

50376
1981
92
N° d'ordre : 522

50376
1981
92

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

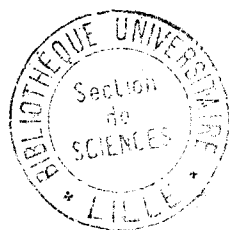
en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Pierre WIGNACOURT

**SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE
QUELQUES HALOGENO INDATES DE POTASSIUM**



Soutenu le 23 Juin 1981 devant la Commission d'Examen

M.	HAGENMULLER	Président
M.	HEUBEL	Examineur
M.	DELHAYE	Examineur (Rapporteur)
M.	THOMAS	Examineur (Rapporteur)
M.	JENKINS	Examineur (Rapporteur)
Mme	MORIAMEZ	Examineur
M.	ROUXEL	Examineur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

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

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

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

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

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

PROFESSEURS - 1ère Classe

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

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

PROFESSEURS - 2ème Classe

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

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

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

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

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

Monsieur DELHAYE, Directeur d'Institut au CNRS, a toujours encouragé une fructueuse collaboration, qui a permis de réaliser dans son service une partie très importante de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude, et mes remerciements pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur ROUXEL, de l'Université de Nantes, en s'intéressant à ce travail et en acceptant de faire partie du jury.

Je suis de beaucoup redevable à Madame MORIAMEZ, Directrice de l'I.U.T. de Valenciennes où j'exerce mes fonctions de Maître-Assistant, de son soutien et de la confiance qu'elle m'a toujours témoignée. Qu'elle soit assurée de ma profonde reconnaissance.

Je suis heureux de remercier Monsieur le Professeur JENKINS, de l'Université de Warwick (U.K.), dont les conseils ont permis l'aboutissement d'une partie essentielle de ce travail, pour avoir bien voulu le juger.

Monsieur le Professeur THOMAS, m'a fait l'honneur de suivre ce travail et de le juger. Je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie pour les fructueux conseils qu'il m'a prodigué lors de la détermination des structures cristallines , ainsi que Mme A. LORRIAUX - RUBBENS et F. WALLART, dont l'aide nous a été précieuse pour la réalisation et l'interprétation des spectres Raman.

Que mes camarades P. BARBIER, G. MAIRESSE, et M. DRACHE, trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler avec eux.

J'associe également à mes remerciements, Mmes DHELLEMES et SAINLEGER qui se sont chargées de la réalisation matérielle du présent mémoire.

A la mémoire de mon père

A ma mère

Témoignage de reconnaissance

A ma femme

A mes enfants

Témoignage d'affection

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I

ETUDE DES EQUILIBRES DE SOLUBILITE DANS LES SYSTEMES EAU -
HALOGENURE DE POTASSIUM - HALOGENURE D'INDIUM.

A. Principe et méthodes Expérimentales	9
B. Système InCl_3 - KCl - H_2O	11
C. Système InBr_3 - KBr - H_2O	15

CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE DES $\text{K}_3\text{M}^{\text{III}}\text{X}_6, n \text{H}_2\text{O}$ $\text{M}^{\text{III}} = \text{In, Tl}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$,
et $n = 1$ ou $1,5$.

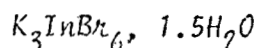
A. Détermination de la structure

1°) L'hexachloroindate de potassium hydraté : $\text{K}_3\text{InCl}_6, 1.5\text{H}_2\text{O}$	25
2°) Détermination comparée des structures de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3\text{InBr}_6, 1.5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{TlCl}_6, 1.5\text{H}_2\text{O}$	35

B. Caractérisation structurale de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$

1°) Description de la structure	43
2°) Etude de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$ par spectroscopie moléculaire.....	55
3°) Comportement Thermique de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$	75

C. Caractérisation de l'hexabromoindate de Potassium hydraté



1°) Description de la structure.....	82
2°) Etude Raman.....	86

D. Caractérisation de l'hexachlorothallate de potassium



1°) Description de la structure.....	90
2°) Etude Raman.....	95

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE DES PENTAHALOGENOINDATES DE POTASSIUM MONOHYDRATES



A. $K_2(InCl_5, H_2O)$:

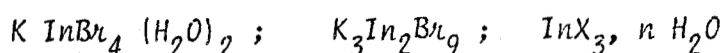
1°) Stabilité Thermique.....	99
2°) Détermination de la structure.....	99
3°) Etude par spectroscopie moléculaire.....	110

B. $K_2(InBr_5, H_2O)$:

1°) Stabilité Thermique.....	123
2°) Etude cristallographique.....	123
3°) Etude Raman	128

CHAPITRE IV

CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DES CORPS DE FOND :



A. Etude structurale du tétrabromoindate de potassium dihydraté
 $K (InBr_4 (H_2O)_2)$.

1°) Etude cristallographique.....	131
2°) Etude Raman.....	139

B. L'enneabromodiindate de potassium $K_3In_2Br_9$

1°) Mise au point bibliographique.....	142
2°) Etude Radiocristallographique.....	144

C. Etude des Trihalogénures d'indium hydratés : $InX_3, n H_2O$
 $(X = Cl, Br)$.

1°) $InCl_3, 4 H_2O$	145
2°) Etude cristallographique de $InBr_3 \cdot 2H_2O$	150

CHAPITRE V

COMPARAISON DES LIAISONS INDIUM-HALOGENE ET INDIUM-OXYGENE DANS
 LES EDIFICES $(In X_{6-x} (H_2O)_x)^{(3-x)-}$

A. Correction des effets de l'agitation thermique :

1°) Analyse par les tenseurs T L S.....	152
2°) Correction des distances Indium-Halogène.....	155

B. Comparaison des liaisons Indium-Ligand dans les édifices
 anioniques $(InX_{6-x} (H_2O)_x)^{(3-x)-}$

1°) Liaisons Indium-Halogène.....	159
2°) Liaisons Indium-Oxygène.....	162
3°) Résumé et Conclusion	169

ANNEXE

A. Synthèses.....	173
B. Méthodes analytiques.....	175
C. Techniques radiocristallographiques :	
1°) Diagrammes de poudre.....	174
2°) Etude de monocristaux.....	174
3°) Détermination des structures.....	178
4°) Correction des distances interatomiques des effets de l'agitation thermique.....	184
D. Techniques spectroscopiques	193

ERRATUM

Page	Ligne	Lire	au lieu de
3	2	$3\text{LiCl-InCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$3 \text{LiCl-InCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
14	10	$\text{InCl}_3 \cdot \text{M}^{\text{I}}\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}^6$	$\text{InCl}_3 \cdot \text{M}^{\text{I}}\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}^7$
25	13	h h l . .	k h l
47		ligne 9 257000 *	ligne 13 *
52	23	3. 235 (3)	2. 235 (3)
121	6	Ag et B_{2g}	A_2 et B_{2g}
122	dernière	$\text{B}_{3g} \quad 114 \text{ cm}^{-1}$	
129	Fig III.8	$\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{D}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{D}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O}$
163	3	$\text{InCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3 \quad 2,244$	2.440



INTRODUCTION

- I N T R O D U C T I O N -

Les chlorures complexes sont des matériaux relativement peu étudiés à l'état solide, vraisemblablement en raison de leur hygroscopicité, à la différence des oxydes ou des fluorures.

Ils présentent néanmoins un champ d'investigations non négligeable et intéressant dès lors que l'on a acquis la maîtrise de la manipulation de tels composés.

Parmi les divers éléments de la classification périodique, ceux du groupe III_B (famille du Bore) ont une situation privilégiée en ce sens que leur structure électronique externe à trois électrons ($ns^2 np^1$) autorise la formation d'anions complexes de type $M X_4^-$ en ce qui concerne l'aluminium et le gallium, et de type $M X_6^{3-}$ principalement pour l'indium et le thallium ($X = Cl, Br$).

Deux études antérieures réalisées au laboratoire ont porté sur la caractérisation structurale des chloroaluminates et chlorogallates alcalins et pseudo-alcalins^{1,2}. Elles ont permis d'établir la filiation structurale existant entre ces divers composés, caractérisés par une géométrie de l'anion

très peu sensible à l'environnement cationique.

L'objet de ce travail était d'étendre les études précédentes aux dérivés correspondants de l'indium et du thallium pour lesquels on ne disposait que de peu de données structurales. En effet, la connaissance des caractères structuraux des halogéno-complexes paraît indispensable à une bonne compréhension des propriétés de ces matériaux.

Contrairement aux sels dérivant de AlCl_3 et GaCl_3 , ceux de InCl_3 et TlCl_3 ne sont pas ou peu solubles dans les solvants non aqueux tels que POCl_3 , SOCl_2 , SO_2 etc... Le seul solvant inorganique de ces sels est l'eau, ce qui simplifie les techniques préparatives mais en contrepartie, conduit à l'obtention d'une grande diversité de sels, aussi bien à cause de la facilité de substitution de l'halogène par une molécule d'eau, que par l'existence de nombreux hydrates. La grande majorité des travaux de synthèse a donc été réalisée en solution aqueuse.

Il semble que ce soit MEYER³ qui ait signalé le premier, en 1869, l'existence d'un composé formulé $\text{K}_3\text{InCl}_5 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Un demi siècle plus tard environ, WALLACE⁴ caractérise deux familles d'hydrates : $\text{M}^{\text{I}}_2(\text{InX}_5, \text{H}_2\text{O})$ et $\text{M}^{\text{I}}_3 \text{InX}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et $x = 1,5 ; 2 ; 3$) obtenus par mélange de solutions d'halogénures en diverses proportions. Il établit la première classification structurale basée sur le faciès des cristaux.

ENSSLINN⁵ et ses collaborateurs en 1942 ont déterminé approximativement les domaines de cristallisation de plusieurs halogénures doubles de métaux alcalino-terreux et d'indium.

Plus récemment, KARTZMARK a étudié de façon systématique les systèmes ternaires $\text{MCl} - \text{InCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ à 25°C ^{6,7}. Ceci lui a permis de préciser

les domaines d'existence des composés suivants :

$3 \text{ LiCl} - \text{InCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $3 \text{ KCl} - \text{InCl}_3 - 2\text{H}_2\text{O}$; $2 \text{ M}^{\text{I}}\text{Cl} - \text{InCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$
($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$). Il indique d'autre part n'avoir caractérisé aucun sel double dans les systèmes $\text{NaX} - \text{InX}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

En dehors de ces systèmes en solution, les systèmes binaires $\text{InX}_3 - \text{M}^{\text{I}}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{alcalin}$) ont été étudiés de façon systématique entre 1964 et 1973 par diverses équipes, Soviétiques essentiellement^{8 à 12}.

Les composés définis caractérisés sont principalement du type $\text{M}_3^{\text{I}} \text{In X}_6$ et $\text{M}_2^{\text{I}} \text{In X}_5$. Ils sont pratiquement tous à fusion non congruente.

Du point de vue cristallographique, les données bibliographiques les plus importantes sont relatives à des composés pour lesquels l'atome central présente la coordinence 6 (octaèdre plus ou moins déformé).

La première étude caractérisant des anions $(\text{M}^{\text{III}} \text{X}_6)^{3-}$ a été réalisée par HOARD et GOLDSTEIN¹³ en 1935 dans $\text{K}_3\text{TlX}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. En 1950, WATANABE¹⁴ a résolu la structure de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{TlX}_6$ (avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Tout récemment, ont été déterminées les structures de sels à cations complexes $(\text{NH}_3\text{CH}_3)_3 \text{InCl}_6(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{Cl}$,¹⁵ $((\text{CH}_3)_3\text{NH})_3 \text{InCl}_6$ ¹⁶, et $(\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}) \text{TlCl}_6$ ¹⁷.

Ces dix dernières années, différentes études portant sur des échantillons polycristallins ont montré l'appartenance des composés de formule générale A_2BInX_6 , à la famille des elpasolites halogénées, cubiques ou hexagonales ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{B} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^{18 à 21}.

La coordinence 6 de l'élément central a également été observée dans des composés, présentant différents degrés de substitution

des ligands halogènes par des molécules d'eau :

- dans $(\text{NH}_4)_2 (\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$, par KLUG, KUMMER et ALEXANDER²², caractérisé par une structure de type K_2PtCl_6 .
- dans $\text{Cs}_2(\text{TlCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ par WATANABE et ATOJI²³
- dans $\text{S}_4\text{N}_3(\text{InCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$ par ZIEGLER²⁴
- dans $(\text{InCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3)_3 \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ par WHITLOW et GABE²⁵.

Les enneahalogénodiméallates : $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ ^{26,27} ; $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$, $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$ et $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_x\text{Cl}_{9-x}$ ²⁸ sont caractérisés par un empilement hexagonal compact d'atomes de césium et d'halogène contenant des anions isolés $(\text{M}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9)^{3-}$, formés par deux octaèdres ayant une face commune.

La coordinence 5 de l'indium n'a été décrite que dans le composé

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2 \text{InCl}_5$ par BROWN, EINSTEIN et TUCK²⁹ en 1969 ; l'anion $(\text{InCl}_5)^{2-}$ est une pyramide à base carrée.

Enfin la coordinence quatre, tétraédrique, a été mise en évidence en 1969 par TROTTER, EINSTEIN et TUCK³⁰ dans $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}) \text{InCl}_4$, composé à anion tétraédrique, ainsi que dans $\text{Tl}^{\text{I}} \text{Tl}^{\text{III}} \text{Cl}_4$ ³¹ par THIELE (1975), et KTlCl_4 ³² par GLASER en 1980.

