	f
2,652	2,651	442 } 226 }	m
2,585	2,577	532	f
2,550	2,552) 2,549)	611) 017)	m
2,514	2,511	062	f
2,283	2,286	350	f
2,265	2,262) 2,268)	064) 255)	f

- TABLEAU II c -



I.R. (9,13,14, 15, 20). Ceux ci concernent principalement des sels en solution et se contentent d'attribuer les principales bandes des spectres correspondant aux vibrations fondamentales de l'ion InCl_6^{3-} .

L'étude du spectre de diffusion Raman d'un monocristal de $\text{K}_3 \text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ devait nous permettre de vérifier les hypothèses de structure compatibles avec les résultats obtenus par diffraction X.

A - Hypothèse de structure :

Le chlorure mixte étudié cristallise dans le groupe d'espace $I \frac{4}{m} m m (D_{4h}^{17})$ avec 14 motifs par maille. Le problème que nous devons résoudre est le suivant : l'ion isolé InCl_6^{3-} possédant la symétrie O_h , il nous faut positionner 14 atomes d'indium dans des sites octaédriques, ceci dans un arrangement compatible avec les dimensions de la maille.

Les données cristallographiques obtenues précédemment nous montrent que les conditions d'existence des réflexions sont limitées aux conditions générales ; en conséquence, les sites faisant intervenir des conditions particulières ne sont pas occupés ; nous pouvons par ailleurs écarter ceux dont la multiplicité est supérieure à 14 ; les seuls sites possibles sont alors :

. 8 j mm	$x, \frac{1}{2}, 0;$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, x, 0;$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, 0.$
. 8 i mm	$x, 0, 0;$	$\bar{x}, 0, 0;$	$0, x, 0;$	$0, \bar{x}, 0$
. 8 h mm	$x, x, 0;$	$\bar{x}, \bar{x}, 0;$	$x, \bar{x}, 0;$	$\bar{x}, x, 0.$
. 4 e 4 mm	$0, 0, z;$	$0, 0, \bar{z}.$		
. 2 b $\frac{4}{m}$ mm	$0, 0, \frac{1}{2}.$			
. 2 a $\frac{4}{m}$ mm	$0, 0, 0.$			

Nous pouvons combiner l'occupation des sites de multiplicité 2,4 et 8.

pour obtenir la multiplicité 14.

Les sites 2a et 2b par définition ne peuvent être pris qu'une seule fois par combinaison, le second se déduit du premier par une translation $(00\frac{1}{2})$ suivant l'axe c.

Les combinaisons à envisager sont les suivantes :

$$\begin{array}{llllll}
 \text{I} & \left\{ \begin{array}{l} 8j \\ 4e \\ 2a \end{array} \right. & \text{II} & \left\{ \begin{array}{l} 8j \\ 4e \\ 2b \end{array} \right. & \text{III} & \left\{ \begin{array}{l} 8i \\ 4e \\ 2a \end{array} \right. & \text{IV} & \left\{ \begin{array}{l} 8i \\ 4e \\ 2b \end{array} \right. & \text{V} & \left\{ \begin{array}{l} 8h \\ 4e \\ 2a \end{array} \right. & \text{VI} & \left\{ \begin{array}{l} 8h \\ 4e \\ 2b \end{array} \right. \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \text{VII} & \left\{ \begin{array}{l} 3 \times 4e \\ 2a \end{array} \right. & & & & & & & & & \text{VIII} & \left\{ \begin{array}{l} 3 \times 4e \\ 2b \end{array} \right.
 \end{array}$$

La liaison In - Cl est évaluée à 2,60 Å (7) les dimensions des atomes d'In et de Cl à 2,88 Å et 1,98 Å ; pour les paramètres retenus, les combinaisons II et III sont incompatibles avec les dimensions de la maille ; pour la même raison le site 4e ne peut être utilisé qu'une seule fois, ce qui élimine VII et VIII . Nous représentons à la figure 8 les projections dans les plans (001) et (002) des différents cas possibles ; il apparaît que les combinaisons des sites $\left\{ \begin{array}{l} 2a \\ 8j \end{array} \right.$ et $\left\{ \begin{array}{l} 2b \\ 8i \end{array} \right.$ sont identiques à une translation $(00\frac{1}{2})$ de l'origine du réseau près, de même que les combinaisons $\left\{ \begin{array}{l} 2a \\ 8h \end{array} \right.$ et $\left\{ \begin{array}{l} 2b \\ 8h \end{array} \right.$.

En conséquence, nous pouvons formuler, pour la structure de $K_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ deux hypothèses où les 14 indium représentant l'atome central de l'ion octaédrique InCl_6^{3-} occupent respectivement les sites :

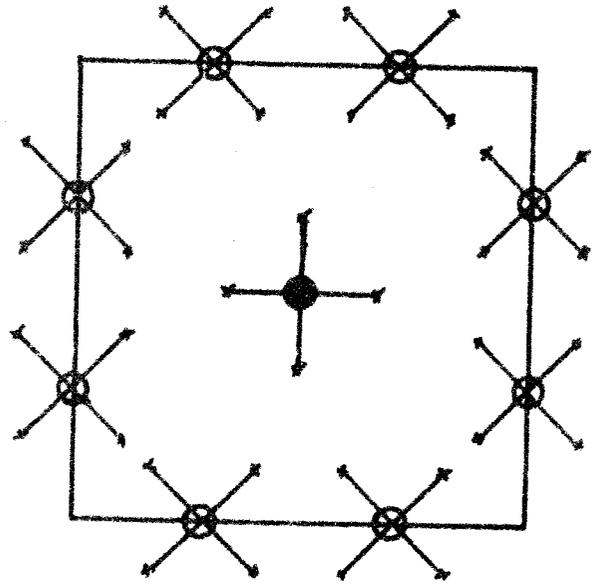
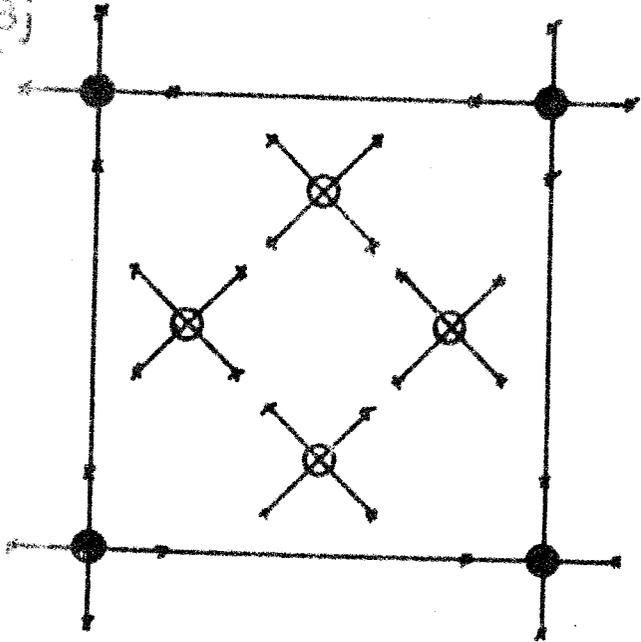
$$\left. \begin{array}{ll}
 2 a & (D_{4h}) \\
 4 e & (C_{4v}) \\
 8 j & (C_{2v})
 \end{array} \right\} \text{Structure de type a}$$

fig 8

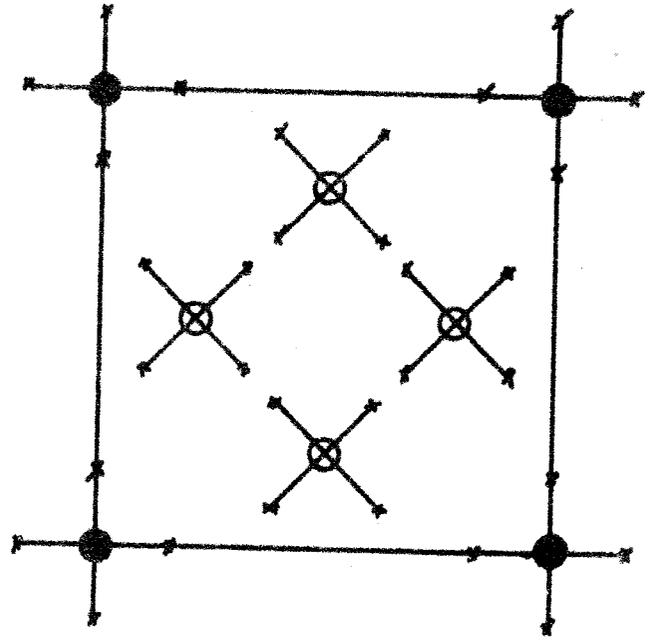
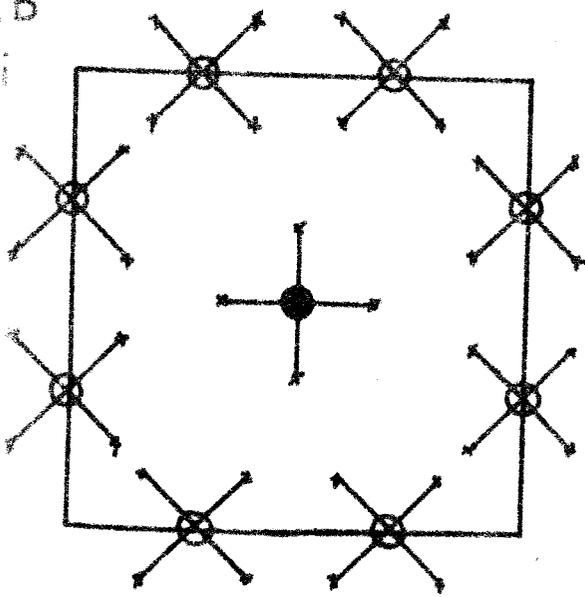
[001]

[002]

$\left\{ \begin{matrix} 2a \\ 3j \end{matrix} \right.$



$\left\{ \begin{matrix} 2b \\ 3i \end{matrix} \right.$



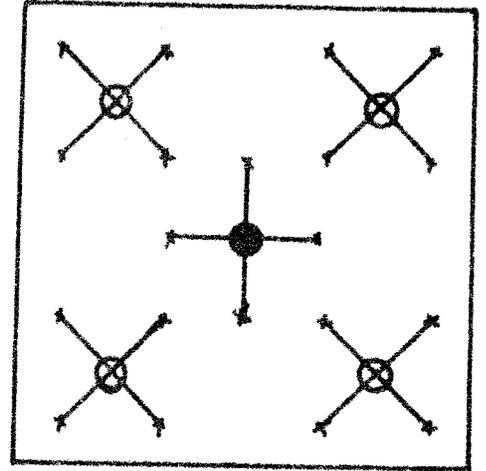
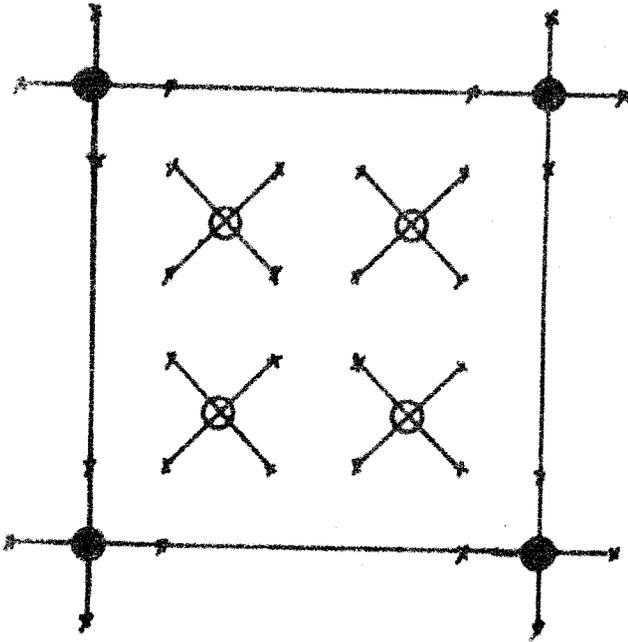
Structure de type a



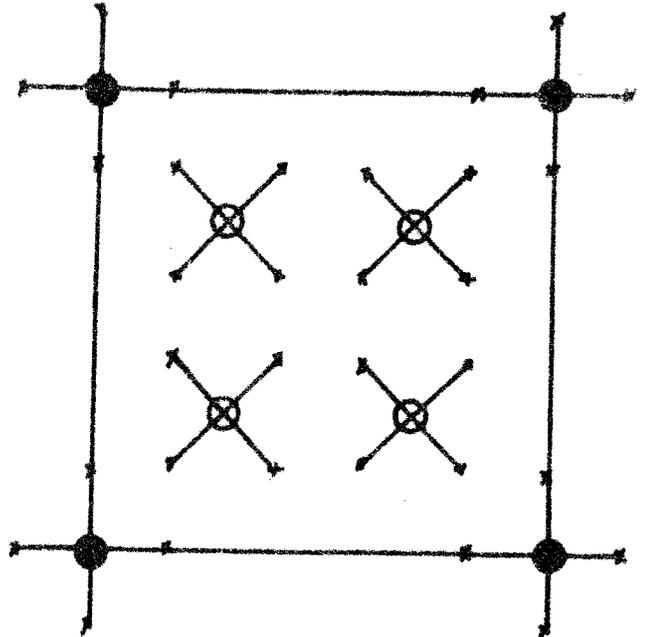
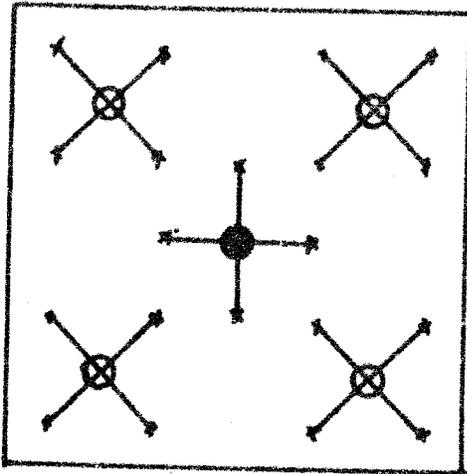
[001]

[002]

$\sqrt{\begin{matrix} 2a \\ 8h \end{matrix}}$



$\sqrt{\begin{matrix} 2b \\ 8h \end{matrix}}$



Structure de type b



2 a	(D _{4h})	} Structure de type b.
4 e	(C _{4v})	
8 h	(C _{2v})	

Nous remarquons que la symétrie de site est identique dans ces deux types de structure et qu'en conséquence, les méthodes spectroscopiques ne permettront pas de choisir l'une plutôt que l'autre, mais de confirmer leur vraisemblance.

B - Spectre Raman de K₃ InCl₆ H₂O :

α - Etude des modes internes de InCl₆³⁻ :

L'ion isolé InCl₆³⁻ possède la symétrie Oh dont la représentation irréductible s'écrit :

$$\Gamma_V = A_{1g} (R) + E_g (R) + 2F_{1u} (Ir) + F_{2g} (R) + F_{2u} (\text{inactive})$$

a - Spectre Raman du sel en solution :

Nous observons en solution aqueuse les trois modes attendus en diffusion Raman : une raie polarisée intense à 291 cm⁻¹ (A_{1g}) et deux raies dépolarisées larges, respectivement ν₂ à 150 cm⁻¹ (espèce E_g) et ν₅ d'espèce F_{2g} à 129 cm⁻¹.