Les halogénoméallates, composés ioniques à anions polyatomiques se prêtent particulièrement bien à des études par spectroscopie de vibration. De plus, les fréquences de vibration $\nu(\text{M}^{\text{III}}-\text{X})$ sont sensibles à divers facteurs tels que : le nombre de coordination, le degré d'oxydation, la nature de l'environnement et de l'atome central, etc... Ceci explique l'abondance des publications, toutes relativement récentes, dans ce domaine.

Les études spectroscopiques relatives à des sels contenant l'anion InX_6^{3-} ^{33à44} se limitent généralement à une attribution des fréquences

correspondant aux vibrations fondamentales de cet édifice, dans la symétrie Oh.

Les spectres de vibration obtenus pour les composés à anions $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ ont été interprétés dans le groupe C_{4v} (caractérisé par diffraction X) par différents auteurs^{45 à 47}. Dans cette hypothèse, ADAMS et NEWTON proposent, dans l'étude la plus récente, une attribution complète du spectre Raman d'un monocristal de $(\text{NH}_4)_2 (\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ ⁴⁸. Une étude de R.Q.N. sur ce même sel⁴⁹ conclue au caractère ionique prédominant de la liaison In-Cl.

Le spectre Raman de solutions aqueuses de InCl_3 étudié par JARV, BULMER et IRISH⁵⁰, présente une bande polarisée asymétrique glissant entre 311 et 279 cm^{-1} lorsque le rapport $\text{Cl}^-/\text{In}^{3+}$ augmente. Celle-ci est attribuée à quatre espèces différentes : $(\text{InCl}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$, $(\text{InCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4)^+$, $(\text{InCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3)$ et $(\text{InCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$. C'est à notre connaissance, la seule donnée relative à ce dernier anion.

Enfin, BRINKMANN⁵¹ a publié les spectres Infrarouge des composés $\text{M}_3^{\text{I}} \text{In}_2\text{Cl}_9$. SPIRO⁵² d'une part, BEATTIE et coll.⁵³ d'autre part, ont étudié les spectres Raman de $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$. Ils concluent à la présence d'édifices $(\text{M}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9)^{3-}$ dans tous les cas.

En ce qui concerne l'anion pentachloroindate $(\text{InX}_5)^{2-}$, SHRIVER et WHARF⁵⁴ ont montré que les spectres Raman et infra rouge d'échantillons polycristallins de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{InCl}_5$ sont en bon accord avec les résultats de l'étude cristallographique de BROWN et coll.²⁹ (symétrie C_{4v} de l'édifice anionique). Plus récemment ADAMS et SMARDZEWSKI⁵⁵ ont proposé une attribution complète des raies fondamentales de l'anion à partir d'études Raman et Infrarouge sur monocristaux orientés. Enfin en 1975, JOY et coll.⁵⁶ montrent que l'anion $(\text{InCl}_5)^{2-}$ ne possède pas une symétrie C_{4v} parfaite : l'ion

$(\text{InCl}_5)^{2-}$ adopterait vraisemblablement une symétrie C_2 .

Après extraction à l'éther de solutions aqueuses de InCl_3 et d'acide chlorhydrique, WOODWARD et coll.⁵⁷ caractérisent par spectroscopie Raman dans les substrats un édifice tétraédrique régulier qu'ils attribuent à InCl_4^- , par analogie à InBr_4^- . Cette symétrie a été confirmée ultérieurement par radiocristallographie³⁰ et par spectroscopie de vibration⁵⁸. Une étude par diffraction électronique portant sur Tl InCl_4 ⁵⁹ a montré par ailleurs l'existence de cet ion en phase gazeuse. En 1980, DRAKE et coll.⁶⁰ ont préparé et caractérisé par spectroscopie de vibration des composés halogénés mixtes du type $(\text{InX}_3\text{Y})^-$ et $(\text{InX}_2\text{Y}_2)^-$ associés à des cations tétraalkylammonium.

Ces nombreuses données spectroscopiques ainsi disponibles ont incité un certain nombre d'auteurs à réaliser des calculs de constantes de forces sur les divers anions halogénés rencontrés (38,39,40,41,47)

Si les données bibliographiques apparaissent donc relativement nombreuses, elles se révèlent quelquefois divergentes, souvent imprécises quant aux modes de préparation et surtout fragmentaires en ce qui concerne les sels alcalins. Seuls TUCK et ses collaborateurs ont tenté d'établir une filiation pour les édifices $(\text{InCl}_4)^-$, $(\text{InCl}_5)^{2-}$ et $(\text{InCl}_6)^{3-}$ associés à des cations de type ammonium substitué.

L'objet de notre travail était de tenter d'établir une systématique structurale des différents anions $(\text{M}^{\text{III}} \text{X}_{6-x} (\text{H}_2\text{O})_x)^{(3-x)-}$ associés aux différents cations alcalins. Nous l'avons rapidement limité aux seuls sels de potassium étant donné la grande diversité et la complexité struc-

turale des composés synthétisés.

Le premier point a été de préciser les conditions rigoureuses d'obtention des différentes phases stables en solution aqueuse, en établissant les diagrammes de solubilité à 21°C pour les systèmes InX_3 - KX - H_2O ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Cette étude constitue le premier chapitre.

L'obtention de monocristaux de bonne qualité a permis d'entreprendre la détermination des structures cristallines et l'étude spectroscopique Raman des deux principales familles de composés rencontrés: $\text{K}_3\text{InX}_6 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{InX}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), qui font l'objet respectivement des second et troisième chapitres. Le quatrième est consacré à la caractérisation structurale des autres corps de fond originaux synthétisés : $\text{KInBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{K}_3\text{In}_2\text{Br}_6$, ainsi qu'à celle des hydrates $\text{InX}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Enfin dans un dernier chapitre nous étudions l'évolution des liaisons Indium-halogène puis Indium-Oxygène dans les édifices $(\text{InX}_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_x)^{(3-x)-}$ rencontrés, pour $0 \leq x \leq 2$.

CHAPITRE I

ETUDE DES EQUILIBRES DE SOLUBILITE
DANS LES SYSTEMES

FAU

HALOGENURE DE POTASSIUM

HALOGENURE D'INDIUM

A - PRINCIPE ET METHODES EXPERIMENTALES

Lorsque cette étude a débuté, les diagrammes binaires $\text{InX}_3\text{-H}_2\text{O}^5$ et $\text{KX-H}_2\text{O}^{61}$ à 63 étaient connus. Par ailleurs, nous disposions au laboratoire d'un local thermostaté permettant de maintenir très aisément une température de $20^\circ \text{C} \pm 0.2$. Ceci nous a incités à choisir la température de 21°C pour l'établissement des diagrammes ternaires correspondants.

Etant donné la solubilité élevée des halogénures d'indium dans l'eau (67,6 et 85g pour 100g de solution pour le chlorure et le bromure respectivement) et la difficulté d'en préparer des quantités importantes (c.f annexe) nous avons été amenés à utiliser des tubes de solubilité miniaturisés. Ceux-ci, réalisés en verre pyrex, sont constitués de deux parties distinctes (figure I-1) : une partie inférieure amovible contenant le mélange ternaire étudié, et une partie supérieure, fermée par un bouchon en matière plastique permettant le passage d'un agitateur en verre, entraîné par un moteur. Plusieurs tubes peuvent être utilisés simultanément.



FIG I-1

Les diagrammes sont établis par les méthodes du point ensemble et des restes ^{64,65}. La composition des mélanges (point global) est choisie de telle façon que l'ensemble du diagramme puisse être couvert à l'aide d'un nombre restreint de points judicieusement placés.

L'halogénure d'indium est introduit dans le tube en boîte sèche puis pesé. Nous ajoutons ensuite les quantités d'halogénure de potassium, puis d'eau calculées pour le point ensemble considéré. Nous opérons généralement sur des masses totales de l'ordre de 5g, et les sels sont finement broyés afin de faciliter leur dissolution. On considère que l'équilibre est atteint lorsque la densité de la solution, mesurée au moyen d'une pipette de Cornec-Cottet à deux capillaires, ne varie plus à plusieurs heures d'intervalle. Une vingtaine d'heures suffisent dans le cas présent pour y parvenir sauf pour les équilibres métastables rencontrés dans le système des chlorures et dont il sera fait mention plus loin. Les phases sont alors séparées par décantation isotherme. La solution surnageante est prélevée au moyen de la pipette densimétrique, maintenue en permanence à la température du bain thermostaté, de manière à déterminer la densité de la solution saturée.

On procède ensuite à la séparation du corps de fond de la solution restante. Pour ce faire, l'ensemble est introduit rapidement dans un séparateur (Fig I-2) conçu pour opérer avec de faibles quantités de produits et entièrement immergé dans le bain thermostaté. Une légère dépression entraîne la solution dans le récipient inférieur alors que le corps de fond reste sur la pastille de verre fritté.

Le solide, prélevé sous atmosphère non desséchante, est caractérisé soit par diffraction X, soit par diffusion Raman.

L'analyse de la solution et du corps de fond permet de représenter graphiquement les 3 points caractéristiques de chaque mélange, et de vérifier la

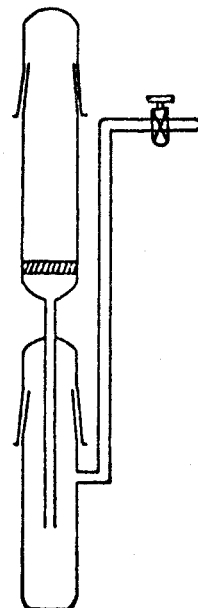


FIG I-2

cohérence de l'ensemble des résultats obtenus.

B - SYSTEME $\text{InCl}_3\text{-KCl - H}_2\text{O}$

Dans un mémoire précédent⁶⁶ nous avons détaillé les résultats de quelque trente essais qui nous ont permis de tracer le diagramme d'équilibre isotherme à 21°C du système $\text{InCl}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$, représenté sur la figure I-3, et dont les points caractéristiques sont résumés dans le tableau I-B-1.

L'étude des domaines à forte concentration en InCl_3 , a été rendue délicate par la nature très visqueuse des solutions due à la solubilité élevée du trichlorure d'indium dans l'eau. La cristallisation du corps de fond n'intervient qu'après un traitement thermique permettant le passage de l'état métastable qu'est l'état vitreux, à un état d'équilibre thermodynamique solution-corps de fond.

L'exploitation de ce diagramme conduit à quelques observations intéressantes :

- la formulation exacte des hydrates à savoir $\text{K}_3\text{InCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ précédemment controversée.
- la solubilité non congruente des sels doubles $\text{K}_2\text{InCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{InCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$

1) Formulation des hydrates $\text{K}_3\text{InCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Les seuls hexachloroindates de potassium hydratés signalés dans la littérature sont $\text{K}_3\text{InCl}_6\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ par MEYER³ en 1869, et $\text{K}_3\text{InCl}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par WALLACE⁴ en 1911. Ce dernier composé aurait également été obtenu par KARTZ-MARK⁷ en 1977 dans le diagramme isotherme $\text{InCl}_3\text{-KCl-H}_2\text{O}$ à 25°C diagramme qui, par ailleurs, confirme nos résultats.

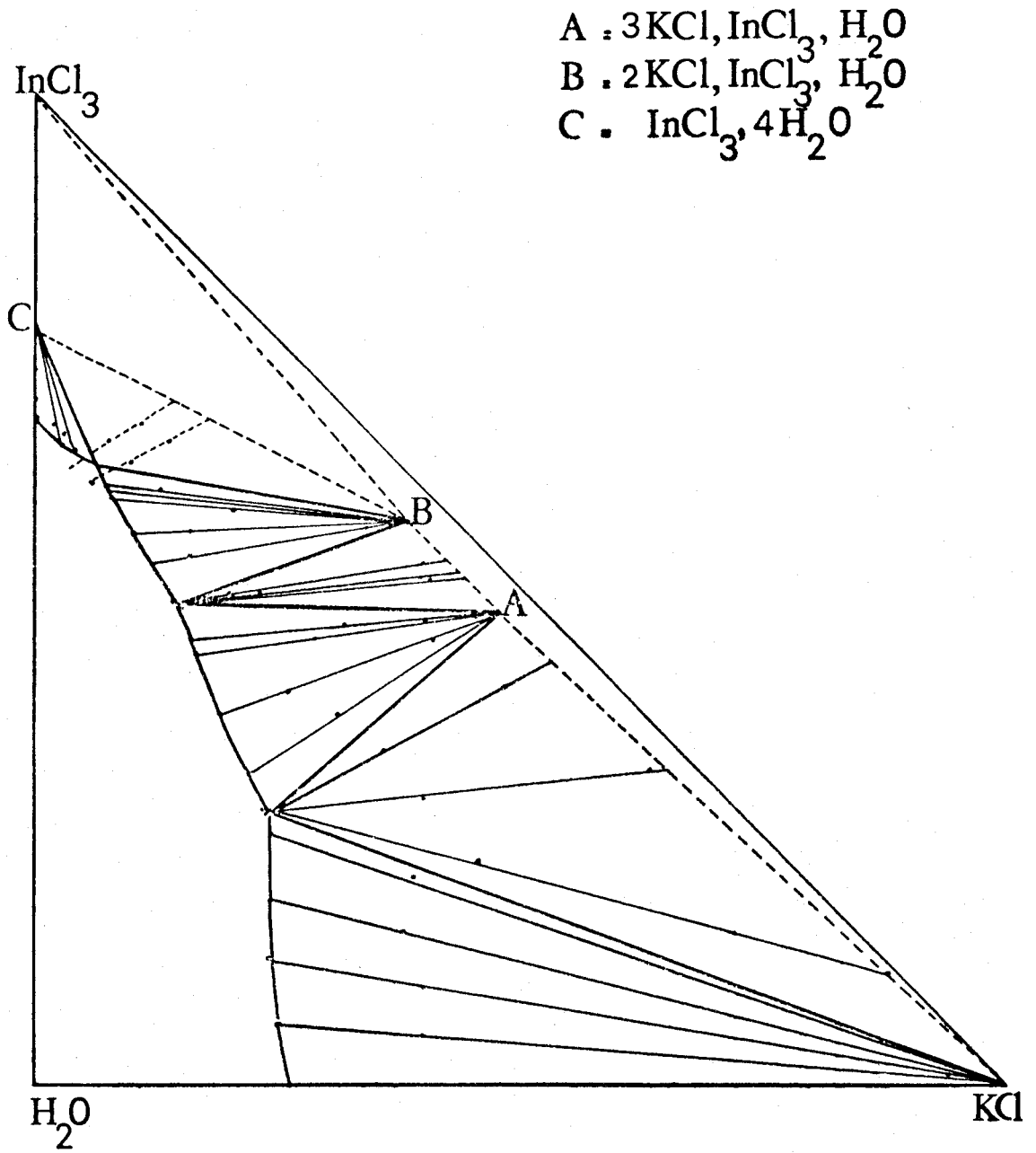


FIGURE 1.3 Diagramme isotherme (21°C) du système $\text{InCl}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$