En absorption infra rouge, les deux modes attendus d'espèces F_{1u} sont signalés dans la littérature (14,15) respectivement ν₃ vers 250 cm⁻¹ et ν₄ vers 160 cm⁻¹.

b - Etude théorique des modes de vibration à l'état solide :

Les deux hypothèses de structure envisagées nous condui-

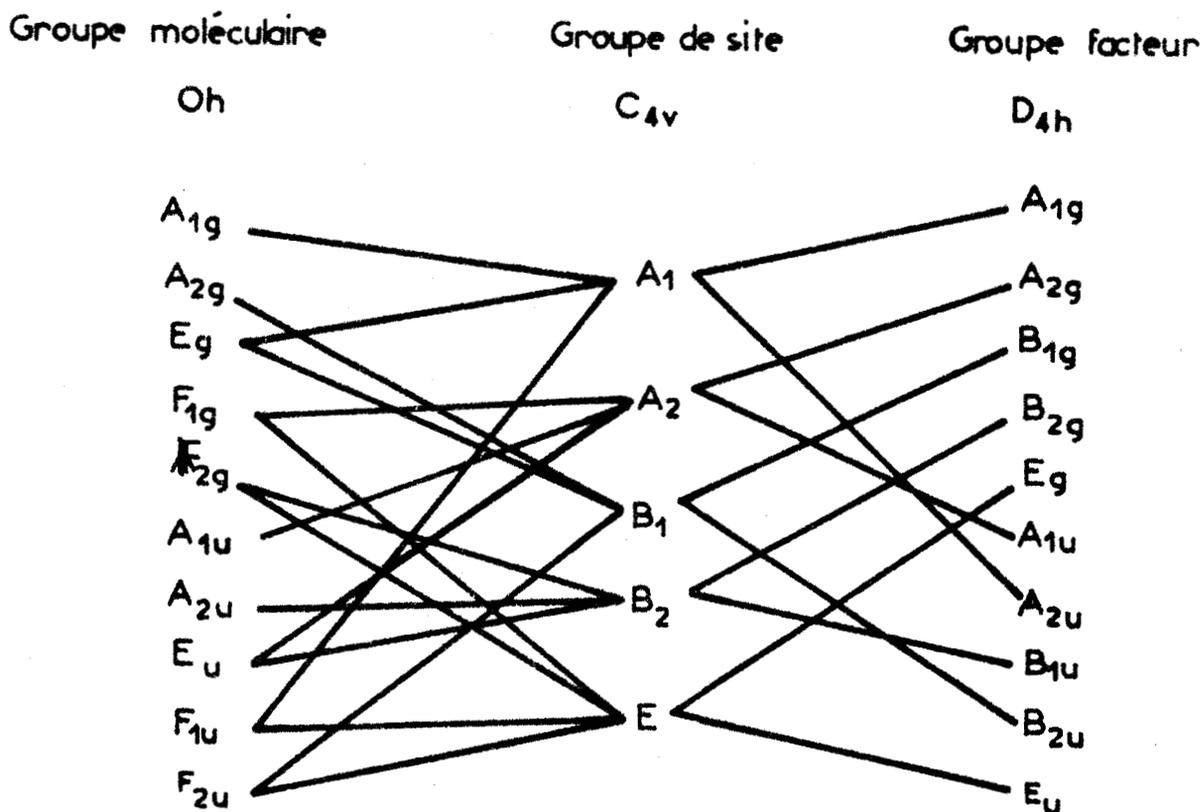
sent à dénombrer successivement suivant la méthode d'HALFORD, les modes attendus en fonction de la symétrie des sites occupés par l'atome central de l'ion InCl_6^{3-} :

- Sites de symétrie (D_{4h}) (2a ou 2b)

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur
O_h	D_{4h}	D_{4h}
A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}
A_{2g}	A_{2g}	A_{2g}
E_g	B_{1g}	B_{1g}
F_{1g}	B_{2g}	B_{2g}
F_{2g}	E_g	E_g
A_{1u}	A_{1u}	A_{1u}
A_{2u}	A_{2u}	A_{2u}
E_u	B_{1u}	B_{1u}
F_{1u}	B_{2u}	B_{2u}
F_{2u}	E_u	E_u

Les trois vibrations fondamentales donnent par effet de site cinq modes actifs en Raman : la ν_1 d'espèce A_{1g} reste inchangée, la ν_2 d'espèce E_g éclate en A_{1g} et B_{1g} tandis que la ν_5 d'espèce F_{2g} se divise en B_{2g} et E_g .

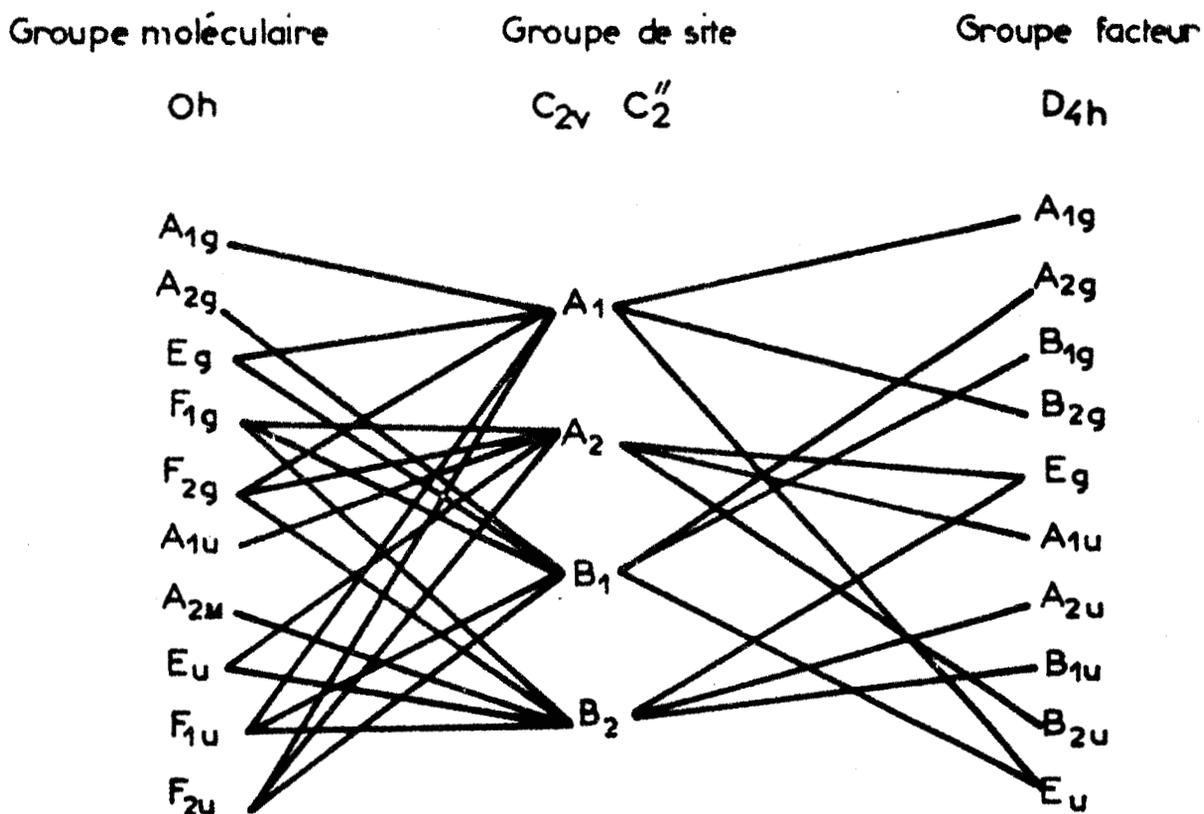
- Sites de symétrie C_{4v} (4e)



L'effet de site et le couplage intermoléculaire entraînent 11 modes visibles en diffusion Raman : la ν_1 d'espèce A_{1g} reste inchangée, la ν_2 E_g éclate en A_{1g} et B_{1g} et la ν_5 F_{2g} en B_{2g} et E_g .

Par ailleurs, les vibrations ν_3 , ν_4 et ν_6 sont rendues actives : ν_3 et ν_4 chacune en deux espèces A_{1g} et E_g , alors que ν_6 l'est en deux espèces B_{1g} et E_g .

- Sites de symétrie C_{2v} ($8h$). Pour des raisons de symétrie dans le cristal, seules les corrélations gardant l'axe C_2'' inchangé sont possibles (34)



Nous en déduisons que 21 modes sont attendus en diffusion Raman. En effet, la vibration ν_1 éclate en espèces A_{1g} et B_{2g} , la ν_2 en espèces A_{1g} et B_{1g} et B_{2g} , la ν_5 en espèces A_{1g} , B_{2g} et $2E_g$.

Les vibrations ν_3 , ν_4 et ν_6 sont rendues visibles et donnent chacune le même éclatement en quatre composantes : A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , et E_g .

c - Partie expérimentale :

Le spectromètre utilisé comporte un monochromateur triple "coderg" de 600 mm de focale équipé de réseau de 1800 traits/mm. Nous avons utilisé un laser à gaz krypton "C.R.L" de 300 mw de puissance dans la raie 647,1 nm, et un laser argon Spectra Physics de 400 mw dans la radiation 514,5 nm.

L'échantillon est un monocristal de dimensions 2 x 2 x 3 mm ; placé sur une tête goniométrique, il est orienté par clichés de LAUE. Sur le faisceau incident une lame demi-onde permet de tourner le plan de polarisation , et sur le faisceau diffusé devant la fente d'entrée du monochromateur nous utilisons un jeu de deux films polaroid commutables et dont les plans de polarisation sont perpendiculaires entre eux, suivi d'une lame quart d'onde pour éclairer le système dispersif en lumière circulaire. L'état de polarisation ainsi défini permet d'attribuer à chaque raie un mode de vibration (fig 9, tableau II d).

La vibration ν_1 éclate en deux composantes de même polarisation à 277 cm^{-1} et 290 cm^{-1} , d'espèce A_{1g} qui correspond à la composante α_{zz} du tenseur de polarisabilité (35).

Cet éclatement qui atteint 13 cm^{-1} à 293 K, non prévisible par effet du champ cristallin peut s'expliquer en admettant pour les atomes d'indium placés dans les sites D_{4h} , C_{4v} et C_{2v} des interactions différentes. Comme les intensités des deux raies sont dans les rapports 6/8 la vibration à 277 cm^{-1} est attribuable aux six atomes d'indium occupant les sites D_{4h} (2) et C_{4v} (4) et celle à 290 cm^{-1} aux 8 In dans les sites C_{2v} .

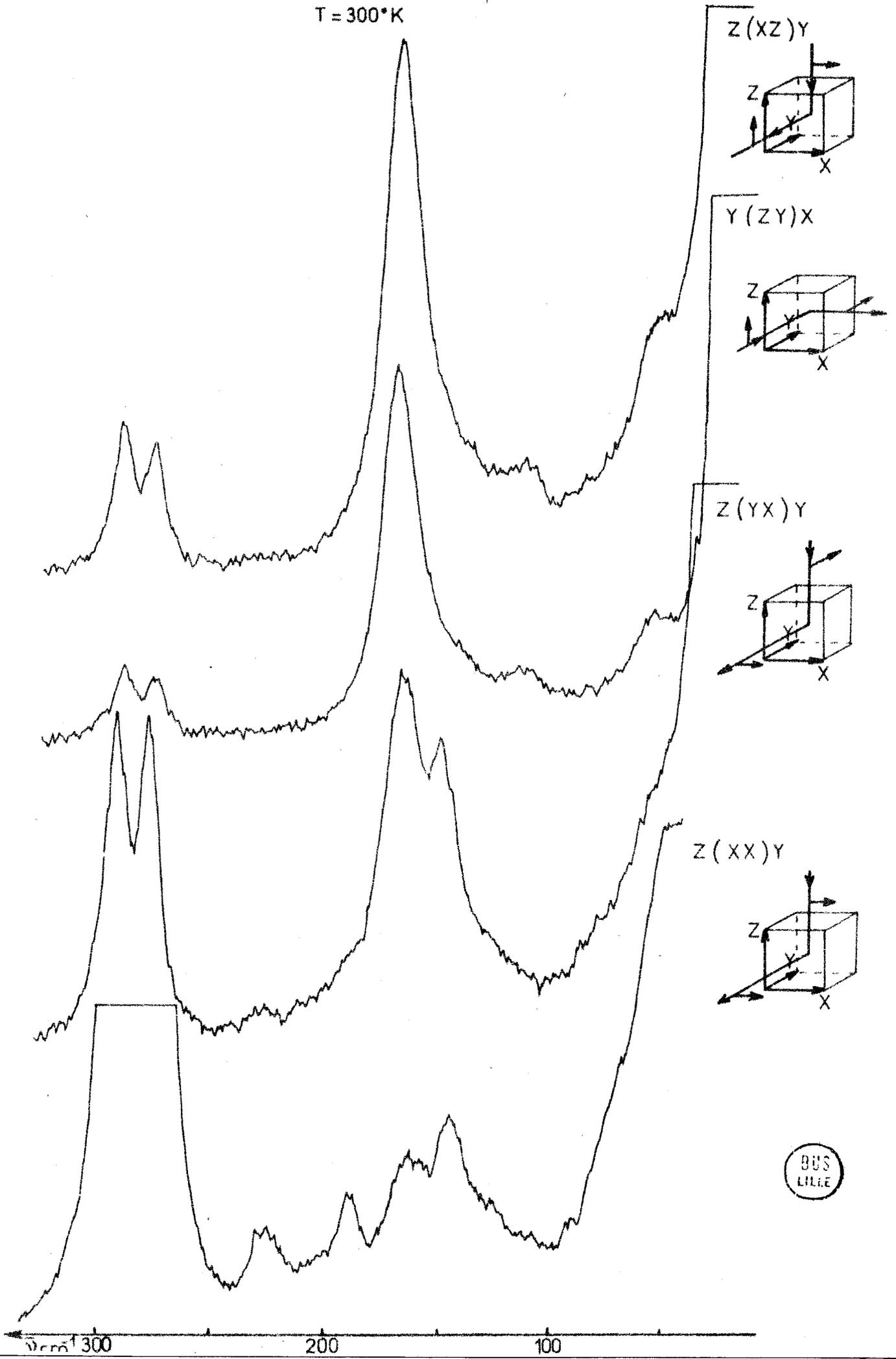
Ceci est confirmé par l'absence d'éclatement de la ν_1 sur les spectres obtenus à 293 K à partir d'échantillons polycristallins.

La bande à 150 cm^{-1} est attribuable à la vibration ν_2 l'étude de la polarisation nous permet de distinguer 3 composantes :

. espèce A_{1g}	:	149 cm^{-1}
. espèce B_{1g}	:	145 cm^{-1}
. espèce B_{2g}	:	148 cm^{-1}

Fig.9 Spectre Raman d'un monocristal
de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$

$T = 300^\circ K$



BUS
LILLE

T A B L E A U II d

SPECTRE RAMAN DE $K_3 In Cl_6 \cdot H_2O$ à 253°K

ATTRIBUTION DES MODES INTERNES

Attribution	Eclatement par effets de sites et couplage intermoléculaires			Fréquences en cm^{-1}	I/I ₀
	D _{4h}	C _{4v}	C _{2v} (C ₂)		
ν_1	A _{1g}	A _{1g}	A _{1g} B _{2g}	290 - 277	TF
ν_2	A _{1g} B _{1g}	A _{1g} B _{1g}	A _{1g} B _{1g} B _{2g}	149 145 148	F
ν_3		A _{1g}	A _{1g} B _{1g} B _{2g} E _g	230 229 225 233	m
ν_4		A _{1g}	A _{1g} B _{1g} B _{2g} E _g	160 165 164 168	m
ν_5	A _{1g} B _{2g} E _g	B _{2g} E _g	A _{1g} B _{2g} 2E _g	126 130 135	f
ν_6		B _{2g} E _g	A _{1g} B _{1g} B _{2g} E _g	106 112 - 118	f



La vibration ν_3 inactive en solution est localisée vers 230 cm^{-1} , les mesures du taux de dépolarisation autorisent l'attribution suivante :

- . espèce A_{1g} : 230 cm^{-1}
- . espèce B_{1g} : 229 cm^{-1}
- . espèce B_{2g} : 225 cm^{-1}
- . espèce E_g : 233 cm^{-1}

De même la ν_4 est identifiée à

- . espèce A_{1g} : 160 cm^{-1}
- . espèce B_{1g} : 165 cm^{-1}
- . espèce B_{2g} : 164 cm^{-1}
- . espèce E_g : 168 cm^{-1}

Trois raies d'espèce A_{1g} à 126 cm^{-1} , B_{2g} à 130 cm^{-1} et E_g à 135 cm^{-1} résultent de l'éclatement de la fondamentale ν_5 alors que l'on n'observe pour la vibration ν_6 que les deux raies d'espèces E_g à 112 et 118 cm^{-1} .