InCl ₃ g/100g de solution	KCl g/100g de solution	Saturation ou double saturation
	26,10	KCl
27,85	24,25	KCl + K ₃ InCl ₆ ·H ₂ O
48,90	14,80	K ₃ InCl ₆ ·H ₂ O + K ₂ (InCl ₅ ·H ₂ O)
62,95	6,45	K ₂ (InCl ₅ ·H ₂ O) + InCl ₃ ·4H ₂ O
67,60		InCl ₃ ·4H ₂ O

TABLEAU I-B-1 : Points caractéristiques de l'isotherme (21°C)
InCl₃ - KCl - H₂O

Les masses molaires des sels K₃InCl₆·n H₂O avec n=1,1,5 et 2 valent respectivement 463,I - 472,I et 481,I et sont donc très voisines, ce qui rend délicate la détermination précise 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 est déduite de la convergence de tout un faisceau de droites couvrant un domaine suffisamment étendu en concentrations pour que la précision obtenue soit bonne.
- les dosages réalisés sur des monocristaux de grandes dimensions (5x4x4mm) soigneusement débarrassés de la solution mère donnent tous des valeurs voisines de 1 (Tableau I-B-2).
- Enfin, la déshydratation 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.

Prise d'essai	:	K	:	In	:	Cl	:	H ₂ O calculée
ramenée à	:		:		:		:	
1 millimole	:		:		:		:	
théorique de	:	3.05	:	0.99	:	5.94	:	1.06
K ₃ InCl ₆ .H ₂ O	:		:		:		:	
	:	3.06	:	0.98	:	5.95	:	1.13
M=463,1mg	:		:		:		:	
	:	2.98	:	1.00	:	6.04	:	0.92
	:		:		:		:	

TABLEAU I-B-2

Si l'hydrate du trichlorure d'indium stable à température ambiante était formulé $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par ENSSLIN⁵ dès 1942, KARTZMARK dans des travaux plus récents^{7,67,68} concernant les diagrammes d'équilibres à 25° des systèmes InCl_3 - Pyridine - H₂O; InCl_3 - NaCl - H₂O ; InCl_3 - CaCl₂ - H₂O ; InCl_3 - dioxane - H₂O, conclue à l'existence de $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à cette température. Cet auteur justifie cette formulation comme étant celle avancée par le fabricant du produit commercial utilisé....

La connaissance de nos résultats l'ayant amené à remettre cette composition en question, il admit ultérieurement l'existence du tétrahydrate à 25°C, pour les systèmes InCl_3 - $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - H₂O et InCl_3 - M^ICl - H₂O⁷ (M^I = Li, K, Rb, Cs, NH₄).

2) Solubilité non congruente des sels doubles.

Cette non congruence permet d'expliquer les observations de MEYER³ qui, partant d'un mélange $1\text{InCl}_3 + 3\text{KCl}$ totalement dissous obtient par évaporation la précipitation de KCl seul, puis celle du mélange KCl - K₃InCl₆ hydraté. Ceci explique également les difficultés rencontrées par WALLACE⁴ 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 Coll⁴⁶. Ces auteurs signalent avoir obtenu le composé $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ par évaporation lente d'une solution correspondant au mélange $2KCl + InCl_3$.

L'obtention des deux sels $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ et $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ à l'état pur nécessite l'utilisation de mélanges dont les compositions ne peuvent être déterminées en réalité que par la connaissance du diagramme ternaire. A titre d'exemple, un mélange des sels $InCl_3$ -KCl dans un rapport compris entre I/I et I/2, après dissolution totale à 21°C conduit par évaporation isotherme à la précipitation de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ pur. La connaissance du diagramme permet aussi de déterminer les proportions les plus favorables ainsi que le mode d'obtention des différents corps de fond.

C - SYSTEME $InBr_3 - KBr - H_2O$

Les résultats de 36 essais rassemblés dans le tableau I-C-1 nous permettent de tracer le diagramme d'équilibre isotherme à 21°C du système $InBr_3$ -KBr- H_2O (figure I-4). Nous voyons apparaître six domaines correspondant à des équilibres solution saturée-corps de fond :

1°) Six points ensemble conduisent tout d'abord à des équilibres solution saturée - bromure de potassium anhydre ; celui-ci est identifié par son cliché de diffraction X et par la méthode des restes.

2°) Un deuxième domaine défini par les points ensemble (X à XVI) représente des équilibres solution saturée - corps de fond : $InBr_3 - 3KBr - 1,5H_2O$; le cliché X de ce dernier indique qu'il est isotype du sel chloré correspondant $K_3InCl_6 \cdot H_2O$

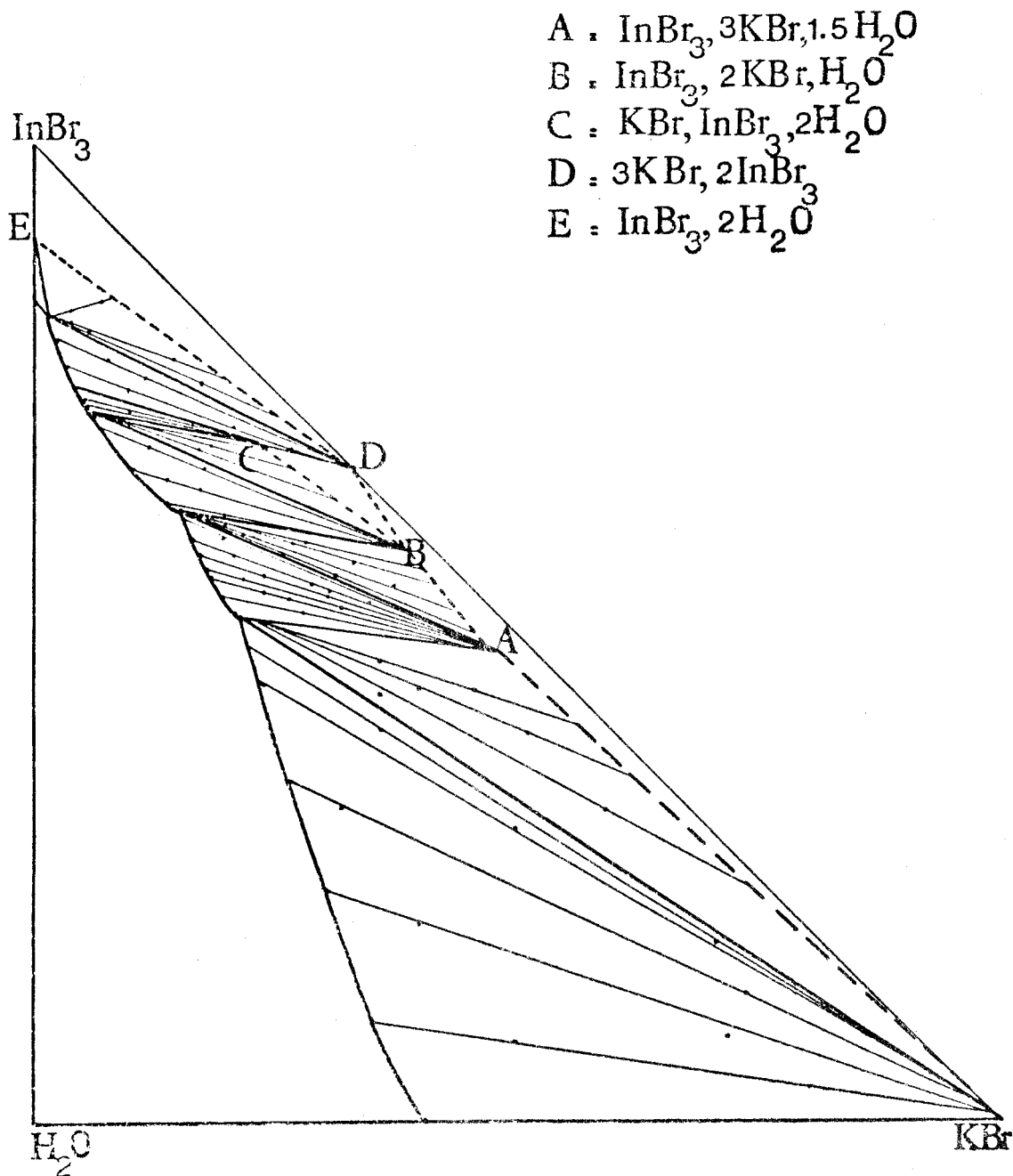


FIGURE 1-4 diagramme isotherme (21°C) du système $\text{InBr}_3 - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$

ES-SAIS	SOLUTION			CORPS DE FOND			ENSEMBLE			IDENTIFICATION	
	InBr ₃	KBr	H ₂ O	InBr ₃	KBr	H ₂ O	InBr ₃	KBr	H ₂ O	RX	RAMAN
N°											
I	0	41.0	59.0							X	
II	10	35.10	54.90	3.30	81.0	15.70	8.0	50.0	42.0	X	
III	23.60	30.20	46.00	6.50	72.20	19.30	20.0	40.0	40.0	X	
IV	34.40	26.20	39.40	13.10	73.60	13.10	32.0	32.0	36.0	X	
V	44.50	24.00	31.50	10.20	80.50	9.30	30.0	50.0	20.0	X	
VI	48.50	22.10	29.40	16.10	70.60	11.30	40.0	36.0	24.0	X	
VII	51.90	21.60	26.50	31.70	59.50	6.80	43.50	36.00	20.50	X	
VIII	51.75	21.60	26.65	39.65	51.50	6.85	44.0	40.0	16.0	X	
IX	51.80	21.40	26.80	43.80	45.65	10.55	47.0	36.0	17.0	X	
X	52.00	21.05	26.95	49.20	33.20	17.60	52.0	23.0	25.0	X	

MS
LE



SOLUTION

CORPS DE FOND

ENSEMBLE

IDENTIFICATION

ES-
SAIS

N°

InBr₃

KBr

H₂OInBr₃

KBr

H₂OInBr₃

KBr

H₂OK₃InBr₆ · 1.5 H₂O

"

"

"

"

XI

53.90

19.55

26.55

49.85

59.75

10.40

52.0

28.0

24.0

K₃InBr₆ · 1.5 H₂O

"

"

"

XII

55.70

18.90

25.40

53.50

26.60

19.90

54.0

24.0

22.0

"

"

"

"

XIII

56.30

18.0

25.70

52.65

32.0

15.35

55.50

22.0

22.0

"

"

"

"

XIV

58.0

17.40

24.60

54.15

30.75

15.10

56.0

24.0

20.0

"

"

"

"

XV

59.85

16.10

24.05

55.00

28.80

17.0

58.0

21.0

21.0

"

"

"

"

XVI

62.30

15.15

22.55

53.05

37.75

9.20

60.0

20.0

20.0

"

"

"

"

XVII

62.30

15.0

22.70

56.20

31.50

12.30

58.0

26.0

16.0

K₃InBr₆ · 1.5 H₂O
K₂InBr₅ · H₂O

"

"

"

XVIII

62.00

15.50

22.50

54.75

37.40

7.85

60.00

22.00

18.00

"

"

"

"

XIX

62.35

15.90

21.30

56.95

33.25

9.80

59.0

27.0

14.0

"

"

"

"

XX

62.00

15.40

22.60

59.0

28.20

12.80

61.0

20.0

19.0

"

"

"

"

ES-SAIS	SOLUTION				CORPS DE FOND				ENSEMBLE			IDENTIFICATION		
	InBr ₃	KBr	H ₂ O		InBr ₃	KBr	H ₂ O		InBr ₃	KBr	H ₂ O		RX	RAMAN
N°														
XXI	63.30	14	22.70							20.0	18.0		X	
XXII	64.75	11.15	24.10						15.0	21.0			X	
XXIII	67.10	10.50	22.40						14.0	20.0			X	
XXIV	71.15	7.35	21.50						12.0	19.0			X	
XXV	72.80	6.0	21.20						10.0	18.5			X	
XXVI	73.05	5.35	21.60							19.0			X	
XXVII	72.90	5.95	21.20						10.0	18.0			X	
XXVIII	73.55	5.75	20.70						8.0	18.0				X
XXIX	73.95	5.25	20.80						10.0	17.0				X
XXX	75.00	4.75	20.35						10.0	16.5			X	

1955

3°) Le corps de fond correspondant à la formulation $\text{InBr}_3\text{-2KBr-H}_2\text{O}$ est en équilibre avec des solutions issues de quatre points ensemble (XXI - XXIV) et possède un cliché de diffraction X identique à celui du chlorure $\text{K}_2\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}$.