B - Etude des modes externes :

Le grand nombre de sites occupés par les différents atomes des 14 molécules dans la maille rend impossible l'interprétation du spectre de très basses fréquences. Le tableau général rend compte des modes attendus.

	Interne	Rotation	Trans- lation	Acousti- que	Total	Activité
A _{1g}	24	0	12		36	R
A _{2g}	8	6	10		24	
B _{1g}	14	2	10		26	R
B _{2g}	16	0	10		26	R
E _g	20	8	18		46	R
A _{1u}	4	4	6		14	
A _{2u}	18	2	15	1	36	IR
B _{1u}	8	2	8		18	
B _{2u}	10	2	8		20	
E _u	34	4	25	1	64	IR

- TABLEAU II e -

Les modes externes actifs en diffusion Raman sont au nombre de 60. Il est difficile dans ces conditions de les observer tous avec une résolution suffisante dans le domaine spectral des très basses fréquences et de les attribuer.

C - Spectres d'absorption Infra rouge :

Les enregistrements sont réalisés d'une part sur un spectromètre Perkin-Elmer 457, dans le domaine spectral 4000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} et d'autre part avec un interféromètre "FS 2000 Coderg" pour les fréquences inférieures à 450 cm^{-1} . Nous relevons sur le spectre de $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ les bandes d'absorption qui correspondent aux deux groupements fonctionnels InCl_6^{3-} et H_2O .

α - dans le cristal, l'eau peut être soit d'hydratation soit de complexation. Ces deux types se différencient en spectroscopie IR par leur bandes caractéristiques qui ont été comparées par NAKAMOTO (36).

Le spectre d'absorption de l'eau d'hydratation présente des bandes entre 3550 et 3200 cm^{-1} attribuables aux vibrations de valence symétriques et antisymétriques ; entre 1630 et 1600 cm^{-1} à la vibration de déformation dans le plan et entre 600 et 300 cm^{-1} à des modes de libration de la molécule isolée.

En ce qui concerne ces modes de libration pour l'eau de complexation les mouvements amplifiés par la liaison métal oxygène sont localisés à des fréquences plus élevées.

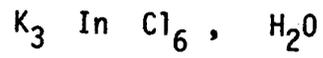
Les spectres obtenus se composent d'une bande large comprise entre 3300 et 3580 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence (ν_s et ν_{as}) de la liaison O - H, d'une raie intense fine à 1607 cm^{-1} représentant la vibration de déformation ν_δ et de deux bandes d'intensité très faible à 560 cm^{-1} et 310 cm^{-1} attribuables aux modes de libration de la molécule d'eau. Ces résultats nous autorisent à identifier le groupement H_2O de notre composé à de l'eau d'hydratation. Ceci est confirmé par le schéma de dégradation thermique qui montre le départ d'une molécule d'eau dès 50°C (chapitre II 1°).

β - nous retrouvons dans la région des basses fréquences, les bandes d'absorption correspondant aux vibrations fondamentales de InCl_6^{3-} attribuées par spectroscopie Raman. L'hypothèse de structure formulée précédemment permet par la lecture des tables de corrélation de proposer une attribution des bandes relevées sur les spectres (tableau II f).

En conclusion, l'hypothèse de structure cristalline est confirmée par l'excellent accord entre le dénombrement théorique des modes de vibration dus aux effets de site et aux couplages intermoléculaires, et les résultats expérimentaux obtenus à partir

T A B L E A U I I f

INFRA ROUGE de



Fréquences (cm^{-1})	I/I ₀	Attribution proposée	
3 580 3 300	très large F	ν_s ν_{as}	H_2O
1 607	F	ν_δ	H_2O
560 310	f f	} libration H_2O	
274	large F	ν_1	InCl_6^{3-}
240 255	m	ν_3	InCl_6^{3-}
195 160 145	très large m	ν_4 ν_2	InCl_6^{3-} InCl_6^{3-}
130	mf	ν_5	InCl_6^{3-}
108 97		ν_6	InCl_6^{3-}



des spectres Raman du monocristal, du sel à l'état fondu et en solution aqueuse, ainsi que par l'étude I.R. sur échantillon polycristallin. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de HOARD et GOLDSTEIN (37) concernant l'étude structurale radiocristallographique de $K_3 Tl Cl_6 \cdot 2H_2O$ et $Rb_3 Tl Br_6 \cdot 8/7 H_2O$. D'après les auteurs, ces composés sont quadratiques. Ils ont pour groupe d'espace $I \frac{4}{m} m m$ avec $Z = 14$. Mais les atomes de Tl occupent les sites particuliers 2a, 4c et 8f.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATION DU PENTACHLOROINDATE DE POTASSIUM MONOHYDRATE

I - OBTENTION ET COMPORTEMENT THERMIQUE

1° - *Obtention :*

Le pentachloroindate de potassium monohydraté étant un composé à solubilité non congruente il est obtenu à partir de mélanges $KCl + InCl_3$ contenant entre 9,20 et 24 pour cent en masse de chlorure de potassium, que l'on dissout dans l'eau. Par évaporation isotherme, la solution dépose des cristaux translucides que l'on sépare suivant la technique décrite au chapitre I. Ces cristaux doivent être manipulés avec précaution car ils deviennent rapidement déliquescents à l'air libre.

2° - *Comportement thermique :*

En régime dynamique de chauffe de $150^\circ/h$ sous courant d'azote sec, $K_2 In Cl_5 \cdot H_2O$ se décompose entre $190^\circ C$ et $230^\circ C$ (fig 10) .

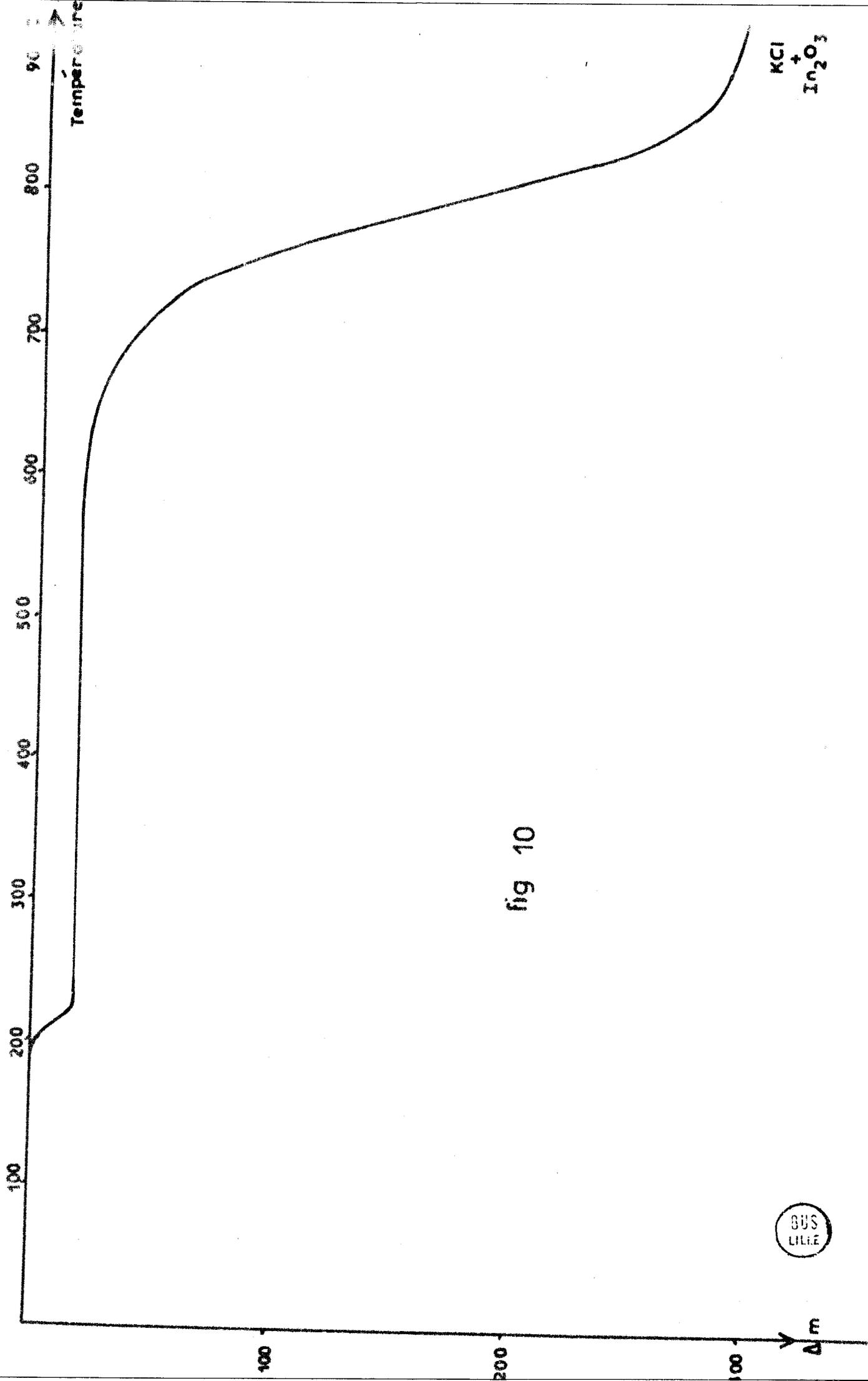


fig 10

BUS
LILLE

La perte de masse observée est de 18 mg environ par millimole de sel et correspond donc au départ de la molécule d'eau.

Cette déshydratation se traduit sur le diagramme d'A.E.D. par une variation d'enthalpie $\Delta H = + 19,30$ cal/m mole observable vers 200°C. Soumis à l'analyse, le résidu obtenu après deshydratation donne des rapports K/In/Cl voisins de 2/1/5 (tableau III a).

Prise d'essai	K	In	Cl
ramenée à 1 millimole théorique de $K_2 InCl_5$ M = 370,5 mg	2,05	1,00	5,04
	1,97	0,95	4,98

- TABLEAU III a -

$K_2 In Cl_5$ possède un cliché de diffraction X original et les valeurs de d et I/I_o sont reportées au tableau III b.

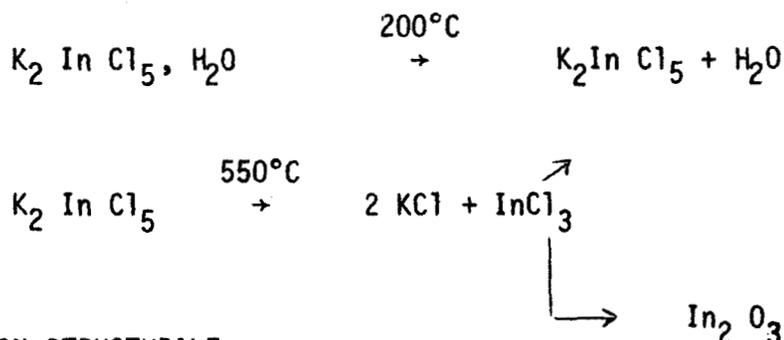
d	I/I _o	d	I/I _o
6 020	f	2 506	f
5 694	f	2 440	f
4 036	f	2 060	f
3 666	f	2 017	f
3 572	f	1 920	f
2 976	m	1 860	TF
2 828	f	1 825	m
2 696	f	1 785	f
2 554	m	1 627	m

- TABLEAU III b -

Le composé laissé à l'humidité atmosphérique, se réhydrate progressivement et l'on retrouve alors le cliché de diffraction X caractéristique du monohydrate.

$K_2 In Cl_5$ est thermiquement stable jusque environ $600^\circ C$. A partir de cette température, il se dégrade assez rapidement jusqu'à $850^\circ C$ puis progressivement au delà. Le cliché X du résidu de thermolyse arrêtée vers $800^\circ C$ montre les raies de l'oxyde In_2O_3 et de KCl alors qu'en l'arrêtant à $1000^\circ C$ on ne retrouve que In_2O_3 . Cet oxyde ne représente qu'une faible partie de l'indium présent initialement et est dû à l'oxydation partielle du trichlorure libéré (traces d'oxygène dans la balance). Ceci est également caractéristique des décompositions des chloroaluminates et chlorogallates.

Le schéma de décomposition peut donc s'écrire :



II - CARACTERISATION STRUCTURALE :

Des halogénures mixtes hydratés du type $M_2^I (M^{III} X_5 H_2O)$ sont connus depuis le début du siècle (5) pour $M^I = Rb, Cs, NH_4$ et $M^{III} = In, Tl, Fe$.

Cette série de composés est isotype de $(NH_4)_2 (Fe Cl_5, H_2O)$ dont la structure a été déterminée par LINQUIST en 1946 (38). Ses caractéristiques cristallographiques sont les suivantes : système orthorhombique, groupe d'espace $P n m a (D_{2h}^{16})$ avec 4 molécules par maille.

Quelques sels d'indium ont été étudiés par diffraction des RX, notamment $(NH_4)_2 (In Cl_5 H_2O)$ et plus récemment par spectroscopie moléculaire (21-22).

1° - Nous avons vérifié par une étude radiocristallographique sur monocristal l'appartenance de $K_2 [InCl_5, H_2O]$ à ce type de structure, déjà signalée par ATKINSON à partir de clichés de poudre. Les méthodes classiques d'investigation nous montrent que le groupe de LAUE de ce composé est $\frac{2}{m}$, que le groupe ponctuel des différentes strates est C_2 , et que pour la symétrie orthorhombique, le mode de réseau est primitif. Enfin, l'examen des conditions de réflexion conduit bien à la sélection du groupe d'espace $P. n m a$.

Les paramètres affinés par moindres carrés sont en bon accord avec les valeurs données par ATKINSON (9).

Nous reportons au tableau III c l'indexation de la totalité des réflexions observées.

nos valeurs			ATKINSON	
d_{obs}	h k l	I/I _o	d_{obs}	h k l
5 712	2 1 0	TF	5 715	2 1 0
5 006	(0 2 0 2 1 0	f	(5 006 5 006	(0 2 0 2 0 1
3 477	1 0 2	M		
3 015	2 3 0	f	3 007	2 3 0
2 976	1 3 1	M	2 990	
2 825	3 0 2	F	2 848	3 0 2
2 470	1 4 0	F	2 493	4 0 2
2 279	4 3 1	tf		
2 249	(4 2 2 2 4 1	f		
2 204	(6 0 1 5 0 2 3 4 0	f		
2 130	3 0 3	f		
2 065	2 2 3	f		
2 000	4 3 2	f		
1 929	(1 3 3 0 5 1	f		
1 898	6 3 0	f		
1 855	2 5 1	f		
1 819	(6 2 2 5 0 3	f		

La densité de $K_2 [In Cl_5 H_2O]$ est mesurée par la méthode pycnométrique avec immersion dans CCl_4 , elle est de $d = 2,53$. Les caractéristiques cristallographiques du pentachloro indate de potassium monohydraté sont donc :

- groupe d'espace $P n m a$ (D_{2h}^{16})
- système orthorhombique $\left\{ \begin{array}{l} a = 13,86 \pm 0,01 \\ b = 10,04 \pm 0,01 \\ c = 7,19 \pm 0,01 \end{array} \right.$
- $Z = 4$ $\left\{ \begin{array}{l} d_{exp} = 2,53 \\ d_{théor} = 2,57 \end{array} \right.$

- structure de type $(NH_4)_2 [Fe Cl_5 H_2O]$: occupation des sites.

4 In^{3+}	en	4 c	x_1	y_1	z_3
4 Cl_I^-	en	4 c	0	y_1	z_1
4 Cl_{II}^-	en	4 c	x_3	y_1	z_2
4 Cl_{III}^-	en	4 c	x_2	y_1	z_7
8 Cl_{IV}^-	en	8 d	x_1	0	z_4
4 O	en	4 c	0	y_1	z_6
8 K^+	en	8 d	x_4	0	z_5

2 - Caractérisation par spectroscopie Raman et I.R.

Les travaux de D.M. Adams et D.C. NEWTON (22) portant sur l'étude de monocristaux du type $M_2^I [M^{III} Cl_5 H_2O]$ ($M^{III} = In$ ou Fe et $M^I = Cs, NH_4, Rb$) par spectroscopie Raman sont les seuls travaux spectroscopiques approfondis sur cette famille structurale. Mais comme certains points que nous examinerons en détail par la suite, apparaissaient obscurs, une nouvelle étude sur monocristal nous a semblé nécessaire.

A - Prévisions Théoriques :

α - Etude de l'ion isolé :

Nous pouvons considérer que l'ion $[\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ résulte de la substitution d'un chlore de InCl_6^{3-} par le groupement H_2O considéré ponctuel. On peut décrire les vibrations fondamentales de cet ion, qui possède la symétrie C_{4v} , par la représentation totalement réduite :

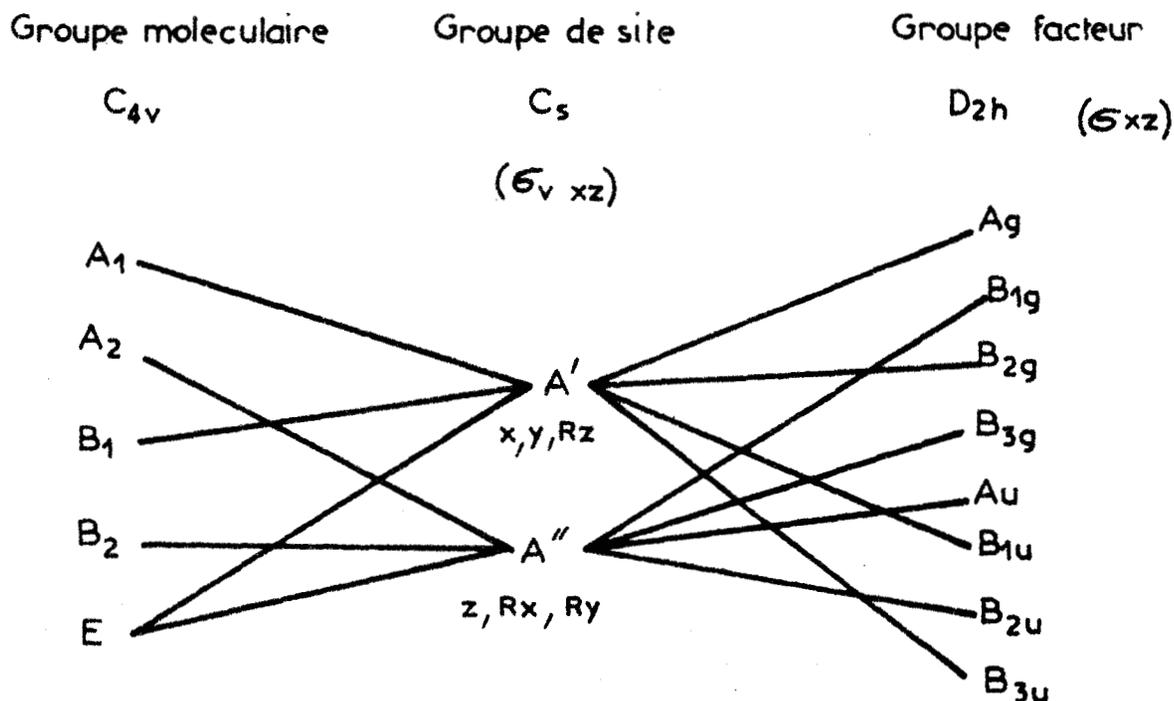
$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1(\text{R, Ir}) + 2B_1(\text{R}) + B_2(\text{R}) + 4E(\text{R, Ir})$$

soit 11 raies toutes actives en diffusion Raman dont 4 polarisées, et 8 en absorption Ir.

β - Etude du monocristal :

Les 4 atomes d'indium, les 12 atomes de Cl ainsi que les 4 groupements H_2O sont disposés dans des sites de symétrie C_s , les huit autres chlores et les 8 cations K^+ occupent des sites C_1 .

En considérant que la symétrie de l'ion $[\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ à l'état libre est conservée dans le cristal, nous pouvons établir le diagramme de corrélation entre le groupe moléculaire, le groupe de site, et le groupe facteur. Pour tenir compte des éléments de symétrie du cristal, nous prenons comme élément commun au site C_s et à la molécule isolée, le plan $\sigma_v(xz)$ et pour le site C_s et le groupe facteur D_{2h} , le plan $\sigma(xz)$.

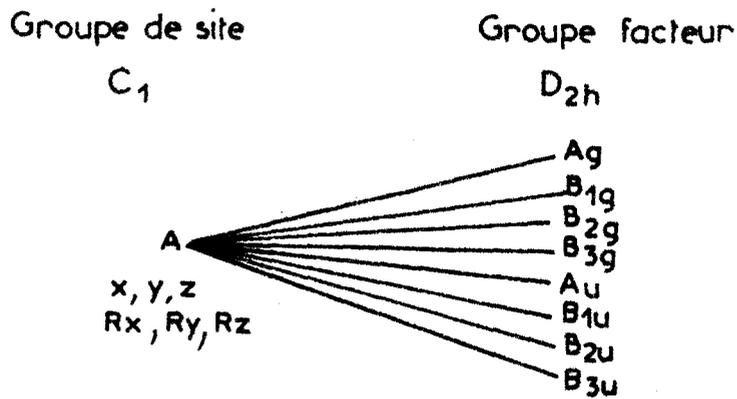


La lecture du diagramme permet de prévoir pour les modes de vibration internes :

$$10 A_g(R) + 5B_{1g}(R) + 10B_{2g}(R) + 5B_{3g}(R) + 5A_{1u}(\text{inac}) + 10B_{1u}(\text{Ir}) \\ + 5B_{2u}(\text{Ir}) + 10B_{3u}(\text{Ir})$$

soit 30 modes actifs en Raman et 25 en Ir.

Pour les ions K^+ placés dans les sites C_1 , la table de corrélation correspondant aux modes de translation est la suivante :



Le tableau III d récapitule les modes externes attendus à la fois pour les anions $[InCl_5, H_2O]^{--}$ et les cations K^+ .

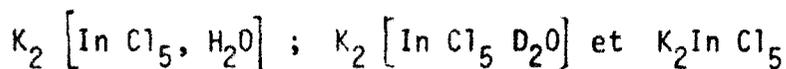
D_{2h}	Translation	Rotation	Activité
A_{1g}	5	1	R
B_{1g}	4	2	R
B_{2g}	5	1	R
B_{3g}	4	2	R
A_{1u}	4	2	Inactive
B_{1u}	4	1	Ir
B_{2u}	3	2	Ir
B_{3u}	4	1	Ir

- T A B L E A U III d -

La table de corrélation relative à $[\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ montre qu'en diffusion Raman, chacun des six premiers modes de l'ion se scinde par couplage intermoléculaire en deux modes d'espèces A_g et B_{2g} ; la vibration ν_7 éclate en deux composantes d'espèce B_{1g} et B_{3g} , et les quatre derniers modes, d'espèce E dans l'ion isolé doivent donner les quatre modes actifs en Raman.

Il paraît donc à priori extrêmement difficile de se baser sur les seules mesures du taux de dépolarisation des raies pour proposer une attribution complète des modes de vibration de cet ion, comme l'ont fait ADAMS et NEWTON.

Etant donnée la complexité des spectres obtenus, nous avons préféré rechercher une localisation des fréquences caractéristiques des vibrations In - Cl à partir des résultats obtenus précédemment pour InCl_6^{3-} , et identifier les modes dus à la liaison In - O en comparant les édifices



B - Etude Expérimentale :

α - Détermination des domaines de fréquence pour les différents modes internes :

La corrélation entre les groupes ponctuels C_{4v} et O_h relie les modes normaux de vibration de la liaison In - Cl dans l'ion $[\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ à ceux de l'ion octaédrique InCl_6^{3-} .

Les tableaux (III e , III f) décrivent ces relations

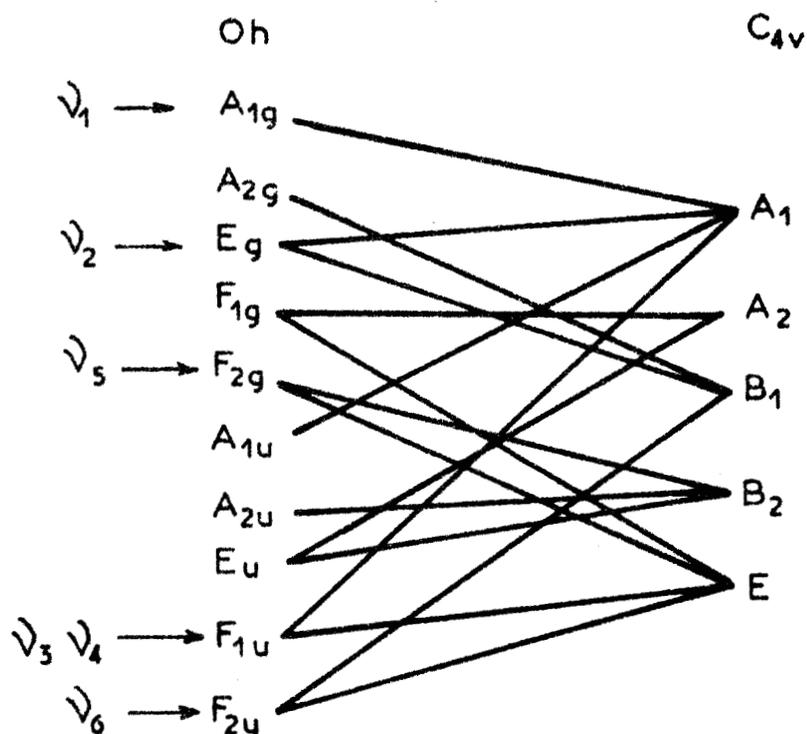


Tableau III e

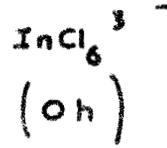
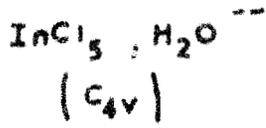
Par ailleurs neuf modes normaux décrivent les vibrations de l'ion InCl_5^{2-} de symétrie C_{4v} . Les deux modes supplémentaires, d'espèce A_1 et E qui sont attendus pour le même ion hydraté sont dus à la liaison $\text{In} - \text{O}$.

A l'aide du tableau (III g) représentant l'éclatement des modes normaux de l'ion InCl_6^{3-} nous pouvons prévoir le domaine de fréquence des neuf modes des liaisons $\text{In} - \text{Cl}$ à partir des résultats obtenus au chapitre II .