4°) Un composé de formule globale $\text{InBr}_3 - \text{KBr} - 2\text{H}_2\text{O}$ a été caractérisé par deux points ensemble. (XXVIII - XXIX) ; il a été identifié sans ambiguïté par son spectre de diffusion Raman (Fig.I-5).

5°) Le domaine suivant, issu de trois points ensemble (XXX à XXXII) conduit à des équilibres solutions aqueuses saturées - corps de fond anhydre : $3\text{KBr} - 2\text{InBr}_3$, caractérisé par son spectre de diffraction X original.

6°) Un dernier domaine enfin correspond au corps de fond $\text{InBr}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ signalé dans le binaire correspondant.

Ces différents domaines sont délimités par des points de saturation et de double saturation dont les compositions sont reportées dans le tableau I-C-2.

InBr_3 en g/100g solution	KBr en g/100g solution	Saturation ou double saturation en
0	41	KBr
51.80	21.55	$\text{KBr} + \text{K}_3\text{InBr}_6, 1.5\text{H}_2\text{O}$
62.15	15.45	$\text{K}_3\text{InBr}_6, 1.5\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O})$
72.90	5.75	$\text{K}_2(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O}) + \text{K}(\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$
75	4.65	$\text{K}(\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2) + \text{K}_3\text{In}_2\text{Br}_9$
82.60	1.25	$\text{K}_3\text{In}_2\text{Br}_9 + \text{InBr}_3, 2\text{H}_2\text{O}$
85	0	$\text{InBr}_3, 2\text{H}_2\text{O}$

TABLEAU I-C-2 : Points caractéristiques de l'isotherme
(21°C) $\text{InBr}_3 - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$

La principale caractéristique de ce système $\text{InBr}_3 - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$ est l'existence, à 21°C , de quatre sels doubles à solubilité non congruente : $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isotypes des sels chlorés correspondants ainsi que deux autres corps de fond non signalés dans la littérature, à notre connaissance, $\text{KInBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{K}_3\text{In}_2\text{Br}_9$.

Si le domaine d'existence de $\text{KInBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ est limité, à la température de 21°C , quelques essais à des températures supérieures (25° , 30°C) ont montré qu'il était alors beaucoup plus étendu, au détriment de celui de son voisin $\text{K}_2(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O})$.

L'utilisation systématique de la spectroscopie Raman (Fig I-5) comme moyen d'identification des corps de fond dans cette zone du diagramme a permis d'établir sans ambiguïté l'existence de ce sel à 21°C , alors que l'interprétation des clichés de diffraction X sur poudre ne permettait pas de conclure.

L'obtention d'un composé anhydre $\text{K}_3\text{In}_2\text{Br}_9$ à partir d'un mélange de bromures en solution aqueuse peut paraître surprenante, d'autant plus qu'aucun composé défini répondant à cette formulation n'est signalé dans le diagramme binaire $\text{InBr}_3 - \text{KBr}$ ¹² établi par analyse thermique.

Un comportement analogue est signalé dans le système $\text{TlCl}_3 - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$ ^{6,9} avec l'obtention de $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$.

En accord avec ENSSLIN⁵ la température de 21°C retenue pour cette étude, est bien la limite inférieure du domaine d'existence de l'hydrate $\text{InBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ car une manipulation faite à 20° 7/10 a conduit à l'hydrate à $5\text{H}_2\text{O}$. Signalons enfin que dans cette étude du système $\text{InBr}_3 - \text{NaBr} - \text{H}_2\text{O}$, KARTZMARK⁷ conclue curieusement à la non existence de la forme hydratée de InBr_3 à 25°C .

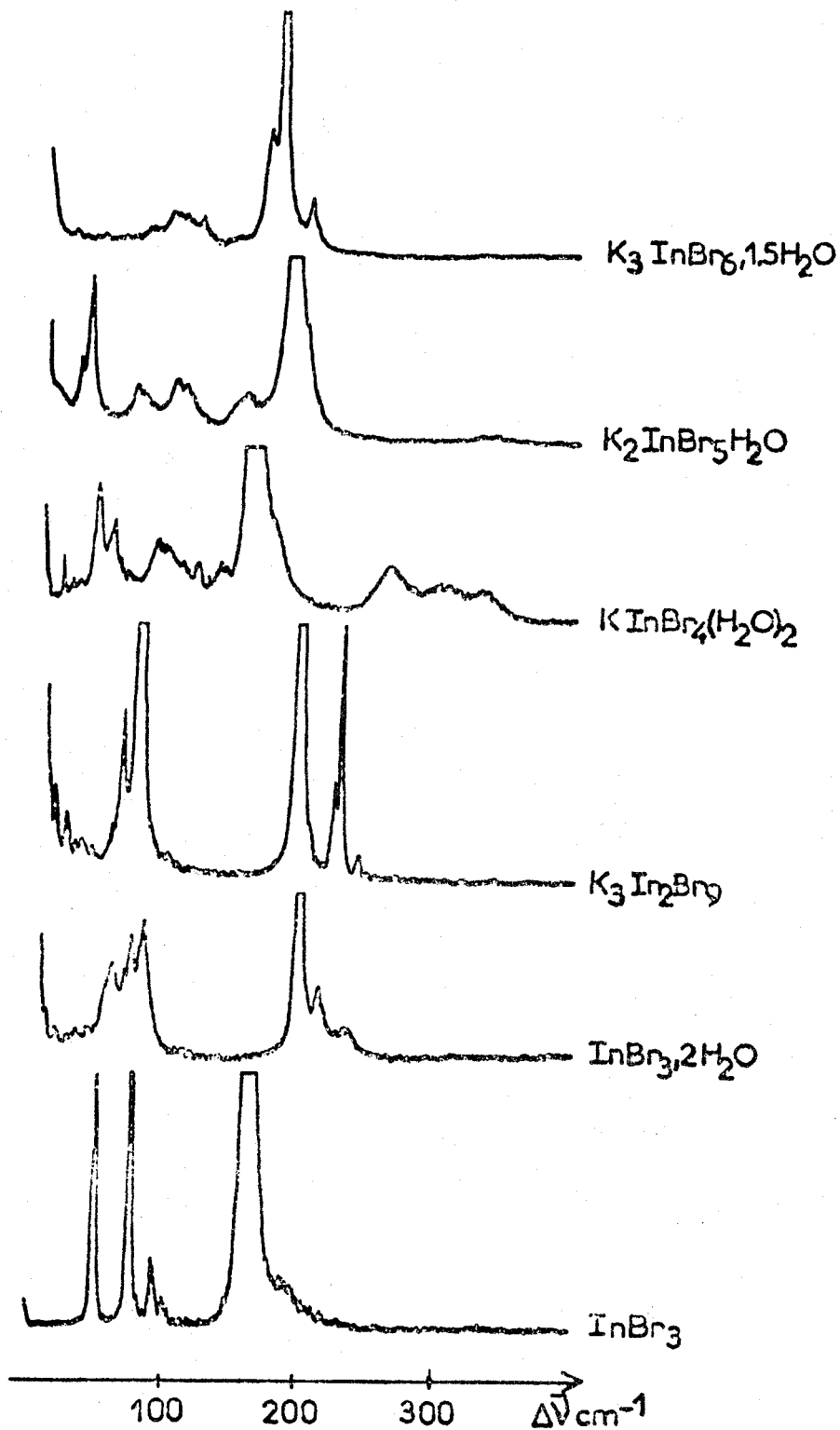


FIGURE I-5 : Identification des corps de fond par spectroscopie Raman



CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE DES $K_3 M^{III}_6 X_n \cdot nH_2O$

$M^{III} = IN, TL; X = Cl, Br$ ET $n = 1$ OU 1.5

A - DETERMINATION DE LA STRUCTURE :

A-I. HEXACHLOROINDATE DE POTASSIUM HYDRATE : $K_3InCl_6 \cdot H_2O$

a) RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE :

La connaissance du diagramme de solubilité des chlorures nous a permis de préparer sélectivement, par évaporation isotherme de solutions appropriées, des cristaux de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ stables à l'air. L'étude photographique préliminaire⁶⁶ a montré que ce sel cristallise dans le système quadratique, de maille $a = 15.72$ et $c = 18.08 \text{ \AA}$. Les conditions d'extinction limitant l'existence des réflexions sont :

$$hkl \quad h + k + l = 2n$$

$$hk0 \quad h + k = 2n$$

$$0kl \quad k + l = 2n$$

$$khl \quad l = 2n$$

En première analyse, les intensités des réflexions hkl et khl apparaissaient identiques, caractérisant le groupe de Laüe $\frac{4}{m}$, Les groupes d'espace possibles étaient alors : $I \frac{4}{m}$; $I422$; $I4mm$; $I\bar{4}2m$; $I\bar{4}m2$

Comme les clichés semblaient mettre en évidence, aussi bien pour la strate 0 que pour les strates supérieures la symétrie C_4 , l'axe de rotation étant l'axe c , nous en avons déduit que le groupe de point du cristal était $\frac{4}{m}$, ce qui nous avait conduit à retenir le groupe d'espace $I \frac{4}{m}$

Enfin, la détermination de la densité par la méthode pycnométrique, $d = 2.420 \text{ g/cm}^3$, conduisait au nombre peu courant de 14 motifs par maille ($d_{th} = 2.415$).

Ces résultats préliminaires avaient été rapprochés de ceux de HOARD et GOLDSTEIN¹³ concernant l'étude structurale du sel isoélectronique $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$: la maille est quadratique, elle contient 14 motifs et la structure décrite dans le groupe d'espace $I \frac{4}{m}$ est résumée dans le tableau

Les octaèdres centrés sur	2 Tl _I (.0 .0 .0)	ont pour sommets	4Cl	.0	.0	.142
			8Cl _{II}	.161	.0	.0
	4 Tl _{II} (.0 .5 .0)		8Cl _{III}	.0	.5	.142
			16Cl _{IV}	.386	.114	.0
	8Tl _{III} (.25 .25 .25)		16Cl _V	.181	-.181	.362
			16Cl _{VI}	.160	-.160	.163
			16Cl _{VII}	.364	.864	.25
Les potassium sont localisés en			2K _I	.0	.0	.5
			8K _{II}	.214	.214	.0
			16K _{III}	.0	.295	.132
			16K _{IV}	.0	.293	.376
Les oxygène sont en :			4 O _I	.0	.0	.347
			8 O _{II}	.173	.0	.5
			16 O _{III}	.0	.157	.276

TABLEAU II-A-1

b) ETUDE DANS LE GROUPE CENTROSYMETRIQUE I $\frac{4}{m}$ mm

Nous avons sélectionné un cristal de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ parfaitement parallélépipédique, de dimensions 0,29 X 0,24 X 0,15 mm entre des faces d'indices 001, $\bar{1}10$, et 110. Les paramètres de la maille trouvés au diffractomètre automatique sont : $a = 15,723 (9) \text{ \AA}$, $c = 18,069 (18) \text{ \AA}$



Les caractéristiques de l'enregistrement des intensités sont :

$$\lambda (\text{MoK}_\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$$

balayage $\omega - 2\theta$: vitesse en $\omega = 0.05 \text{ degré s}^{-1}$

largeur en $\omega = 1.0 \text{ degré}$

intervalle angulaire d'enregistrement : $2 < \theta < 36^\circ$ dans $1/8$ d'espace réciproque ; taches de référence : 013, 204, 413 contrôlées toutes les 2 heures.

On obtient 5073 réflexions qui sont corrigées de l'absorption ($\mu = 3.76 \text{ mm}^{-1}$) en utilisant une adaptation du programme de W. ALCOCK⁷⁰ ; le facteur de transmission varie entre 0.4399 et 0.5833. Ces données vérifiant l'identité des intensités pour les réflexions hkl et kh \bar{l} mentionnée précédemment, la moyenne est effectuée sur les réflexions équivalentes et 2208 réflexions indépendantes telles que $I > 3 \sigma(I)$ sont retenues.

Une tentative d'affinement à partir du modèle proposé par HOARD et GOLDSTEIN a conduit à un facteur d'accord : $R = 0,29$; nous avons repris entièrement la détermination de la structure cristalline de $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à l'aide de la chaîne de programmes MULTAN, basée sur l'utilisation des méthodes directes, et avec laquelle nous nous étions familiarisés lors de l'étude structurale des chloroaluminates alcalins².

Dans MULTAN, le calcul des facteurs de structure normalisés (E^2) nécessite l'introduction du groupement octaédrique InCl_6^{3-} ; nous avons retenu les caractéristiques géométriques de cet édifice dans la structure de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3 \text{InCl}_6 \cdot (\text{CH}_3\text{NH}_3) \text{Cl}^{15}$ où apparaît une distance moyenne $\langle \text{In-Cl} \rangle = 2.52 \text{ \AA}$.

Les caractéristiques de la détermination sont détaillées dans les tableaux II-A-2 à II-A-5 ci-après.

TABLEAU II-A-2 : Distribution des $\langle |E\vec{h}|^2 \rangle$ par groupes de parité
(p=pair, i=impair)

Groupes de parité	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	ensemble
$\langle E\vec{h} ^2 \rangle$	2,2073	0,0	0,0	0,7496	0,0	0,6365	0,4004	0,0	0,9842
Nombre de réflexions du groupe	4020	0	0	3996	0	4296	4256	0	16568

Etant donné les écarts observés, ces valeurs ont été renormalisées à 1.