Tableau III I

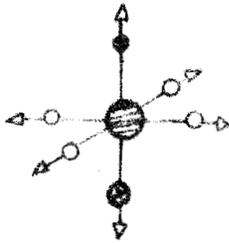
MODES NORMAUX DE VIBRATION DES IONS

-  In
-  Cl
-  Cl'
-  H₂O

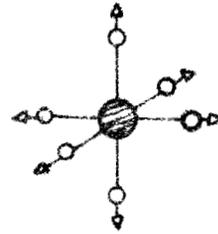


mode

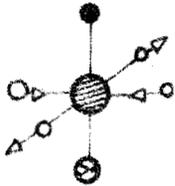
mode



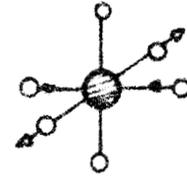
A_1



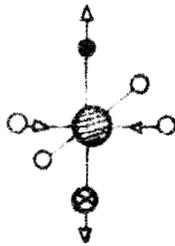
A_{1g}



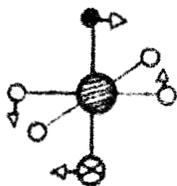
B_1



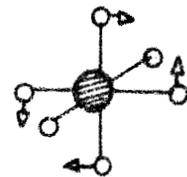
E_g



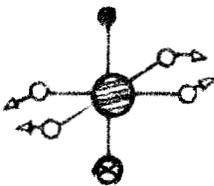
$3 A_1 + 1 B_1$



E



F_{2g}

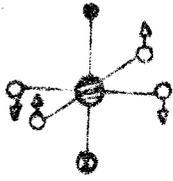


B_2

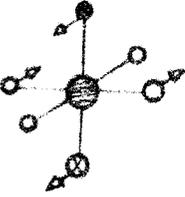


C_{4v}

mode



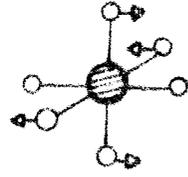
B_1



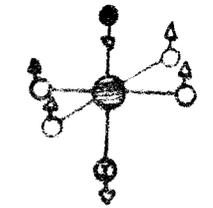
E

O_h

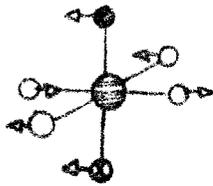
mode



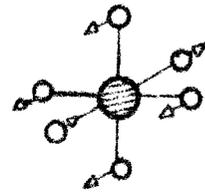
F_{2u}



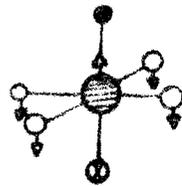
A_1



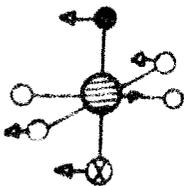
E



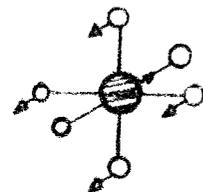
F_{1u}



A_1



E

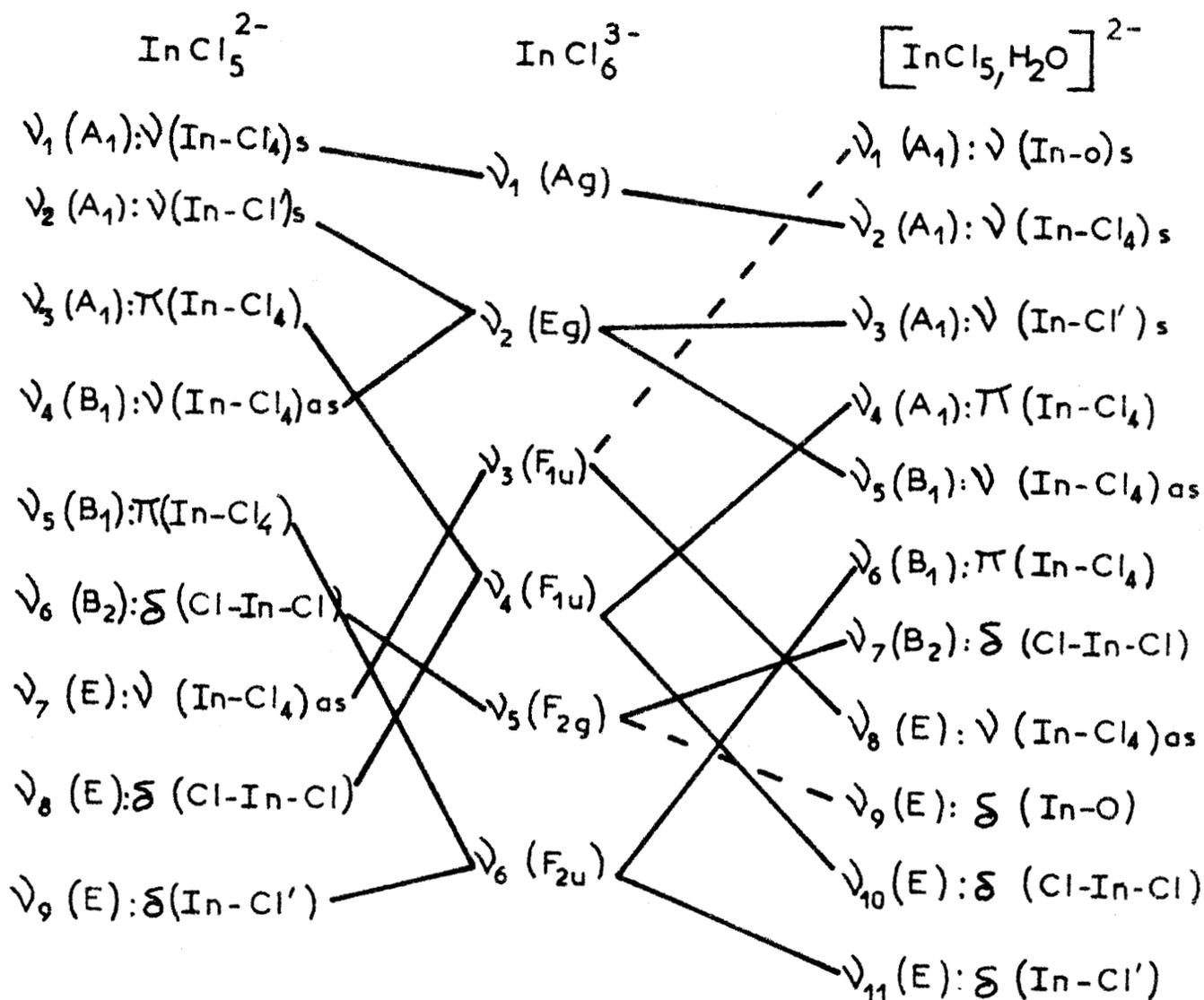


F_{1u}



Tableau III g

Relations entre les modes normaux des différents ions

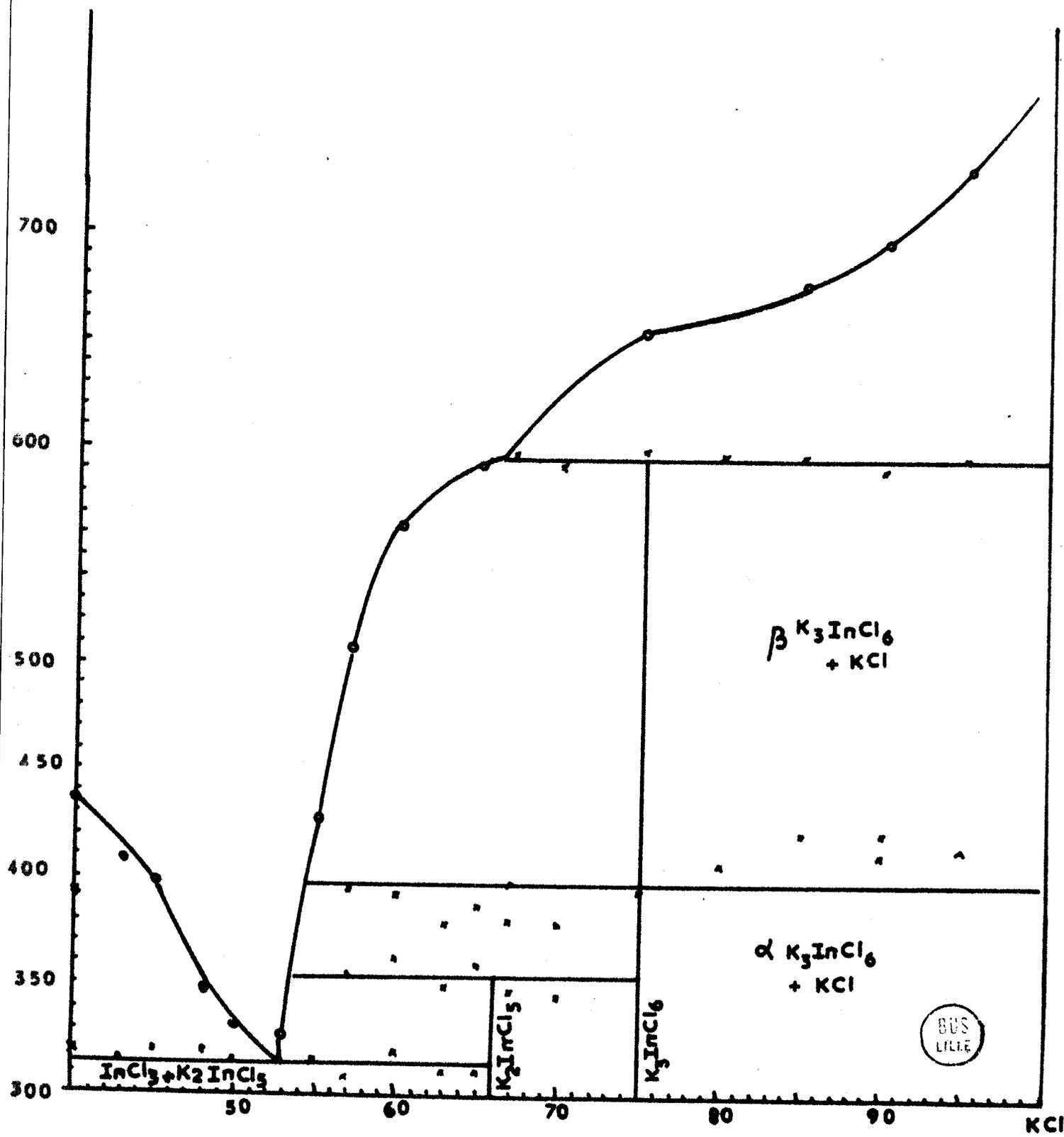


B - Etude de $\text{K}_2 \text{InCl}_5$:

a - Préparation :

Pour obtenir les fréquences caractéristiques de l'ion isolé InCl_5^{2-} , il aurait été intéressant de réaliser le spectre du composé à l'état fondu ou en solution. L'examen du diagramme obtenu par Fedorov (fig 11) indique que ce sel n'existe pas à l'état liquide.

Fig 11



D'autre part, nous n'avons pas trouvé de solvant de ce sel compatible avec une telle étude (solubilité - domaine de fréquences pour les vibrations).

Nous avons donc réalisé le spectre à l'état solide. Le diagramme de FEDOROV révèle que l'obtention de $K_2 In Cl_5$ par refroidissement du mélange fondu $2 KCl + 1 In Cl_3$ s'avère délicat en raison de la fusion non congruente de ce composé. Ceci explique les échecs d'ATKINSON dans ses tentatives de synthèse de ce sel par fusion du mélange stoechiométrique. Nous avons d'ailleurs vérifié par spectroscopie Raman, que cette méthode conduisait toujours à un produit souillé d'hex-chloroindate.

La seule méthode préparative correcte consiste donc à déshydrater vers $200^\circ C$ (fig 10) le monohydrate obtenu selon le procédé décrit précédemment. Le produit étant stable jusque $350^\circ C$ d'après le diagramme, la déshydratation ne présente pas de risques de dégradation.

b - Spectre Raman :

Les fréquences observées sont reportées dans le tableau III h, comparativement à celles de $InCl_6^{3-}$. L'attribution à l'aide de la corrélation (III g) ne présente aucune ambiguïté, la position en fréquence de la $\nu_2 (In - Cl)_s$ de $InCl_5^{2-}$ étant naturellement très différente de la valeur attendue car son mode n'est pas totalement pur.

Nous remarquons par rapport aux résultats d'ADAMS et SMARDZEWSKI (19) certains désaccords quant aux attributions.

Nos Résultats			ADAMS et SMARDZEWSKI	
InCl_6^{3-} Fréquences et Attribution	InCl_5^{2-} Fréquences	Attribution	$(\text{Et}_4\text{N})_2 \text{InCl}_5$ Fréquences	Attribution
110 (ν_6)	100 cm^{-1}	ν_9	108	ν_9
130 (ν_5)	125 cm^{-1}	ν_6	140	ν_3
147 (ν_2)	141 cm^{-1}	ν_4	143	ν_8
165 (ν_4)	157 cm^{-1}	ν_3	165	ν_6
	160 cm^{-1}	ν_8		
230 (ν_3)	240 cm^{-1}	ν_7	193	
	293 cm^{-1}	ν_2	274	ν_7
283 (ν_1)	300 cm^{-1}	ν_1	283	ν_2
			287	ν_4
			294	ν_1

- TABLEAU III h -

γ - Etude Raman de $\text{K}_2 \text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

a - Le spectre d'une solution aqueuse de ce sel présente trois bandes larges dont deux polarisées, leur description est résumée au tableau III - i .

Caractéristiques	Fréquences en cm^{-1}	Largeur à mi-hauteur cm^{-1}	Etat de Polarisation
Large - faible	75 - 160	75	dp
Dissymétrie vers les basses fréquences-Intense	300 cm^{-1}	40	P
Large - faible	380 cm^{-1}	45	P



- TABLEAU III i -

b - Etude du monocristal de $K_2 [In Cl_5, H_2O]$:

Le spectre Raman diffère de celui du sel anhydre par la présence de deux bandes supplémentaires dans le domaine $100-400\text{ cm}^{-1}$. Ces raies sont attribuables à la liaison In - O, pour les raisons suivantes :

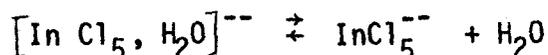
- La deutération du composé entraîne le remplacement des deux bandes à 362 cm^{-1} et 201 cm^{-1} du pentachloroindate monohydraté par deux raies de plus basses fréquences à 348 cm^{-1} et 195 cm^{-1} ce qui est conforme à l'augmentation de masse du groupement considéré ponctuel (fig 12).

- Nous remarquons un glissement très important de ces fréquences avec la température :

Température (K)	80	113	190	300	420	450
$\nu_1\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	384	378	372	362	341	337
$\nu_9\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	211	207	205	201	191	184

L'abaissement de ces fréquences s'accroît vers 393 K : ceci correspond à une diminution plus rapide de l'énergie de la liaison In - O. Vers 473 K, température de déshydratation, ces vibrations ne sont plus observables.

Par contre, en refroidissant en présence de vapeur d'eau, ces raies réapparaissent confirmant ainsi l'existence de l'équilibre déjà signalé

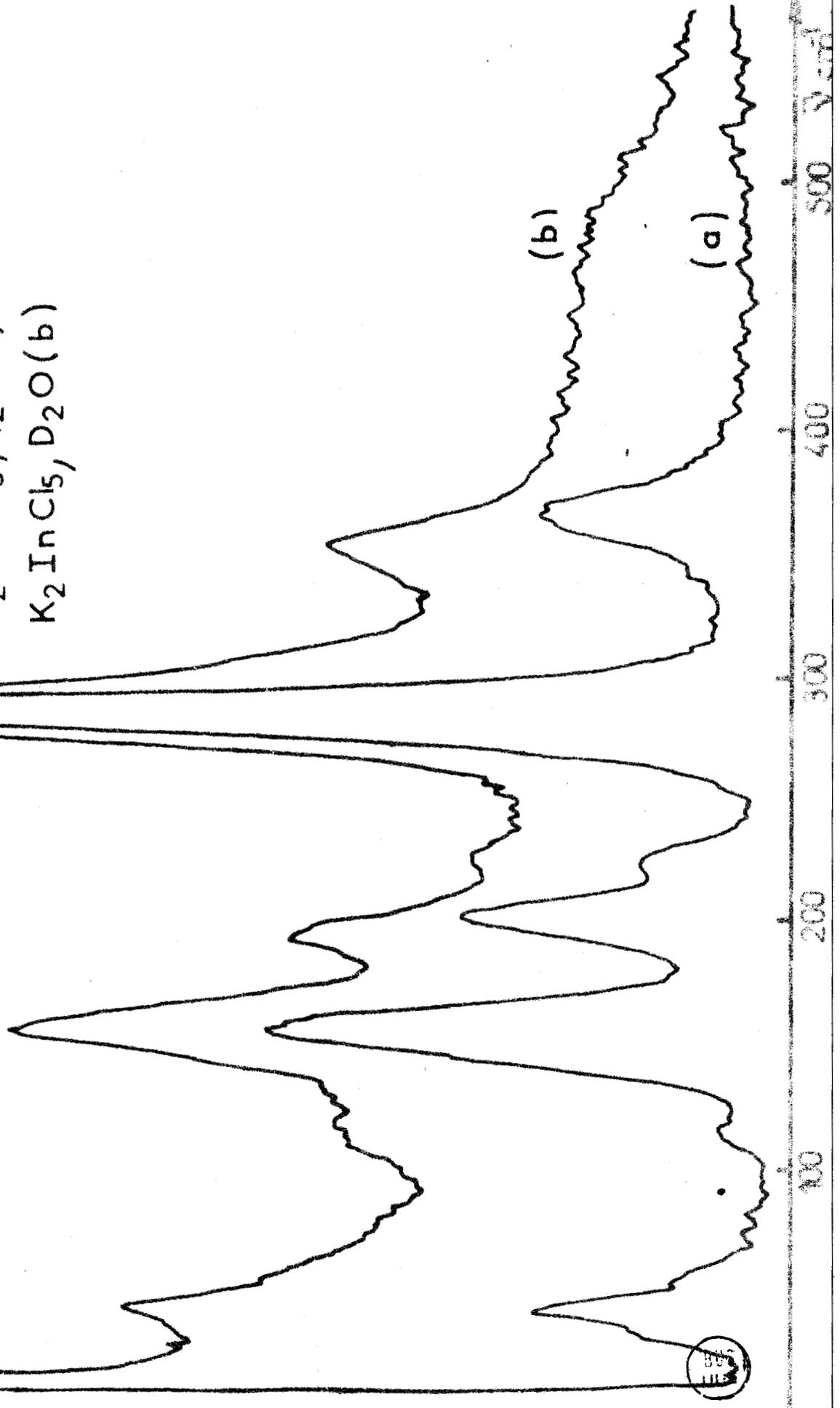


La localisation des fréquences de vibration des liaisons In - Cl établie précédemment nous permet d'attribuer les autres bandes relevées sur le spectre. Le tableau III j rend compte des 11 modes normaux de $K_2 [In Cl_5, H_2O]$ et $K_2 [In Cl_5, D_2O]$, comparés à $Cs_2 [In Cl_5, H_2O]$ (22).

Fig 12 Comparaison entre les spectres Raman de

$K_2InCl_5, H_2O(a)$ et

$K_2InCl_5, D_2O(b)$



Le rapport des intensités crêtes des $\nu(\text{In-Cl}_4)$ et $\nu(\text{In-Cl}')$ est voisin de 4 ce qui est conforme aux peuplements respectifs. Nous remarquons une diminution de leurs fréquences par rapport à celles de l'édifice In Cl_5^{2-} . Ce fait est expliquable par une modification angulaire due à l'existence ou non de la liaison In - O. L'eau en repoussant les quatre chlore médians, entraîne la répulsion du chlore axial et une diminution de la fréquence correspondante.

L'étude du monocristal orienté, en lumière polarisée à 80 K ne permet pas de retrouver tous les éclatements attendus. Les modes identifiés dans ces conditions opératoires (fig 13) sont reportés au tableau III k.

N O S V A L E U R S (300K) cm^{-1}				ADAMS et NEWTON
InCl_6^{3-}	$(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$	$(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O})^{2-}$	Attribution	$\text{Cs}_2\text{In Cl}_5, \text{H}_2\text{O}$ (22)
	362	348	$\nu_1 : \nu_{\text{In-O}}$	310 cm^{-1}
283 (ν_1)	283		$\nu_2 : \nu(\text{In-Cl}_4)_s$	280 cm^{-1}
	274		$\nu_3 : \nu(\text{In-Cl}')$	271 cm^{-1}
147 (ν_2)	154		$\nu_4 : \pi(\text{In-Cl}_4)$	187 cm^{-1}
	146		$\nu_5 : \nu(\text{In-Cl}_4)_{as}$	280 cm^{-1}
230 (ν_3)	114		$\nu_6 : \pi(\text{In-Cl}_4)$	215 cm^{-1}
165 (ν_4)	120		$\nu_7 : \delta(\text{Cl-In-Cl})$	149 cm^{-1}
	220		$\nu_8 : \nu(\text{In-Cl}_4)_{as}$	256 cm^{-1}
130 (ν_5)	201	195	$\nu_9 : (\text{In-O}) \text{ wag}$	222 cm^{-1}
	161		$\nu_{10} : \delta(\text{Cl-In-Cl})$	162 cm^{-1}
110 (ν_6)	108		$\nu_{11} : (\text{In-Cl}') \text{ wag}$	124 cm^{-1}

- T A B L E A U III j -

Fig: 13

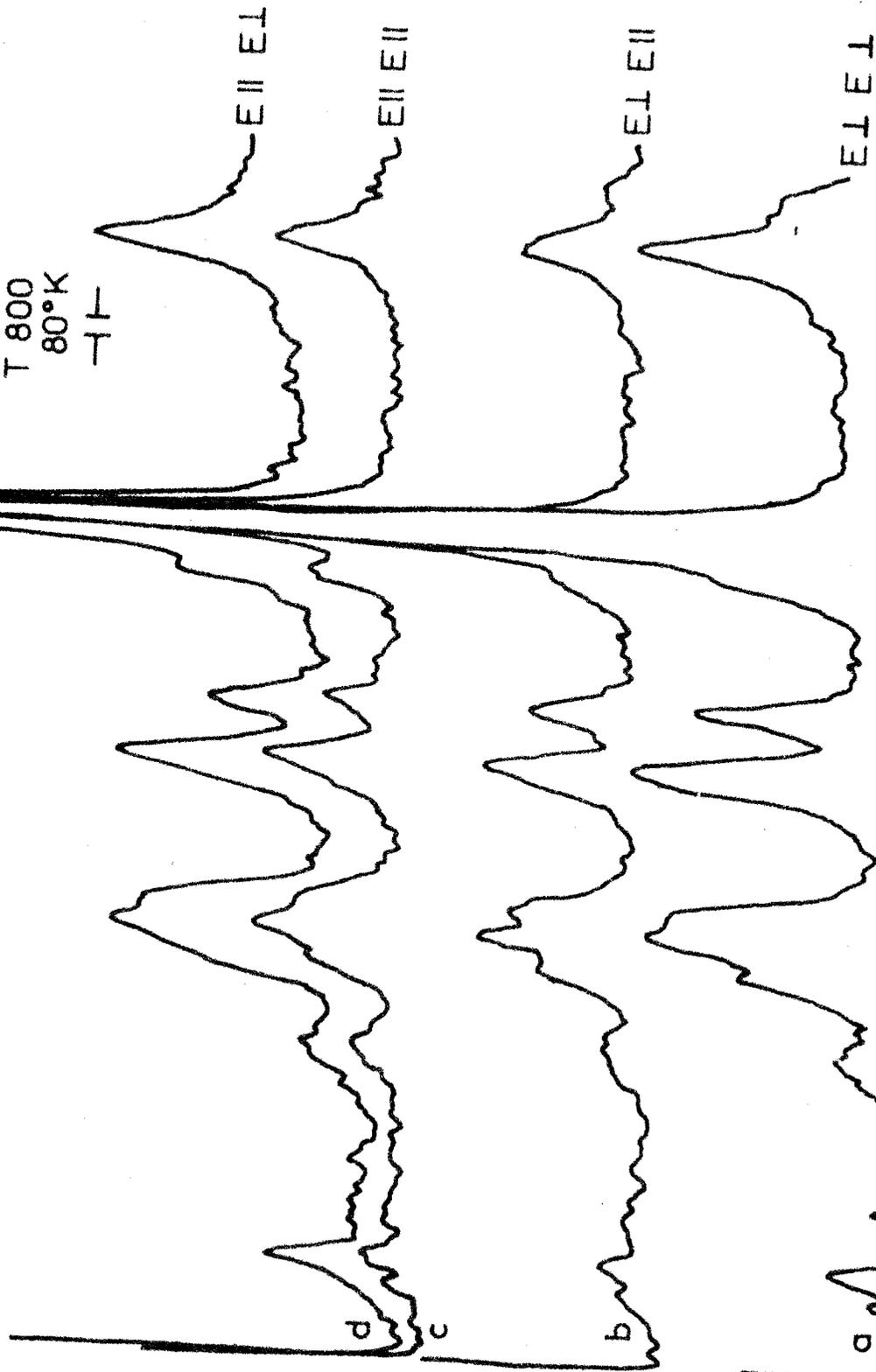
$K_2 [InCl_5 H_2O]$ (monocrystal)

Laser 5145 \AA

T 800

$80^\circ K$

\rightarrow H



cm^{-1}

100 200 300

BUS LILLE

	Fréquences cm ⁻¹	espèces identifiées		Fréquences cm ⁻¹	espèces identifiées.
v ₁	384		v ₈	231	A _g
v ₂	288			230	B _{1g}
v ₃	275	A _g		232	B _{2g}
	273	B _{2g}		229	B _{3g}
v ₄	155	A _g	v ₉	210	
	153	B _{2g}		212	B _{2g}
v ₅	143	A _g	v ₁₀	162	A _g
	145	B _{2g}		160	B _{1g}
v ₆	114			164	B _{2g}
				161	B _{3g}
v ₇	120		v ₁₁	108	

- TABLEAU III k -

δ - Spectres d'Absorption Infra Rouge :

Les bandes d'absorption attribuables à l'eau sont en bon accord avec la littérature ; en effet, nous retrouvons en plus des vibrations de valence de la liaison O - H, la vibration de déformation dans le plan ν_8 à 1590 cm⁻¹, alors que la valeur 1588 cm⁻¹ est citée comme critère de pureté des composés M₂ In Cl₅, H₂O par D.M Adams et P.J. LOCK (8) . Par ailleurs, nous relevons, à 345 cm⁻¹ la $\nu_{(I_p-O)}$ déjà localisée par spectroscopie Raman, à 470 cm⁻¹ et 600 cm⁻¹, les modes de libration ρ_r et ρ_w respectivement, identifiés par ces mêmes auteurs.

CHAPITRE IV

TRICHLORURE D'INDIUM TETRAHYDRATE

I - OBTENTION :

Le diagramme ternaire montre que le trichlorure $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peut être obtenu par évaporation isotherme d'une solution aqueuse d'un mélange $\text{KCl} - \text{InCl}_3$, lequel contient moins de 9,20 % de KCl en masse. Etant donnée la très grande solubilité de InCl_3 dans l'eau, et les difficultés de cristallisation qui en découlent, nous avons essayé de préparer cet hydrate par hydrolyse ménagée à 21°C de InCl_3 . La tension de vapeur d'eau retenue a été de 4,76 mm de Hg, le gaz vecteur étant l'azote. On observe dans ces conditions la fixation de 3,87 moles d'eau par mole d' InCl_3 (fig 14) et le spectre de diffraction X Debye - Scherrer de cet hydrate est identique à celui du corps de fond du domaine δ . Ceci apporte un renseignement complémentaire de l'analyse et confirme la formulation $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenue par la méthode des restes.

Quantité d'eau
fixée par mmle
d' InCl_3

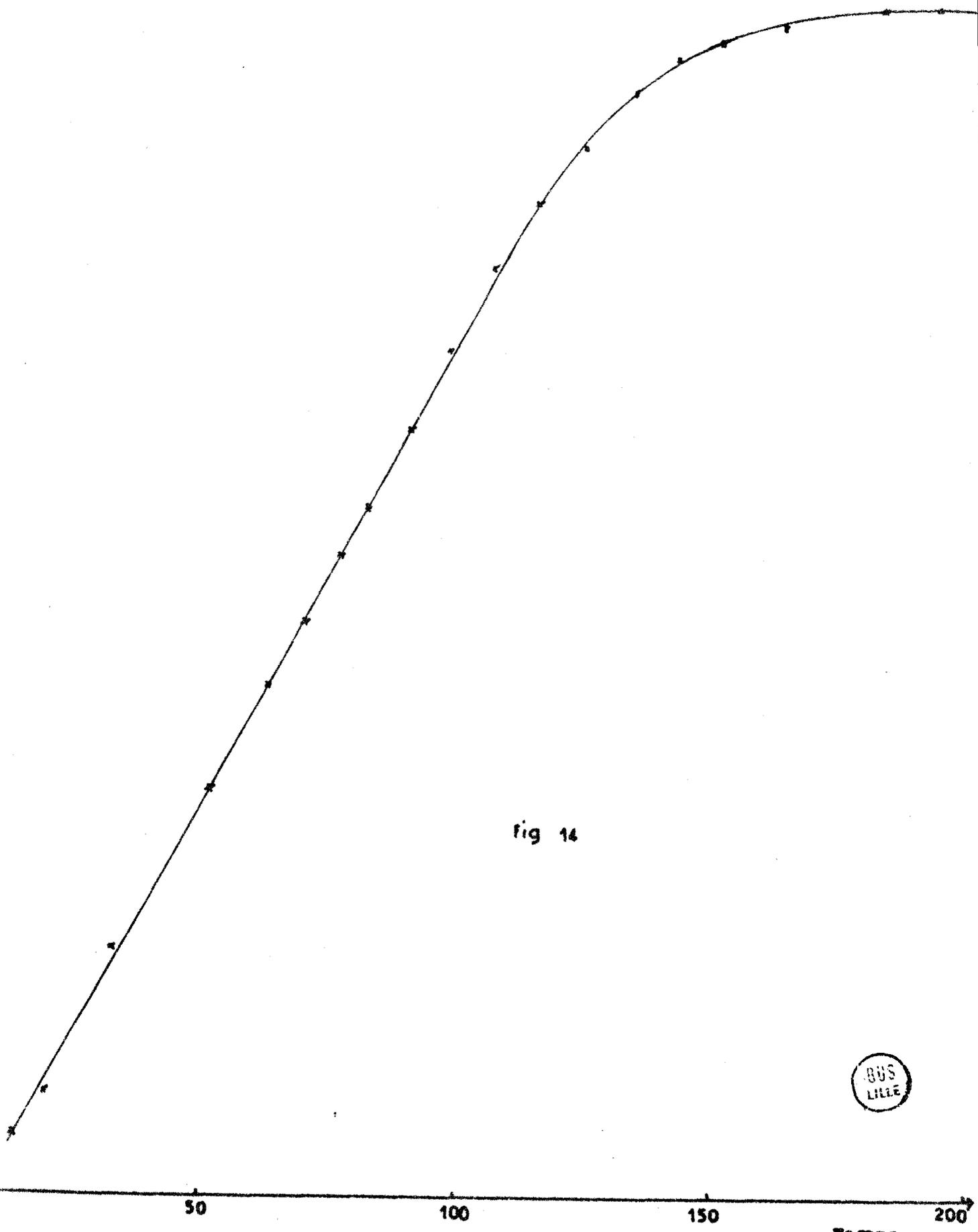


fig 14



Temps
en heures

II - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE :

Nous n'avons pu à ce jour réaliser une étude sur monocristal pour deux raisons essentielles ; d'une part, la difficulté d'obtenir des cristaux de bonne qualité et d'autre part leur fragilité. Ceci nous a donc conduit à essayer d'exploiter les données du diagramme de poudre. Nous avons déjà remarqué (chapitre I et II) une grande analogie structurale entre les complexes hexacoordonnés de l'indium et du thallium. La structure de $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ ayant été déterminée en 1956 par ZVONKOVA (39) nous avons comparé les clichés de diffraction et remarqué une très grande similitude des valeurs des distances inter - réticulaires (tab. IV a).

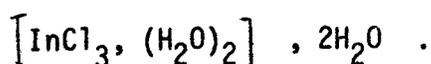
Il existe donc une isotypie entre ces deux composés et nous pouvons attribuer au sel d'indium les caractéristiques cristallographiques suivantes :

- Groupe d'espace $P n m a$ (D_{2h}^{16})
- Système orthorhombique $\left\{ \begin{array}{l} a \neq 12,30 \\ b \neq 10,60 \\ c \neq 6,45 \end{array} \right.$
- $Z = 4$

Les atomes sont dans les positions suivantes :

- . 4 In en 4 c
- . 4 Cl_I en 4 c
- . 4 O_I en 4 c
- . 4 O_{II} en 4 c
- . 8 Cl_{II} en 8 d
- . 8 O_{III} en 8 d

et par analogie avec le sel de thallium on peut écrire le composé sous la forme :



- TABLEAU IV a -

In Cl ₃ , 4H ₂ O		Tl Cl ₃ , 4H ₂ O	
d	I/I.	d	h k l
5,960	F	6,140	2 0 0
5,534	TF	5,501	0 1 1
5,290	m	5,290	0 2 0
5,020	m	5,020	1 1 1
4,386	tf		
4,045	F	(4,087 (4,096	(0 2 1 (3 0 0
3,948	F	4,009	2 2 0
3,139	f	3,115	1 0 2
3,020	f		
2,846	f	2,852	2 0 2
2,756	f	2,750	(0 2 2 (2 1 2
2,623	f		
2,512	tf	2,510	2 2 2
2,437	f	2,429	2 4 0
2,268	f	2,273	2 4 1
2,149	f	2,147	0 0 3
2,087	f	2,085	1 5 0
2,021	tf	2,026	2 0 3
1,979	tf	1,983	(1 5 1 (1 2 3
1,868	m	1,880	3 5 0
1,819	f	1,828	3 4 2



III - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN :

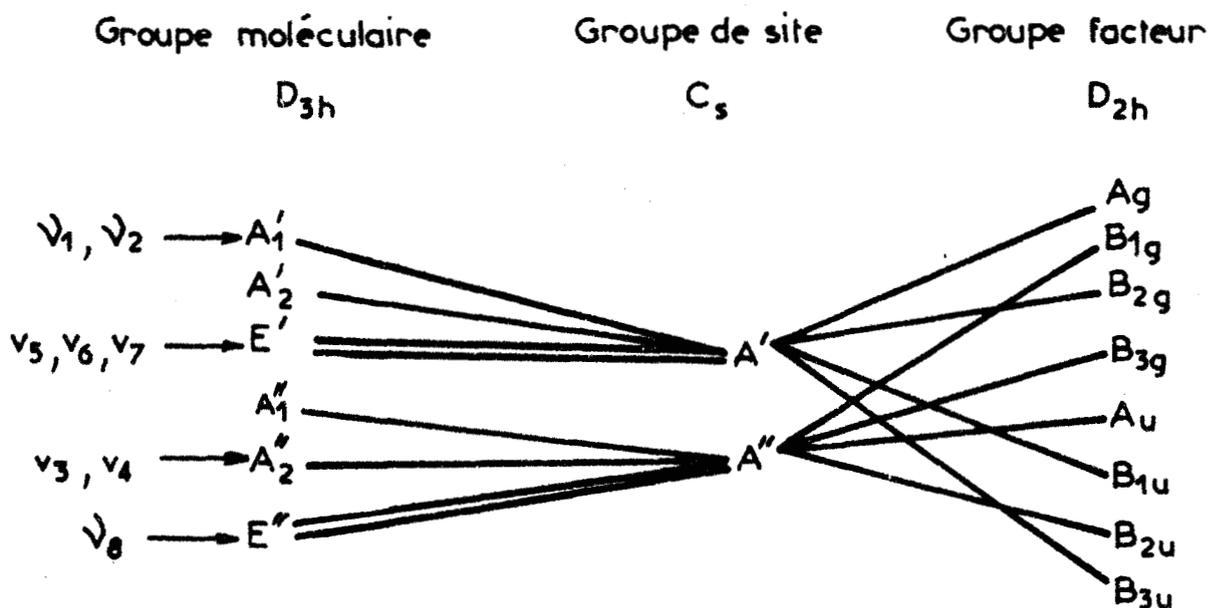
Le complexe $\text{InCl}_3 (\text{H}_2\text{O})_2$ possède la symétrie D_{3h} et ses vibrations fondamentales sont décrites par la représentation totalement réduite :

$$\Gamma_V = 2 A'_1 (R) + 2A''_2 (Ir) + 3 E' (R, Ir) + E'' (R)$$

Six vibrations sont actives en Raman et cinq en Infra rouge.

La corrélation suivante (tableau IV b) montre que, dans le cristal, tous les modes internes sont rendus actifs en diffusion Raman.