Cette distribution particulière, résultant des extinctions dues à la symétrie du réseau cristallographique, n'est pas favorable au bon déroulement du programme MULTAN.

TABLEAU II-A-3 : Distribution statistique des $|E\vec{h}|^2$:

	Expérimental	Théorique	
		Centrique	Acentrique
$\langle E\vec{h} ^2 \rangle$	0,9999	1,0	1,0
$\langle E\vec{h} ^2 - 1 \rangle$	0,7916	0,9680	0,7360
$\langle E\vec{h} \rangle$	0,8698	0,7980	0,8860
% de $ E\vec{h} $ supérieurs à 2,0	2,6	0,1	0,1
	2,1	4,6	1,8
	1,0	37	36,8

Ces tests indiquent plutôt une structure non centrosymétrique.

150 valeurs de E (> 1.47) et 1200 relations $\Sigma 2$ ont été utilisées et ont

conduit à :

TABLEAU II-A-4 : Résultats de $\Sigma 2$ et CONVERGE

Indices des réflexions	$ \vec{E}_h $	Phases (degrés)	Type de réflexions
13 6 I	1,94	360	fixe l'origine Ensemble de départ
5 3 8	2,63	0,180	
12 6 6	2,22		
6 2 4	2,07		

TABLEAU II-A-5 : Figures de mérite calculées par FASTAN

	ABSFOM	PSIZERO	RESID	COMBINED FOM
MAXIMA	1,396	$0,1082 \times 10^4$	46,54	2,0
MINIMA	0,772	$0,3006 \times 10^3$	17,91	1,02
SOLUTION CHOISIE	1,396	$0,1082 \times 10^4$	17,91	2,0

Parmi les 8 solutions calculées, celle présentant ABSFOM maximum a été choisie. La synthèse de Fourier réalisée à l'aide des phases ainsi calculées conduit à la localisation d'octaèdres InCl_6^{3-} dans une configuration équivalente au modèle proposé par HOARD et GOLDSTEIN pour $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, à une translation $(0 \frac{1}{2} 0)$ du réseau près. Malheureusement l'affinement des paramètres et des coefficients de température isotropes, puis anisotropes ne converge que vers $R = 0,28$ pour les strates d'ordre n et $R=0,16$ pour la strate 0.

c) ETUDE DANS LE SYSTEME TRICLINIQUE

Cet échec pouvant être imputé à la symétrie élevée du système quadratique à corps centré, nous avons pensé tourner la difficulté en tentant de résoudre la structure dans le système triclinique, dont la maille particulière ($a = b = 14.34 \text{ \AA}$, $c = 15.72 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 56.64^\circ$; $\gamma = 66.43^\circ$) conduit, par la réduction de Dirichlet, à la maille quadratique convention-

nelle :

$$a = 15,72 \text{ \AA}$$
$$c = 18,10 \text{ \AA}$$

La transformation des données, après avoir généré les octants : $h \bar{k} l$, $h k \bar{l}$, $h \bar{k} \bar{l}$, s'effectue par le produit des matrices :

$$\begin{pmatrix} H_T \\ K_T \\ L_T \end{pmatrix} = \text{CUB} \times \begin{pmatrix} H_Q \\ K_Q \\ L_Q \end{pmatrix}$$

avec

$$\text{CUB} = \begin{pmatrix} .5 & -.5 & .5 \\ -.5 & -.5 & .5 \\ .0 & -1.0 & .0 \end{pmatrix}$$

On obtient ainsi, après élimination des Friedel, 7012 réflexions.

Leur traitement par la chaîne de programme MULTAN conduit à une distribution des $|\vec{E}h|^2$ guère plus satisfaisante que dans la tentative précédente.

TABLEAU II-A-6 : Distribution des $\langle |E\vec{h}|^2 \rangle$ par groupe de parité

Groupes de parité	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	Ensemble
$ E\vec{h} ^2$	3,6907	0,4554	0,4554	0,6010	0,4549	0,7519	0,7512	0,4555	1,0061
Nombre de réflexions du groupe	2022	1818	1818	1442	1818	1644	1644	1818	14024

Ces valeurs ont été renormalisées à 1.

TABLEAU II-A-7 : Distribution statistique des $|E\vec{h}|^2$

	Expérimental	Théorique	
		Centrique	Acentrique
$\langle E\vec{h} ^2 \rangle$	0,9994	1,0	1,0
$\langle E\vec{h} ^2 - 1 \rangle$	0,6649	0,9680	0,7360
$\langle E\vec{h} \rangle$	0,9082	0,7980	0,8860
Pourcentage de $ E\vec{h} $ supérieurs à			
2,7	0,2	0,7	0,1
2,0	1,2	4,6	1,8
1,0	37,4	31,7	36,8

Ces tests conduisent plutôt à une hypothèse non centrosymétrique.

499 valeurs de $E > 1.55$ et 2000 relations $\Sigma 2$ ont été utilisées .



A l'issue de la procédure "CONVERGE" la fixation automatique de l'origine n'est pas possible. Nous fixons alors les phases de 3 réflexions linéairement indépendantes, c'est-à-dire telles que le déterminant défini par leurs indices

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

soit égal à 1 (groupe spatial P1)

en incluant dans l'ensemble de départ 4 réflexions ; celles-ci sont choisies parmi un ensemble tel qu'il utilise les plus nombreuses et les plus fortes interactions.

TABLEAU II-A-8 : Résultats de $\Sigma 2$ et CONVERGE

Indices des réflexions	$ \vec{Eh} $	Phases	Type de réflexion
4 $\bar{1}$ 3	2,79	360	définissent
1 1 6	2,19	360	
3 $\bar{3}$ $\bar{7}$	1,90	360	l'origine
2 $\bar{1}$ $\bar{3}$	3,57	45,135	Fixe l'énantio- morphie
1 $\bar{2}$ 3	3,57	$\pm 45, \pm 135$	Ensemble
2 5 3	3,57	"	de
1 4 5	2,79	"	départ

TABLEAU II-A-9 : Figures de mérite calculées par FASTAN

	ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
maxima	1,2133	$0,4268 \times 10^3$	30,65	1,9998
Minima	1,0598	$0,2533 \times 10^3$	22,60	1,0620
Solution choisie	1,0864	$0,2578 \times 10^3$	25,01	1,9378

Le nombre de combinaisons ainsi produites est de 128. La solution retenue sur les critères PSI ZERO minimum et COMBFOM le plus grand possible conduit à une synthèse de Fourier qui ne permet de définir partiellement que 3 octaèdres InCl_6^{3-} sur les sept attendus.

L'introduction de leurs paramètres et leur affinement, suivi d'une série de Fourier différence, ne permet malheureusement pas de caractériser le reste de la structure.

L'une des possibilités d'augmenter l'efficacité du programme MULTAN, lorsqu'un grand nombre d'atomes est attendu dans l'unité asymétrique, est d'accroître le nombre de relations Σ_2^{71} ; la version utilisée ne permettant pas cette pratique, nous avons eu recours à la procédure "MAGIC INTEGERS" ^{72,73} qui s'intercale entre les sous programmes "CONVERGE" et "FASTAN" : partant de 4 phases connues (3 définissent l'origine et 1 fixe l'énantiomorphe), cette procédure prend en compte dans l'ensemble de départ, un nombre plus important de phases représentées en termes de "Magic integers" ; la séquence retenue (3,5,7,13) conduit à l'évaluation de 40 phases pour les ensembles de départ : 4 connues, 10 primaires et 26 secondaires.

Parmi les 50 ensembles issus des différentes combinaisons, ceux choisis sur le test PSIZERO minimum, significatif pour les structures non centrosymétriques, ne conduisent pas à des environnements géométriques satisfaisants pour les atomes d'Indium. Par contre, l'ensemble des phases caractérisé par "ABS FOM" et "COMBINED FOM" maximum montre, à partir de 100 pics localisés sur une synthèse de Fourier, que les atomes d'indium sont au centre d'octaèdres caractérisés par des orientations différentes. L'affinement de ces positions, suivi d'une série de Fourier différence permet l'identification successive des atomes de potassium et de quelques atomes d'oxygène. Pour les facteurs de température isotropes et les positions de 73 atomes indépendants, le facteur de reliabilité ne converge que vers $R = 0,13$, à partir des 2000 réflexions les plus fortes.

d) L'EXPLOITATION DE CES RESULTATS CONDUIT AUX CONSTATATIONS SUIVANTES :

α) Les atomes d'indium sont localisés dans des positions très voisines des positions particulières du groupe spatial $P\bar{1}$; les autres atomes (Cl, K, O) se correspondent approximativement 2 à 2 par la relation : $x y z, \bar{x} \bar{y} \bar{z}$. Néanmoins, la description correspondante de la structure dans le groupe d'espace $P\bar{1}$, par 45 atomes indépendants, ne conduit qu'à un $R = 0,105$, avec des facteurs de température anisotropes, et à partir des 2000 réflexions les plus fortes.

β) La correspondance entre les paramètres atomiques dans le système réel quadratique centré obtenu par la réduction de "Dirichlet", se fait par :

$$\begin{pmatrix} x_q \\ y_q \\ z_q \end{pmatrix} = \text{CUB}^{\#} \begin{pmatrix} x_T \\ y_T \\ z_T \end{pmatrix}$$

CUB^{**} = transposée de la matrice CUB utilisée pour les changements d'indices hkl.

Cette opération nous donne là encore une description de la structure équivalente à celle de HOARD et GOLDSTEIN.

γ) Si cette tentative de résolution de la structure confirme la géométrie et l'orientation des octaèdres $InCl_6^{3-}$ localisés dans les sites de multiplicité 4 (.0, .5, .0) et 8 (.25, .25, .25) dans le système quadratique, par contre elle situe le problème au niveau des 2 octaèdres localisés en (.0, .0, .0) : l'indium ne reste pas au centre de l'octaèdre et un atome de chlore introduit dans un site équivalent à (.0, .0, -.142) s'affine avec un coefficient de température isotrope double de ceux des autres chlores ; enfin si les potassium K_{II} , K_{III} et K_{IV} et les oxygènes O_{III} (Tableau II-A-1, p26) se retrouvent, les potassium équivalents à K_I (.0, .0, .5) et leur environnement par les oxygènes O_I et O_{II} , ne s'affinent pas dans les sites tricliniques correspondants.

A-2. DETERMINATION COMPAREE DES STRUCTURES DE $K_3InCl_6 \cdot H_2O$; $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$ ET $K_3TlCl_6 \cdot 1.5 H_2O$:

L'utilisation des méthodes directes n'a permis que la résolution partielle de la structure de l'hexachloroindate de potassium monohydraté ; la comparaison avec les résultats de HOARD et GOLDSTEIN relatifs à $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ nous a conduit à douter de la validité du modèle structural proposé par ces auteurs. Nous avons donc préparé des cristaux de l'hexachlorothallate de potassium hydraté. (c.f. annexe) afin d'en reprendre l'étude structurale, parallèlement aux composés isotypes $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ et $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$. Nous reportons au tableau II-A-10 les conditions d'enregistrement des données, au diffractomètre automatique (λ MoK $_{\alpha}$), ainsi que la description des cristaux de $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$ et $K_3TlCl_6 \cdot 1.5H_2O$ utilisés.

TABEAU II-A-10

	$K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$	$K_3TlCl_6 \cdot 1.5H_2O$
Paramètres de la maille (Å)	a = 16,563(7) c = 10,936(6)	a = 15,839(5) c = 18,098(7)
Z = 14 debs dcals	3,34 3,34	2,90 2,92
Conditions d'enregistrement : vitesse en ω largeur en ω intervalle angulaire	$0,03 \text{ } ^\circ \text{ s}^{-1}$ $(1,20 + 0,0 \text{ tang } \theta) \text{ } ^\circ$ $2 \leq \theta \leq 30 \text{ } ^\circ$	$0,03 \text{ } ^\circ \text{ s}^{-1}$ $(1,20 + 0,20 \text{ tang } \theta) \text{ } ^\circ$ $2 \leq \theta \leq 35 \text{ } ^\circ$
Taches de référence contrôlées toutes les 2 heures	$\bar{2}20, 4\bar{4}0, \bar{2}\bar{2}\bar{4}$	01 $\bar{3}$, 214, 413
Nombre de réflexions enregistrées, dans 1/8 d'espace réciproque	2344 (I>2 σ I)	2753 (I>3 σ I)
Indices des faces et dimensions définissant le cristal (cm)	(001) 0,0218 (110) 0,0172 ($\bar{1}\bar{1}0$) 0,0218	(001) 0,0072 (100) 0,0092 (110) 0,0090 ($\bar{1}\bar{1}0$) 0,0090
Coefficient d'absorption linéaire (mm ⁻¹)	19,45	14,554
Facteurs de transmission limites	0,032258 < T < 0,11147	0,13832 < T < 0,23955
Nombre de réflexions gardées après correction d'absorption et moyennes des équivalentes	1399	1548

BUS
LILLE

Dans l'étude comparative envisagée, la méthode de l'atome lourd, ainsi que la méthode de substitution isomorphe (comparaison Indium-Thallium d'une part, et Chlore-Brome d'autre part) pouvaient raisonnablement conduire à la détermination complète de la structure de ces composés.

I) La méthode de l'atome lourd pouvait favorablement être mise en oeuvre pour $K_3TlCl_6 \cdot 1.5H_2O$; celle-ci est en effet utilisée lorsque la structure comporte un petit nombre d'atomes lourds (de numéro atomique élevé, ici Tl) à côté d'un grand nombre d'atomes plus légers (Cl, K, O) ; la fonction de Patterson devient alors plus aisée à interpréter, tout au moins en ce qui concerne les positions relatives des atomes lourds, car les pics de Patterson unissant ces atomes émergent d'un fond composé des vecteurs lourd-léger et léger-léger.

Sur la fonction de Patterson calculée à partir des 1548 réflexions retenues, nous relevons de tels pics en (.0, .0, .0), (.0, .5, .0), et (.25, .25, .25) qui peuvent s'interpréter suivant le modèle de HOARD et GOLDSTEIN.

Un essai d'affinement avec l'intégralité de leurs données conduit à un facteur de reliabilité de 0,292, dans le groupe d'espace $I \frac{4}{m}$.

Lors de l'étude photographique préliminaire, nous avons remarqué sur les clichés de cristal tournant (la rotation se faisant autour de l'axe 4) que les strates paires étaient beaucoup plus intenses que les strates impaires (fait valable également pour les hexabromo et chloro indates de potassium hydratés).

Les 1548 réflexions retenues sont séparées en 1058 réflexions quelconques et 490 réflexions $h k l$ telles que $h, k, l = 2n$; 320 de ces

dernières sont ensuite sélectionnées sur le critère $h' + k' + l' = 2n$, indices rapportés à la maille : $a' = \frac{a}{2} = 7,919 \text{ \AA}$ et $c' = \frac{c}{2} = 9,049 \text{ \AA}$ dont le volume est $1/8$ de celui de la maille initiale.

En accord avec la fonction de Patterson réalisée sur toutes les données, l'introduction de Tl en $(0,0,0)$ conduit à un $R = 0,18$; après une synthèse de Fourier différence, l'introduction de 8Cl en $(x, x, 0)$, 4Cl en $(0, 0, z)$, 4 K en $(x, 0, z)$ avec des coefficients de température isotropes mène à un $R = 0,118$; une série de Fourier différence permet ensuite la localisation d'atomes de chlore d'abord en $(x, 0, 0)$ puis en (x, x, z) correspondant à un $R = 0,093$, ce qui confirme l'existence de trois types d'orientation pour les octaèdres de coordination du Thallium.

La transposition de ce résultat dans la maille $a = 15.839$ et $c = 18.098$, avec la symétrie du groupe $I \frac{4}{m}$, nous a amené à tester l'introduction de 14 Tl suivant les configurations.

- α) 2Tl en $(0, 0, 1/2)$
4Tl en $(0, 1/2, 0)$ $R = 0.42$
8Tl en $(1/4, 1/4, 1/4)$
- β) 2Tl en $(0, 0, 0)$
4Tl en $(0, 1/2, 0)$ $R = 0.42$
8Tl en $(1/4, 1/4, 1/4)$
- γ) 1Tl $(0, 0, 0)$
1Tl $(0, 0, 1/2)$
4Tl $(0, 1/2, 0)$ $R = 0,35$
8Tl $(1/4, 1/4, 1/4)$

- δ) 2T_I (0, 0, z)
 4T_I (0, 1/2, 1/4) R = 0,30
 8T_I (x, x, 0)

Il est intéressant de noter que le cas de figure le plus favorable (δ) introduit un maximum de degrés de liberté sur les paramètres atomiques des T_I.

L'introduction de cette combinaison, suivie de synthèses de Fourier différence successives, permet l'identification des atomes de chlore et de potassium attendus par la stoechiométrie, ainsi que celle d'un certain nombre d'oxygènes ; l'affinement de leurs positions et de leurs coefficients de température isotropes, puis anisotropes, converge vers R = 0,138 pour toutes les données et R = 0,068 pour la strate 0.

2T _I en (4e) : .0, .0, .278	2Cl _I en (4e) : .0, .0, .124
	2Cl _{II} en (4e) : .0, .0, .390
	8Cl _{III} en (16n) : .0, .164, .265
4T _{II} en (4d) : .0, .5, .25.	8Cl _{II} en (8g) : .0, .5, .109
	I6Cl _V en (16n) : .125, .125, .250
8T _{III} en (8h) : .246, .246, .0	I6Cl _{VI} en (16i) : .359, .132, .0
	I6Cl _{VII} en (16m) : .343, .343, .109
	I6Cl _{VIII} en (16m) : .171, .171, .109
I6K _I en (16n) : .201, .0, .125	
I6K _{II} en (16n) : .201, .0, .275	
8K _{III} en (16m) : .292, .292, .250	
2K _{IV} en (4e) : .0, .0, .275 entourés octaédriquement par de l'oxygène.	

Ces résultats résumés au tableau II-A-11 montrent que les $2Tl_I$, localisés dans un site de multiplicité 4, s'affinent nettement au-dessus du plan des Cl_{III} ; par ailleurs les coefficients de température anisotrope des Cl_I deviennent très grands alors que ceux de K_{IV} et des oxygènes qui l'entourent deviennent négatifs.

Ces éléments nous ont amené à écarter le groupe d'espace centrosymétrique $I \frac{4}{m}$. L'introduction de degrés de liberté supplémentaires sur les paramètres atomiques des atomes métalliques était possible, dans le groupe de Laue $\frac{4}{m}$, avec les groupes d'espace non centrosymétriques : $I 4mm$ et $I \bar{4}2m$.

L'introduction de 14 Tl a donné :

$I \bar{4}2m$	$2Tl$ en (4e): 0, 0, z (z = 1/4) $4Tl$ en (4d): 0, 1/2, 1/4 $8Tl$ en (8i): x, x, z (z = 0)	} R = 0,275
$I 4mm$	$2Tl$ en (2a): 0, 0, z (z = 1/4) $4Tl$ en (4b): 0, 1/2, z (z = 1/2) $8Tl$ en (8c): x, x, z (z = 0)	} R = 0,245

A ce stade de l'étude, des mesures d'optique non linéaire ont été réalisées sur des échantillons mono et polycristallins de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ et $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$; l'existence d'un signal montre (tableau II-A-12) sans ambiguïté l'absence de centre de symétrie dans ces composés.

TABLEAU II-A-12

Echantillon	$K_3InCl_6 \cdot H_2O$ cristal	$K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$ cristal poudre	quartz (référence)
signal (mv)	3	8	3

Continuant l'étude de l'hexachlorothallate de potassium hydraté, nous avons retenu l'hypothèse la plus favorable : le groupe d'espace $I 4mm$. L'utilisation de synthèses de Fourier différence successives a conduit à la localisation des atomes de chlore entourant octaédriquement les atomes de thallium situés en (4b) et (8c), ainsi que cinq chlores autour des Tl en (2a) ; puis nous trouvons sans ambiguïté 8 potassium dans un site (8c) et quatre fois 8K dans des sites du type (8d) ; l'affinement de ces différentes positions converge vers $R = 0,08$. Dans la maille, il nous reste alors à localiser 2Cl et 2K, pour respecter la stoechiométrie K_3TlCl_6 , ainsi que les oxygènes des molécules d'eau.

Un essai d'introduction des deux chlores manquants dans une position (.0, .0, .120), qui complète l'environnement octaédrique des Tl en (2a), n'est pas concluant : en deux cycles d'affinement le facteur de température isotrope atteint la valeur de 17. L'introduction de ce modèle structural incomplet conduit à des facteurs d'accord de $R = 0,11$ pour $K_3InBr_6 \cdot 1,5H_2O$ et $R = 0,076$ pour $K_3InCl_6 \cdot H_2O$.

2) La résolution de la structure butant sur un problème de localisation d'halogènes, il était alors intéressant d'utiliser la méthode de substitution isomorphe.

Une synthèse de Fourier différence réalisée sur l'hexabromoindate de potassium hydraté, montrait l'existence d'un maximum de densité électronique en (.5, .664, .250) : l'introduction de deux brome dans ce site, utilisant un taux d'occupation de 1/4 abaissait sensiblement le facteur de reliabilité ($R = 0,09$). Comme il restait encore de la densité électronique en cet endroit, nous avons d'abord introduit six atomes d'oxygène, complétant ainsi l'occupation du site. L'affinement de leurs facteurs de température anisotrope

montrant un allongement excessif dans la direction y, les deux espèces atomiques ont été séparées en deux positions voisines. Sur la synthèse de Fourier différence suivante, les pics résiduels ont approximativement la même intensité et sont localisés en : (.0, .0, .120), (.5, .5, .125) ; (.5, .5, .380) et (.5, y, z) avec y = .335 et z voisin de .0 et .5.

Nous complétons alors l'environnement octaédrique des atomes d'Indium situés en 2a en introduisant 2 oxygène en (.0, .0, .120) ; puis considérant que 1/2 K et 1 atome d'oxygène ont une densité électronique relativement identique, nous plaçons les atomes de potassium dans les positions (I/2, I/2, z), affectés de taux d'occupation 1/2 ; les autres positions sont complétées par des oxygènes, en accord avec les distances interatomiques K-O connues.

L'affinement des taux d'occupation des sites occupés par des oxygènes nous montre la présence de 21 molécules d'eau dans la maille de $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$. Un affinement similaire conduit au même résultat pour l'hexachlorothallate de potassium, alors que la maille de l'hexachloroindate n'en contient que 14, confirmant ainsi la formulation avancée lors de l'établissement des diagrammes ternaires de solubilité.

Le groupe d'espace I 4mm ne possédant pas de centre de symétrie, nous avons le choix entre les deux énantiomères. La configuration absolue peut être atteinte dans ce cas, grâce à la dispersion anormale.

Lorsque celle-ci est prise en compte le facteur de structure s'écrit :

$$F = \sum_n (f_n + \Delta f'_n + i\Delta f''_n) e^{2i\pi \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_n}$$

ou

$$F = \sum_n (f_n + \Delta f'_n + i\Delta f''_n) (\cos \phi_n + i \sin \phi_n)$$

ϕ est la phase de l'onde diffractée par l'atome n et s'écrit :

$$\phi_n = 2\pi \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_n = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$F = \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \cos \phi_n - \sum_n \Delta f''_n \sin \phi_n + i \{ \sum_n \Delta f''_n \cos \phi_n + \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \sin \phi_n \}$$

Dans le cas d'une structure centrosymétrique, $\sum_n \Delta f''_n \sin \phi_n = \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \sin \phi_n = 0$,
 et $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$; la dispersion anormale introduisant seulement un terme B
 imaginaire dans l'expression du facteur de structure ($F = A + iB$), donc
 une phase différente de 0 ou π .

Dans le cas d'une structure non centrosymétrique, F_{hkl} n'est
 plus égal à $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ et la loi de Friedel n'est plus respectée. L'expression
 de F montre que le changement de hkl en $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ équivaut à changer le signe
 de $\Delta f''$. Donc celui qui conduira à la valeur du facteur de reliabilité
 la plus faible permettra d'atteindre la configuration absolue.

Dans le cas de $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$ l'utilisation de signes négatifs
 pour les valeurs de $\Delta f''$ laisse la valeur de R inchangée (0,075) ce qui ne
 permet pas de choisir. Par contre dans le cas de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$, l'introduc-
 tion de signes négatifs pour $\Delta f''$ augmente de façon significative le facteur
 de reliabilité ; ce fait étant également observé dans le cas de
 $K_3TlCl_6 \cdot 1.5H_2O$, l'affinement final des structures de ces trois composés a
 été fait en utilisant les valeurs positives des $\Delta f''$.

B - CARACTERISATION STRUCTURALE DE $K_3InCl_6 \cdot H_2O$

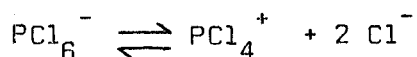
B-1, DESCRIPTION DE LA STRUCTURE :

L'affinement de ce modèle structural à partir des 2208 réflexions

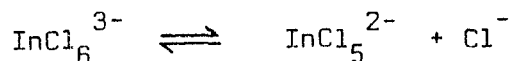
retenues pour $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ converge vers les facteurs de reliabilité $R = 0,029$ et $R_w = 0,036$. Le rejet de 26 réflexions telles que la différence $(F_{obs} - F_{cal}) > 3xE$, E étant l'écart type, abaisse ces indices à $R = 0,026$ et $R_w = 0,026$, le poids attribué à chaque réflexion étant égal à l'unité.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux II-B-1 et II-B-2 ; la disposition des ions dans I/θ de maille est représentée à la figure II-1, les distances et les angles intraioniques apparaissent sur les figures II-2-3-4 et les distances interioniques sont reportées au tableau II-B-3.

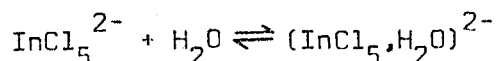
L'originalité majeure de cette structure est l'existence d'ions chlorure "libres", dont c'est la première caractérisation par diffraction X, dans les composés inorganiques complexes. L'existence de tels ions a été récemment démontrée dans PCl_5 à l'état solide ; si l'ionisation bien connue : $PCl_4^+ PCl_6^-$ a été confirmée pour des halogénures mixtes comme $P_2Cl_9Br^{74}$, les travaux récents de FINCH et coll.^{75,76,77} ont prouvé l'existence de plusieurs phases, et notamment la phase III de PCl_5 résultant de la dissociation :



Si ceci a été confirmé par l'utilisation de techniques telles que la diffusion Raman la résonance magnétique nucléaire ou la microcalorimétrie, jusqu'à présent aucune détermination structurale par diffraction X n'a confirmé ces exemples de dissociation de complexes halogénés en halogénures simples. Dans $K_3InCl_6 \cdot H_2O$, le modèle de structure obtenu peut provenir de la dissociation :



suivie de l'équilibre :



décrit antérieurement⁶⁶ dans l'étude de la déshydratation de $K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$.