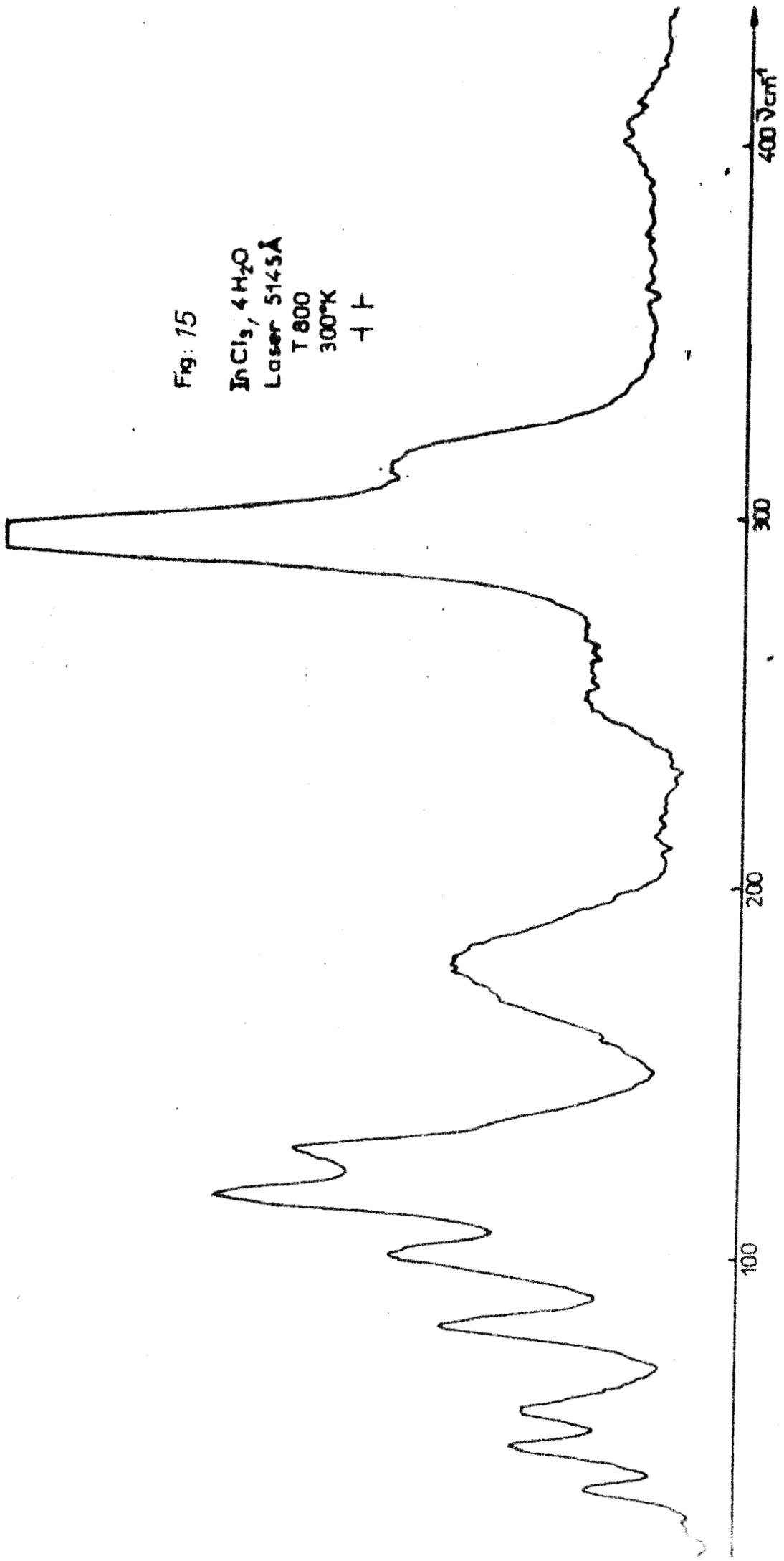
Tableau IV b



L'étude d'un échantillon polycristallin (fig 15) a été réalisée en fonction de la température et nous observons entre 300°K et 335°K , la disparition progressive d'un certain nombre de bandes attribuables aux liaisons $\text{In} - \text{O}$. Entre 300K et 135K ces mêmes bandes glissent vers les hautes fréquences tandis que celles relatives aux modes de vibration $\text{In} - \text{Cl}$ sont peu affectées.

Le tableau IV c résume les attributions proposées, par analogie avec des composés du type $\text{P Cl}_3 \text{F}_2$ (40) de symétrie D_{3h} également, sans tenir compte des couplages intermoléculaires.

Fig. 15
InCl₃ · 4H₂O
Laser 5145Å
T 800
300°K
+ F



BUS
LILLE

- T A B L E A U IV c -

Spectre Raman de $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en fn (tre)

Attribution proposée	135 K	300 K	320 K	335 K
$\nu_3 (A_2'')$: $\nu_{(\text{In-O})\text{as}}$	416	411	399	disparait
$\nu_1 (A_1')$: $\nu_{(\text{In-O})\text{s}}$	394		385 ep	
$\nu_5 (E')$: $\nu_{(\text{In-Cl})\text{as}}$	324 m	316 ep large		
$\nu_2 (A_1')$: $\nu_{(\text{In-Cl})\text{s}}$	295 TF	296 TF	296 TF	296 TF
$\nu_4 (A_2'')$: $\pi_{(\text{In-Cl})\text{s}}$	275 m			
$\nu_6 (E')$: $\delta_{(\text{In-O})}$	(264	259 m	250 large	250 large
	{ 254			
	226			214
$\nu_7 (E'); \nu_8 (E'') : \delta_{(\text{In-O})}$	(189	181		
	{ 176	m	174 m	179 m
	{ 169		161	157
	{ 154			
	137			
	134	129	124	125
	117	116		112
	104	102		
	90	82		

BUS
LILLE

CHAPITRE V

RESULTATS ANNEXES ET EXTENSIONS



I - RESULTATS ANNEXES :

La caractérisation par spectroscopie Raman des différents composés rencontrés nous a conduits à enregistrer à titre d'identification et de comparaison les spectres du trichlorure d'indium anhydre et de $K InCl_4$. Cette étude a permis de mettre en évidence quelques résultats originaux.

1° - Spectre Raman du trichlorure d'indium :

GREENWOOD et Coll (41) ainsi que BEATTIE et HORDER (42) sont les derniers en date à avoir proposé une interprétation des spectres de $InCl_3$ dans ses différents états solide fondu et gazeux. Il ressort essentiellement de ces études que seule la forme dimère existe à l'état solide alors que le monomère et le dimère coexistent dans les états fondu et vapeur. Par ailleurs, les deux vibrations les plus caractéristiques de $InCl_3$ sont la ν_1 à 350 cm^{-1} et la ν_4 à 94 cm^{-1} .

Nous sommes partis quant à nous du solide et nous avons suivi par spectroscopie rapide l'évolution du spectre Raman en fonction de la température.

Si nous retrouvons effectivement les résultats des travaux antérieurs, nous avons mis en évidence une raie supplémentaire attribuable à la vibration ν_2 de la forme monomère InCl_3 . Cette raie apparaît vers 400K en même temps que les autres raies caractéristiques de cette forme, et se situe à 157 cm^{-1} (fig 16).

Nous reportons au tableau V a les valeurs des fréquences observées

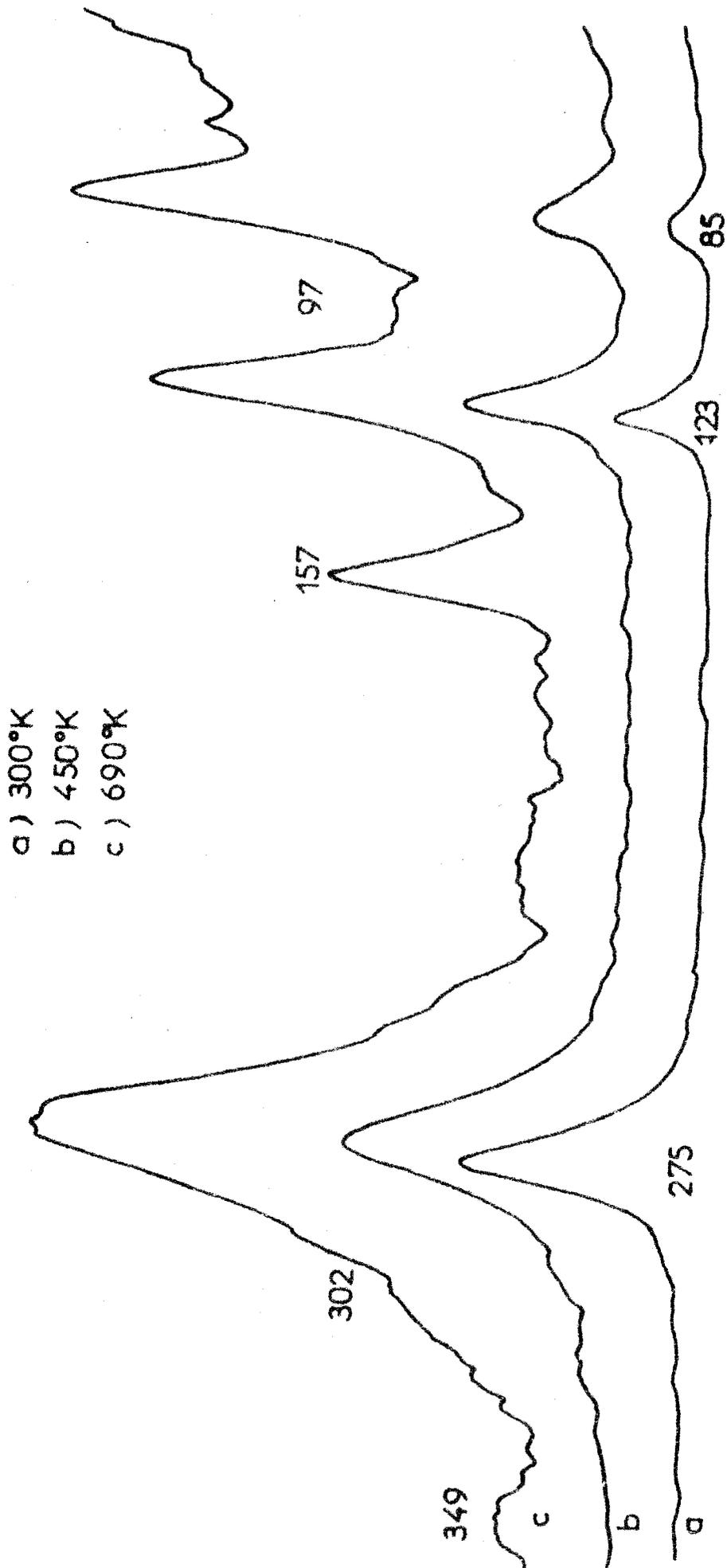
- TABLEAU V a -

Température d'enregistrement		Attribution Proposée
300 K	600 K	
	68	(D)
85	80	
	97 (f)	ν_4 (M)
123	119	(D)
131	135	(D)
	157 (F)	ν_2 (M)
275	271	(D)
	302	
	349 (m)	ν_1 (M)

(D) = dimère In_2Cl_6

(M) = monomère InCl_3

Fig: 16 Etude de la transformation de In_2Cl_6 en InCl_3
par spectrométrie Raman rapide



2) Nous avons suivi par spectroscopie rapide l'évolution du spectre Raman d'un mélange 1 KCl + 1 InCl₃ en fonction de la température.

A partir de la fusion (600 K), nous voyons se substituer au spectre de InCl₃, celui caractéristique (fig 17) d'un édifice tétraédrique InCl₄⁻ comparable à AlCl₄⁻ et GaCl₄⁻ (43,44). Le tableau (V b) rend compte des fréquences observées comparées aux résultats des autres tétrachlorures de la famille III_B.

- TABLEAU V b -

Attribution	AlCl ₄ ⁻ (42)	GaCl ₄ ⁻ (43)	InCl ₄ ⁻
ν_1 (A ₁)	356	353	319
ν_2 (E)	131	136	98
ν_3 (F ₂)	482 (large)	373	355
ν_4 (F ₂)	160 - 235	170 - 230	114

Le sel ainsi fondu est soumis à un refroidissement lent, jusque 80°K, et l'on examine les glissements et éclatements de chaque raie en fonction de la température.

- Entre 600 K et 80 K, la vibration ν_1 , d'espèce A₁, est peu affectée. Elle se situe à 317 cm⁻¹.

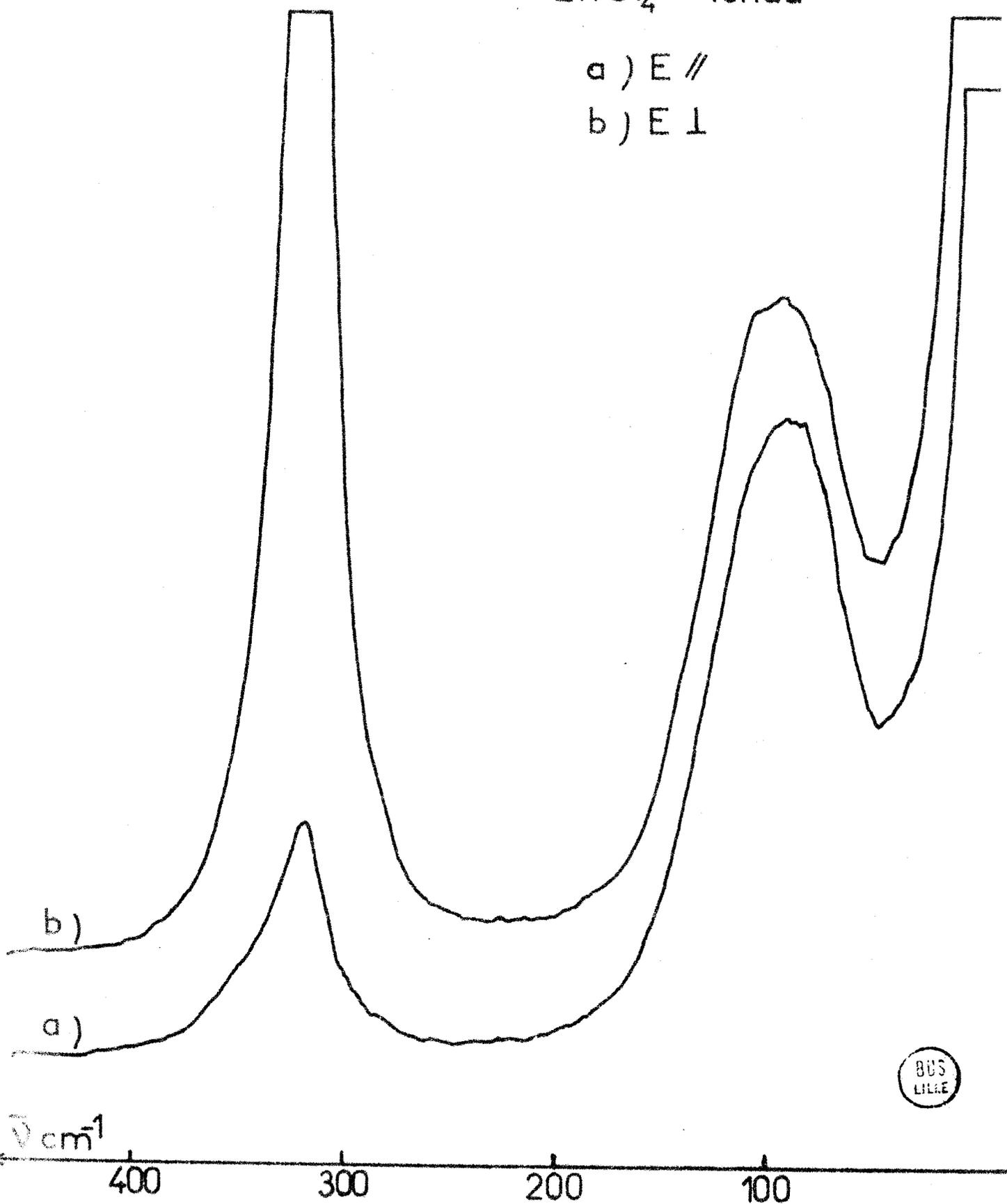
- Par contre, dès la solidification (≈ 600K); la vibration ν_2 d'espèce E éclate en deux composantes d'intensités égales, à 68 et 75 cm⁻¹.