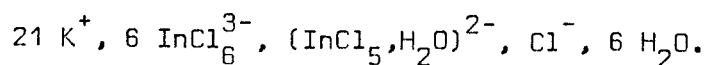
Cette hypothèse est confirmée par la comparaison des configurations géométriques relatives des anions : InCl_5^{2-} dans $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{InCl}_5^{29}$; $(\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans $\text{M}_2^{\text{I}}(\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O})$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{NH}_4$)^{22,78} et $(\text{In}(3)\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans la structure de $\text{K}_3\text{InCl}_6\text{H}_2\text{O}$.

Dans l'anion InCl_5^{2-} , qui a la configuration d'une pyramide à base carrée, l'atome d'indium est situé à 0,59 Å au-dessus de la base, avec un angle de 103,9° entre les liaisons In-Cl axiale et In-Cl équatoriale.

L'anion $(\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O})^{2-}$ est un octaèdre légèrement déformé : l'atome d'indium central est situé à 0,07 Å du plan moyen équatorial, avec une distance In-O de 2,21 Å.

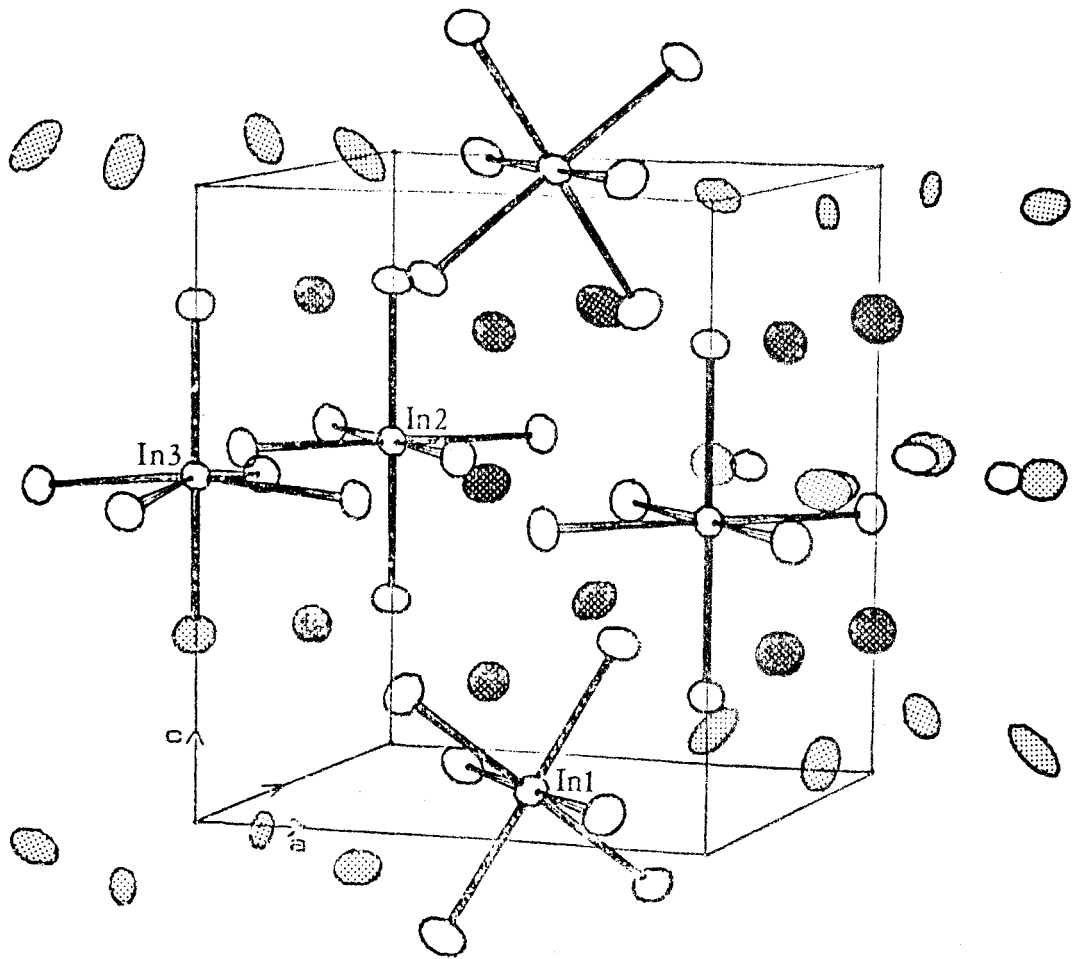
Sur la figure II-4, nous constatons que l'ion résultant de la dissociation décrite précédemment possède une géométrie intermédiaire entre les deux extrêmes que nous venons de décrire ; la pyramide formée par les 5 atomes de chlore et l'indium est plus écrasée que $(\text{InCl}_5)^{2-}$, In(3) étant localisé à 0,24 Å au dessus du plan de base, et l'angle entre les liaisons In-Cl axiale et In-Cl équatoriales valent 95,4°. La distance In(3) - O(I) (2,26 Å) est plus longue que son homologue dans $(\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O})^{2-}$, mais elle implique néanmoins l'appartenance de O(I) à l'octaèdre de coordination de l'indium.

Le composé de formule globale $\text{K}_3\text{InCl}_6\text{H}_2\text{O}$ peut donc être décrit par :



Les oxygènes des molécules d'eau sont répartis dans les sites (2a) pour O(1), alors que O(2), O(3) et O(4) sont localisés en (8d) avec des taux d'occupation 1/2.

Cette caractérisation structurale de $\text{K}_3\text{InCl}_6\text{H}_2\text{O}$ a été acceptée à la publication dans "Reviews in Inorganic Chemistry".



1/8 de maille de $K_3 InCl_6 \cdot H_2O$




atomes d'oxygène 
de chlore 
de potassium 

FIGURE 11-1



TABLEAU II-B-1 Coordonnées atomiques ($\times 10^5$ pour In, Cl, K ; $\times 10^4$ pour O)

	x/a		y/b		z/c	
In1	24357 (2)		24357 (2)		499 (7)	
Cl1.1	35645 (8)		13208 (7)		599 (12)	
Cl1.2	15060 (9)		15060 (9)		8966 (14)	
Cl1.3	30700 (9)		30706 (9)		12025 (14)	
Cl1.4	33417 (9)		33417 (9)		- 7905 (13)	
Cl1.5	18005 (11)		18005 (11)		- 10949 (15)	
In2	0		50000		25700	
Cl2.1	0		50000		12268 (19)	
Cl2.2	0		50000		39196 (19)	
Cl2.3	11404 (8)		61551 (8)		25732 (13)	
In3	0		0		27378 * (8)	
Cl3.1	0		0		40793 (22)	
Cl3.2	0		15988 (10)		26060 (14)	
K1	21001 (8)		21001 (8)		25590 (15)	
K2	0		29263 (13)		12452 (13)	
K3	0		29532 (13)		39536 (13)	
K4	50000		21420 (15)		13151 (15)	
K5	50000		21935 (17)		37735 (15)	
K6	50000		50000		11877 (65)	
K7	50000		50000		37568 (76)	
Cl4	50000		37184 (52)		25010 (58)	
O1	0		0		1477 (7)	
O2	5000		3378 (6)		281 (5)	
O3	5000		3346 (9)		2505 (12)	
O4	5000		3362 (15)		4719 (11)	

* coordonnée arbitraire fixant l'origine



TABLEAU II-B-2 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope
(x 10⁵) de K₃InCl₅, H₂O

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
In1	163 (1)	133 (1)	123 (1)	15 (1)	17 (1)	17 (1)
C11.1	270 (4)	204 (4)	215 (3)	06 (3)	47 (5)	38 (5)
C11.2	309 (5)	333 (5)	214 (8)	- 37 (6)	58 (4)	59 (4)
C11.3	310 (5)	310 (5)	157 (8)	17 (8)	- 22 (4)	- 22 (4)
C11.4	207 (4)	207 (4)	155 (5)	- 26 (6)	44 (3)	44 (3)
C11.5	360 (5)	360 (5)	204 (6)	- 1 (7)	- 57 (4)	- 57 (4)
In2	175 (2)	129 (2)	124 (2)	0	0	0
C12.1	295 (11)	205 (9)	126 (8)	0	0	0
C12.2	334 (11)	226 (10)	111 (8)	0	0	0
C12.3	227 (4)	160 (4)	216 (3)	- 53 (2)	0 (4)	7 (4)
In3	136 (2)	130 (2)	111 (3)	0	0	0
C13.1	255 (8)	255 (8)	125 (11)	0	0	0
C13.2	244 (5)	145 (5)	105 (5)	0	0	10 (4)
K1	283 (4)	289 (4)	184 (4)	122 (5)	21 (4)	21 (4)
K2	253 (7)	204 (7)	108 (5)	0	0	24 (5)
K3	268 (8)	278 (7)	104 (5)	0	0	- 15 (5)
K4	377 (8)	356 (9)	232 (8)	0	0	81 (8)
K5	233 (7)	400 (14)	237 (7)	0	0	- 73 (7)
K6	505 (7)	505 (37)	211 (88)	0	0	0
K7	1080 (73)	1080 (76)	214 (40)	0	0	0
C14	333 (35)	224 (27)	127 (20)	0	0	- 11 (23)
C1	356 (34)	333 (34)	150 (33)	0	0	0
C2	225 (20)	403 (16)	348 (33)	0	0	276 (31)
C3	571 (62)	331 (30)	244 (47)	0	0	- 33 (66)
C4	280 (40)	662 (105)	379 (57)	0	0	- 220 (64)

BUS
LILLE

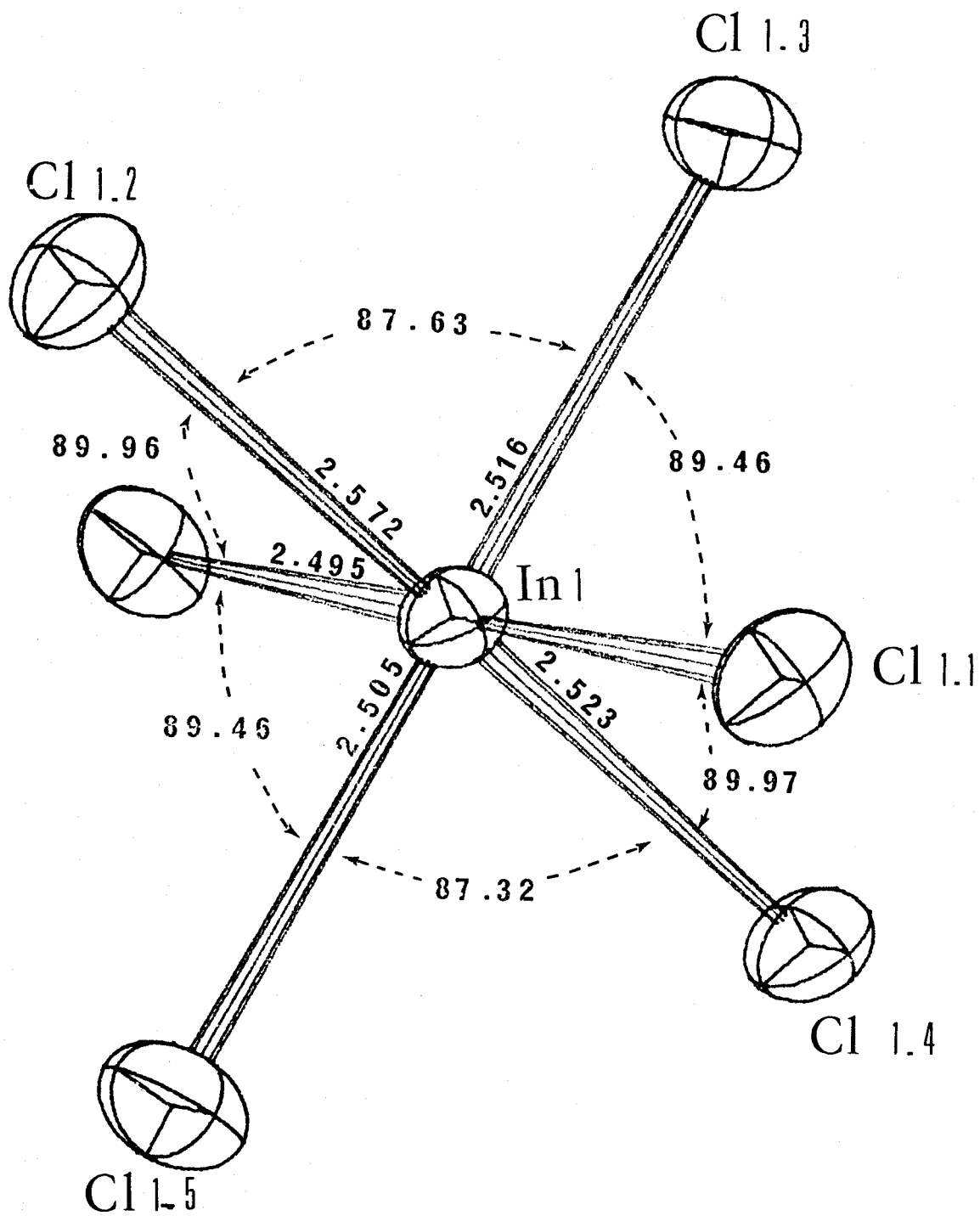


FIGURE II-2 : Distances (Å) et angles (°) dans l'anion $(\text{In}(1) \text{Cl}_6)^{3-}$