- La vibration ν_3 d'espèce F₂ peu intense est située dans le pied de la ν_1 du côté des fréquences élevées à 327 cm⁻¹; cette

Fig: 17 Spectre Raman de
K InCl₄ fondu

a) E //

b) E ⊥



proximité de la ν_1 très intense empêche par ailleurs toute mise en évidence d'éclatements dus à l'effet du champ cristallin.

- la vibration ν_4 d'espèce F_2 se scinde dès 600K en deux raies : l'une intense à 108 cm^{-1} et l'autre d'intensité moyenne à 143 cm^{-1} ; la bande à 108 cm^{-1} à son tour se divise en trois composantes vers 80K : 102, 108 et 114 cm^{-1} .

Une étude comparative plus poussée avec K Al Cl_4 et K Ga Cl_4 est actuellement en cours de réalisation.

II - EXTENSION :

Quelques uns des résultats acquis à ce jour nécessitent des investigations plus approfondies qui seront la suite logique de ce travail.

La détermination de la structure complète de l'hexachloroiodate de potassium monohydraté nous permettra de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse émise à partir des premiers résultats cristallographiques et de l'étude Raman.

L'obtention de monocristaux d' $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et surtout leur échantillonnage dans des capillaires de quartz devrait nous permettre de compléter l'étude structurale amorcée à partir d'échantillons polycristallins. Une étude complète par spectroscopie moléculaire, doit nous permettre de différencier les deux types de molécules d'eau (de complexation et d'hydratation) présents dans ce composé.

L'établissement de diagrammes de solubilité du système $\text{KCl} - \text{InCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ à d'autres températures que 21°C nous renseignera sur l'existence éventuelle d'autres complexes et apportera un complément d'information sur les domaines d'existence de ceux que nous avons étudiés.

L'étude bibliographique initiale nous a incités à étendre nos investigations à d'autres systèmes ternaires, notamment à $\text{KBr} - \text{InBr}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Là encore, l'absence de toute indication sur les modes d'obtention des divers sels signalés implique la détermination préalable de leurs domaines d'existence. Quelques essais réalisés à deux températures différentes, ont fait apparaître les résultats suivants :

- a) à 45°C : un mélange de composition 2 moles de KBr / 1 mole InBr_3 dissous dans l'eau dépose par évaporation isotherme du KBr (identifié par l'analyse et par son cliché X Debye Scherrer) ; par contre une solution d'un mélange équimoléculaire dépose de gros cristaux parallélépipédiques de $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- b) à 21°C : l'évaporation isotherme d'une solution aqueuse d'un mélange équimoléculaire $\text{KBr} - \text{InBr}_3$ dépose un solide de formule $\text{K}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les premiers résultats, résumés au tableau (V c), soulignent l'intérêt de la comparaison envisagée.

Mélange soumis à l'évaporation isotherme après dissolution dans l'eau.	Corps de fond obtenu	
	à 21°C	à 45°C
2KCl + 1 InCl ₃	$\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2 KBr + 1 InBr ₃		KBr
1 KCl + 1 InCl ₃	$\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1 KBr + 1 InBr ₃	$\text{K}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

T A B L E A U V c

CONCLUSION

Dans le cadre d'une étude des complexes halogénés des métaux du groupe III_B nous nous sommes intéressés, pour la première fois au laboratoire, à l'indium.

Nous avons choisi dans un premier temps d'étudier les chlorures mixtes d'indium et de potassium. Les imprécisions et les divergences relevées dans la littérature quant à leur existence et leurs préparations nous ont amenés à en préciser les conditions rigoureuses d'obtention à partir de solutions aqueuses. Nous avons donc établi le diagramme ternaire de solubilité à 21°C du système InCl_3 , KCl , H_2O . Nous y mettons en évidence la solubilité non congruente de deux hydrates : $\text{K}_3 \text{In Cl}_6, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2 \text{In Cl}_5, \text{H}_2\text{O}$. L'obtention du troisième corps de fond $\text{InCl}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ nécessite un traitement thermique des solutions qui sont très visqueuses dans cette zone du diagramme.

$\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$, non signalé auparavant, a été étudié. Sa décomposition thermique a tout d'abord montré que la molécule d'eau y était peu liée.

Ensuite, elle nous permis d'infirmer l'interprétation de la transition allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ de K_3InCl_6 , avancée par ATKINSON et Coll ; ayant montré que la phase toujours observée à température ambiante était $K_3InCl_6 \alpha$, nous avons caractérisé les deux formes "basse température" et "haute température" par leur cliché de diffraction X Debye-Scherrer. L'étude radiocristallographique d'un monocristal de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ a permis de préciser que pour la symétrie du système quadratique le groupe d'espace était $I \frac{4}{m} m m$.

De plus, sachant que la maille élémentaire contient 14 motifs nous en avons déduit deux hypothèses de structure. Si la spectroscopie moléculaire ne nous a pas permis de choisir l'une plutôt que l'autre, elle a cependant confirmé leur vraisemblance. Elle a permis par ailleurs de caractériser la coordinence 6 de l'indium dans l'ion $InCl_6^{3-}$, de symétrie Oh , démontrant ainsi que la molécule d'eau du complexe est de l'eau d'hydratation.

L'obtention de $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ nous a conduit à compléter notre connaissance de ce sel déjà signalé. Sa dégradation thermique conduit, après le départ de la molécule vers $200^\circ C$, à l'obtention du sel K_2InCl_5 . (Ce composé ne pouvant s'obtenir par fusion directe des chlorures). Nous l'avons caractérisé par RX et Raman.

Nous avons vérifié par diffraction des RX que $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ possédait une structure de type $(NH_4)_2 FeCl_5 \cdot H_2O$. Ceci nous a permis lors d'une étude Raman sur monocristal de proposer une attribution complète des spectres, par comparaison des édifices hexacoordonnés de l'indium : $(InCl_5 \cdot H_2O)^{2-}$ de symétrie C_{4v} , et $InCl_6^{3-}$ de symétrie Oh .

$InCl_3 \cdot 4H_2O$ caractérisé pour la première fois par son cliché de diffraction X Debye-Scherrer, s'est révélé être isotype de $TlCl_3 \cdot 4H_2O$. Le trichlorure d'indium tétrahydraté cristallise dans le système orthorhombique avec pour groupe d'espace $P n m a$ ($Z = 4$). La formulation $[InCl_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ souligne la coordinence 5 de l'indium dans le complexe $[InCl_3(H_2O)_2]$ de symétrie D_{3h} . La connaissance de la structure nous autorise à proposer une attribution du spectre Raman.

Enfin, dans une étude Raman annexe, nous avons caractérisé la coordinence 4 de l'indium dans l'édifice tétraédrique $InCl_4^-$, par comparaison aux ions $AlCl_4^-$ et $GaCl_4^-$ qui nous sont familiers au laboratoire.

- (15) M.N. AVASTHI, ML. MEHTA Spectroscopy Letters 2(12) 1969 p.383
- (16) J.TROTTER, FWB EINSTEIN , Acta Cryst. B 25 1969 - P. 603
D.G. TUCK
- (17) S.A. COTTON, J.F. GIBSON J.Chem. Soc . A. 1971 P. 1693
- (18) D.M. ADAMS , P.J. LOCK J.Chem. Soc. A. 1971 p. 2801
- (19) D.M. ADAMS , R.R. SMARDZEWSKI J.Chem. Soc . A. 1971 p. 714
- (20) A.K. DUBLISH, D.K SHARMA Spectroscopy letters 5(11) 1972 p. 387
- (21) J.G. CONTRERAS, D.G. TUCK Inorg. Chem. 11(12) - 1972- p. 2967
- (22) D.M. ADAMS , D.C. NEWTON J.C.S. Dalton 1972 p. 681
- (23) E. CORNEC , H. KROMBACH Annales de Chimie . Xème Série tome XVIII 1932.
- (24) A.CHRETIEN Thèse - Paris - 1929
- (25) SCHREIWEKERS Z . Phys. Chem XI - 1893 p. 76
- (26) G.VUILLARD Thèse - Paris - 1956
- (27) J.J. KESSIS Bull. Soc. Chim. 1960 p 2063
- (28) C.G. AKERLOF, H.E. TURCK J.A.C.S. 57 - 1935 - p. 1746
- (29) C.G. AKERLOF, TEARE, H.E TURCK J.A.C.S. 59 - 1937 - p. 1916
- (30) J.HEUBEL, B.DEVALLEZ Bull. Soc. Chim. 1962 p. 231
- (31) D.COUBE D.E.S. - Lille - 1959
- (32) B.DEVALLEZ D.E.S. - Lille - 1961
- (33) G.MAIRESSE D.E.A. - Lille - 1968
- (34) D.M. ADAMS, D.C NEWTON Tables for Factor group and point group analysis (Beckman)
- (35) S.P.S. PORTO , G.J.A. CORDMAINE Phys. Rev. 147 , 1966 p. 608
T.C. DAMIEN
- (36) K.NAKAMOTO Infra Red spectra of Inorganic and coordination compounds
John Wiley & sons . Inc - NY - LONDON
- (37) J.L. HOARD, L.GOLDSTEIN J.Chem. Phys. 3 - 1935 - p. 645
- (38) I. LINQVIST Arkiv - Kemie, Min. Geol. A 24 - 1946
- (39) ZVONKOVA Zh. Fiz. Khim. 30 - 1956 - p. 340
- (40) R.R. HOLMES J. Chem. Phys. 46. 1967 p. 3718
- (41) N.N GREENWOOD , D.J. PRINCE, J. Chem. Soc. A. 1968 - p. 1694
B.P. STRAUGHAN
- (42) I.R. BEATTIE J.R. HORDER J. Chem. Soc. A. 1969 - p. 2655
- (43) P. BARBIER, G.MAIRESSE, C.R. Acad . Sc. 275 - 1972 - série c
F. WALLART, J.P. WIGNACOURT p. 475

(44) P.BARBIER , G.MAIRESSE ,
F.WALLART, J.P. WIGNACOURT

C.R. Acad. Sc. 277 - 1973 - série c
p. 841

(45) J.P. WIGNACOURT

D.E.A. - Lille - 1970

ANNEXE

I - METHODES ANALYTIQUES :

Les différents éléments rencontrés au cours de ce travail ont été dosés par les techniques suivantes :

. Indium

Par gravimétrie de l'oxinate $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ précipité vers pH 5 avec un tampon acétique.

. Chlorure :

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

. Potassium :

K^+ est dosé par absorption atomique.

II - SYNTHÈSE :

1° - InCl_3

La synthèse directe du trichlorure d'indium à partir des éléments est réalisée dans un appareil en quartz suivant la technique déjà utilisée pour la préparation de GaCl_3 (45). La réaction débute vers 160°C , température de fusion de l'indium métal. La formation intermédiaire d' InCl nécessite l'emploi de chlore comme gaz vecteur lors d'une première sublimation (500°C). Les deux sublimations suivantes sont effectuées sous courant d'hélium et conduisent au trichlorure pur. Ce dernier est recueilli et stocké dans un ballon rodé.

Le produit ainsi obtenu se présente sous forme d'un produit blanc pulvérulent ; l'analyse chimique confirme la très grande pureté du trichlorure :

Prise d'essai ramenée à une millimole d' InCl_3 (221,3 mg)	In	Cl	Bilan Pondéral
	1,00	3,01	221,6 mg
	0,99	3,00	221,1 mg
	0,99	2,99	220,9 mg

NB. : L'extension de notre travail aux bromures d'indium et d'alcalin a nécessité la mise au point de la synthèse du tribromure InBr_3 ; l'appareillage utilisé est légèrement modifié par l'addition d'une ampoule à brome, qui permet l'introduction du réactif.

2° - $K_2 InCl_5, D_2O$:

Utilisant les mesures de solubilité faites dans l'eau, nous avons réalisé un mélange composé de 80 % en masse d' $InCl_3$ et 20 % en masse de KCl. Ce mélange est introduit dans un réacteur (fig 18) en boîte sèche, puis est dissous dans l'eau lourde ; on isole le réacteur par scellement sous vide. Un léger chauffage permet de dis-

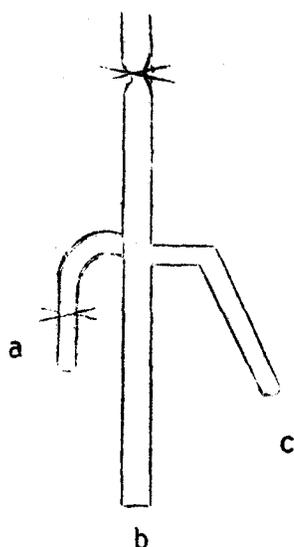


Fig. 18 .

tiller l'excès de solvant qui est piégé en (a) à la température de l'azote liquide. La distillation est arrêtée dès l'apparition d'une phase cristallisée dans le corps principal du réacteur (b).

L'eau lourde en (a) est alors évacuée par scellement sous vide. La partie restante de (a) peut éventuellement servir à l'évacuation de l'excès de solution saturée. La phase cristallisée ainsi isolée est récupérée dans le tube calibré que l'on scelle (c). L'échantillon ainsi réalisé est étudié en spectroscopie Raman.

III - TECHNIQUES UTILISEES :

1° - Etude Thermique :

a - Analyse thermogravimétrique :

Nous utilisons une thermobalance ADAMEL couplée à un enregistreur SEFRAM à double piste permettant l'enregistrement simultané de la température et de la variation de masse. Le programme de chauffe le plus utilisé est de $150^\circ/h$.

B - Analyse thermique différentielle :

Elle est effectuée avec un appareil LINSEIS.

γ - Analyse enthalpique Différentielle :

Nous utilisons le calorimètre Perkin-Elmer. D.S.C. 1B.
Il permet d'explorer les domaines 173 K - 673 K ou 273 K-773K.

2°-Etudes radiocristallographiques :

Pour les différentes études, nous sélectionnons la radiation λ α du cuivre (1,5418 Å) filtrée par le nickel.

α - Méthode de LAUE :

L'utilisation de la chambre plane philips PW (1030/10) montée en transmission révèle les symétries du cristal et permet son orientation pour l'exploitation d'autres techniques.

β - Méthode du cristal tournant et de WEISSENBERG :

Les enregistrements sont faits avec une chambre de WEISSENBERG STOE (Rc : 57,3 mm).

- La méthode du cristal tournant obtenue par désaccouplement du déplacement du chariot, permet par alignement des strates un réglage très précis du cristal suivant une direction cristallographique. C'est aussi un moyen d'accès direct à la valeur du paramètre suivant l'axe de rotation quand celui-ci est un axe du réseau réciproque.
- La méthode de WEISSENBERG utilisée en équi inclinaison permet la détermination du groupe d'espace.

γ - Diffraction de poudre :

Les clichés d'identification sont obtenus sur chambre Debye Scherrer de 360 mm de circonférence. (Dépouillement des clichés photographiques au microdensitomètre Joyce).

La détermination précise des distances interréticulaires nécessaire aux affinements de paramètres est faite à l'aide d'un goniomètre horizontal PW 1050/25 , avec compteur proportionnel relié à une baie philips PW L 1352/10.

3° - Spectroscopie :

α - Absorption IR :

Nous nous servons respectivement :

- d'un spectromètre Perkin Elmer 457 à double faisceau
- d'un spectromètre par transformée de Fourier FS 2000 Coderg pour l'exploration du domaine spectral 0 - 500 cm^{-1} .

β - Diffusion Raman :

Les mesures sont effectuées avec un spectromètre Raman Laser Coderg PH₁ équipé d'un laser Spectra physics à argon ionisé de longueurs d'ondes 4880 et 5145 Å , de puissance 1,5 W.

avec un spectromètre Raman Laser T 800 équipé d'un laser CRL 52 à krypton ionisé, de longueur d'onde 6471 Å et d'une puissance de 300 mW au niveau de l'échantillon.

Nous utilisons une platine tournante pour les poudres, une platine cryostat à circulation d'azote liquide permettant l'étude à 80°K.



. 000 .