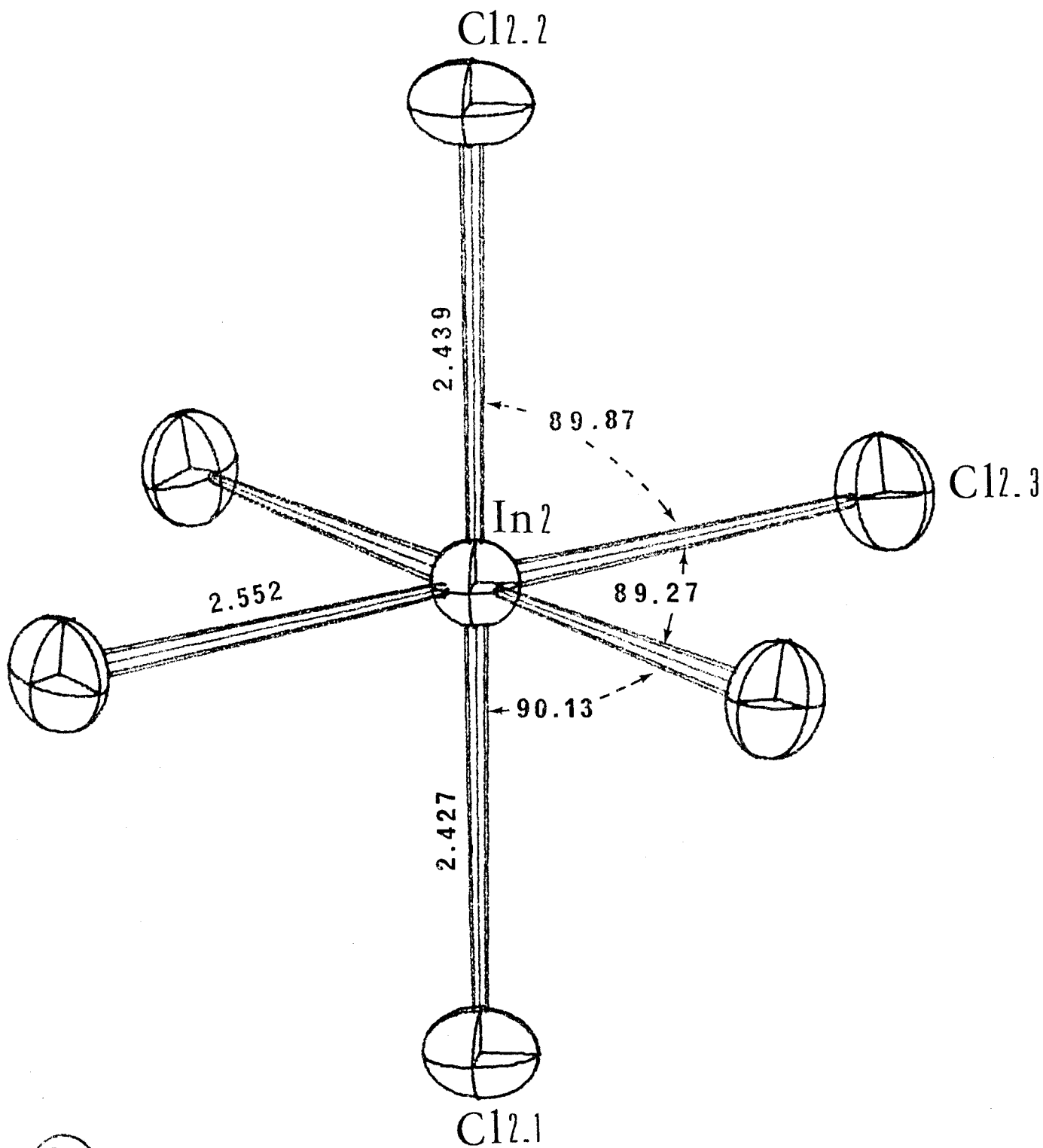


FIGURE II-3 : Distances (Å) et angles (°) dans l'anion $(\text{In}(2) \text{Cl}_6)^{3-}$

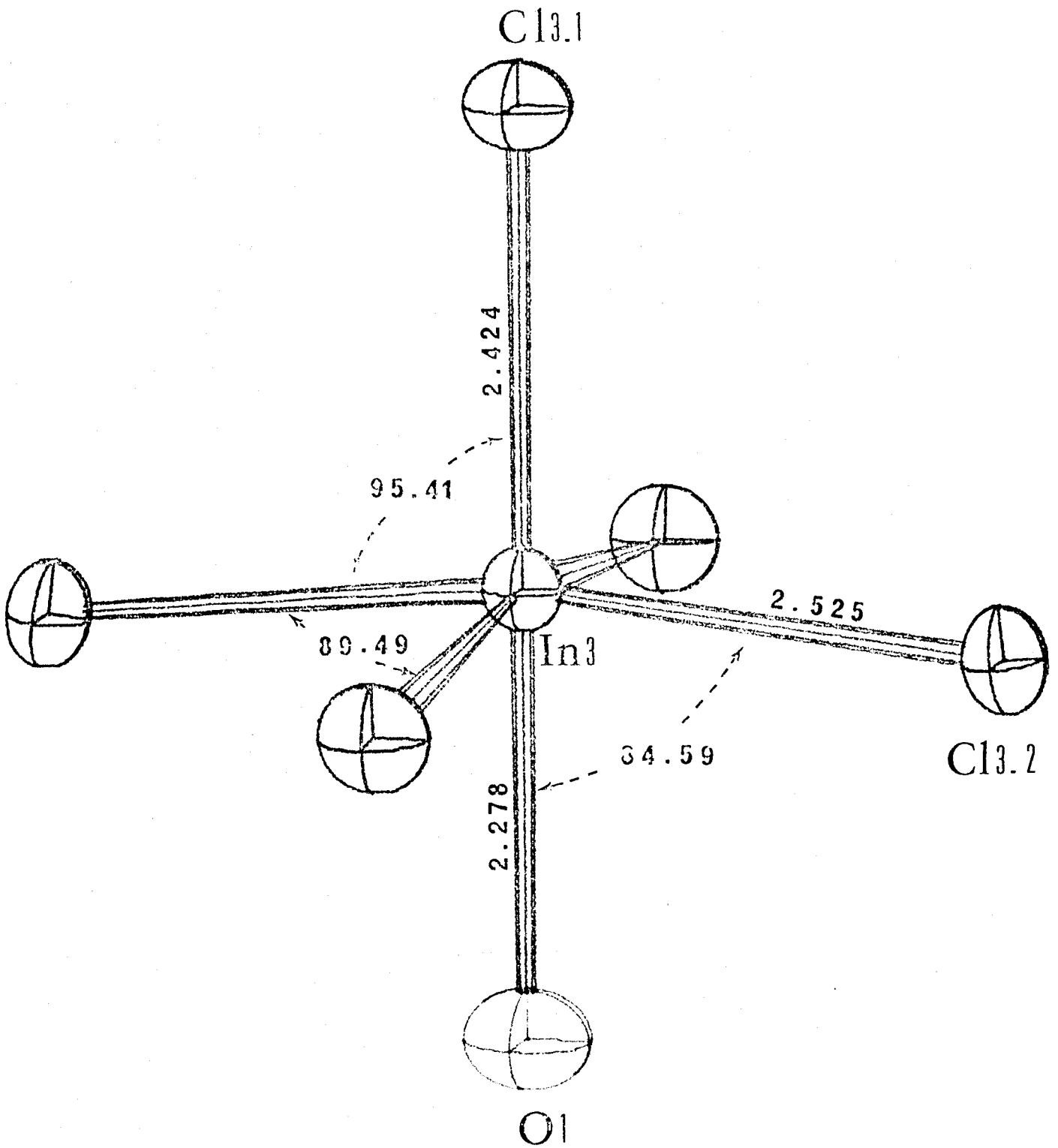


FIGURE II-4 : Distances (Å) et angles ($^\circ$) dans l'anion $(\text{In(3)Cl}_5\text{O(11)})^{-2}$



TABLEAU II-B-3 Distances interioniques (\AA) autour des cations K^+

K1.....	C12.3	(4/010)	3.131 (2)
	C12.3	(8/100)	3.131 (2)
	C11.4	$(2/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	3.140 (3)
	C11.3	(1/000)	3.266 (3)
	C11.2	(1/000)	3.281 (3)
	C13.2	(1/000)	3.396 (1)
	C13.2	(5/000)	3.396 (1)
	C11.5	$(2/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	3.448 (3)
K2.....	C11.1	(5/000)	3.147 (2)
	C1.1.1	(8/000)	3.147 (2)
	C13.2	(1/000)	3.225 (3)
	C12.1	(1/000)	3.261 (2)
	C11.2	(1/000)	3.315 (2)
	C11.2	(3/000)	3.315 (2)
	C12.3	(4/010)	3.326 (3)
	C12.3	(2/010)	3.326 (3)
	04	$(4/\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2})$	3.42 (2)
K3.....	02	$(4/\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2})$	3.184 (9)
	C12.2	(1/000)	3.219 (2)
	C11.1	$(2/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	3.224 (2)
	C11.1	$(4/\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2})$	3.224 (2)
	C13.2	(1/000)	2.235 (3)
	C11.4	$(2/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	3.340 (2)
	C11.4	$(4/\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2})$	3.340 (2)
	C12.3	(4/010)	3.377 (3)
	C12.3	(2/010)	3.377 (3)



K4.....	02	(1/000)	2.70	(1)
	{	03	(1/000)	2.86 (2)
		C14	(1/000)	3.275 (9)
		C12.3	(5/000)	3.309 (3)
		C12.3	(8/100)	3.309 (3)
		C11.3	(1/000)	3.372 (2)
		C11.3	(3/100)	3.372 (2)
		C12.1	(5/000)	3.373 (2)
		C11.1	(1/000)	3.451 (3)
		C11.1	(3/100)	3.451 (3)

K5.....	04	(1/000)	2.51	(2)
	{	03	(1/000)	2.92 (2)
		C14	(1/000)	3.32 (1)
		C11.5	$(2/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	3.252 (2)
		C11.5	$(4/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	3.252 (2)
		C12.3	(5/000)	3.278 (3)
		C12.3	(8/100)	3.278 (3)
		C11.1	$(6/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	3.337 (3)
		C11.1	$(7/\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	3.337 (3)
		C12.2	(5/000)	3.459 (3)

K6.....	02	(1/000)	3.03	(11)
	02	(5/000)	3.03	(11)
	02	(4/010)	3.03	(11)
	02	(8/100)	3.03	(11)
	C14	(1/000)	3.11 (13)	ou 03 (1/000) 3.52 (2)
	C14	(5/000)	3.11 (13)	03 (5/000) 3.52 (2)
	C14	(4/010)	3.11 (13)	03 (4/010) 3.52 (2)
	C14	(8/100)	3.11 (13)	03 (8/100) 3.52 (2)



K7.....	04	(1/000)	3.11	(2)					
	04	(5/000)	3.11	(2)					
	04	(4/010)	3.11	(2)					
	04	(8/100)	3.11	(2)					
	C14	(1/000)	3.03	(1)	ou	03	(1/000)	3.45	(2)
	C14	(5/000)	3.03	(1)		03	(5/000)	3.45	(2)
	C14	(4/010)	3.03	(1)		03	(4/010)	3.45	(2)
	C14	(8/100)	3.03	(1)		03	(8/100)	3.45	(2)

code des positions équivalentes :

1 : x y z	5 : y x z
2 : \bar{x} \bar{y} z	6 : \bar{y} \bar{x} z
3 : \bar{x} y z	7 : y \bar{x} z
4 : x \bar{y} z	8 : \bar{y} x z

02 (4/010) signifie que 02 est en position 4, translaté de 0a, 1b, 0c.

B-2, ETUDE DE $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ PAR SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

Il existe dans la littérature de nombreux travaux relatifs aux vibrations de l'ion $InCl_6^{3-}$, réalisés aussi bien par diffusion Raman que par absorption infrarouge. Ceux-ci concernent surtout des sels en solution et les auteurs se contentent d'attribuer les principales bandes des spectres correspondant aux vibrations fondamentales de l'anion $InCl_6^{3-}$ (tableau II-B-4).

Fréquences (cm^{-1})	γ_1 (R)	γ_2 (R)	γ_3 (IR)	γ_4 (IR)	γ_5 (R)	γ_6 (inactive)
Références						
57 (1960)	275	175			130	
36 (1967)	271	193	250	157	149	
37 (1968)	275	175	248	161	130	
38 (1969) H	(275)	(175)	(248)	(161)	(130)	94 calculée
35 (1970)	283		266			
44 (1971)	268		245	150		
47 (1971)	290	250	248	184	185	130 calc.
54 (1971)	283					142
41 (1972)	275	176	245	151	130	
40 (1973) *	(275)	(175)	(248)	(161)	(130)	87 calc.

* (valeurs) d'après ADAMS et MORRIS³⁷

TABLEAU II-B-4 : Fréquences des vibrations fondamentales de l'anion $(InCl_6)^{3-}$ données dans la littérature

La connaissance de la structure cristalline de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ nous permet d'envisager une attribution plus complète et détaillée du spectre de diffusion Raman, enregistré selon la convention de PORTO⁷⁹ sur un monocristal orienté, à la température ambiante et au cours d'un refroidissement jusqu'à température de l'azote liquide.

I) Etude des modes internes :

La proportion de motifs $(InCl_5, H_2O)^{2-}$ dans la maille étant de 1/6, le spectre Raman du cristal sera principalement représentatif de l'anion $(InCl_6)^{3-}$. A l'état isolé, celui-ci possède la symétrie O_h dont la représentation irréductible s'écrit :

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

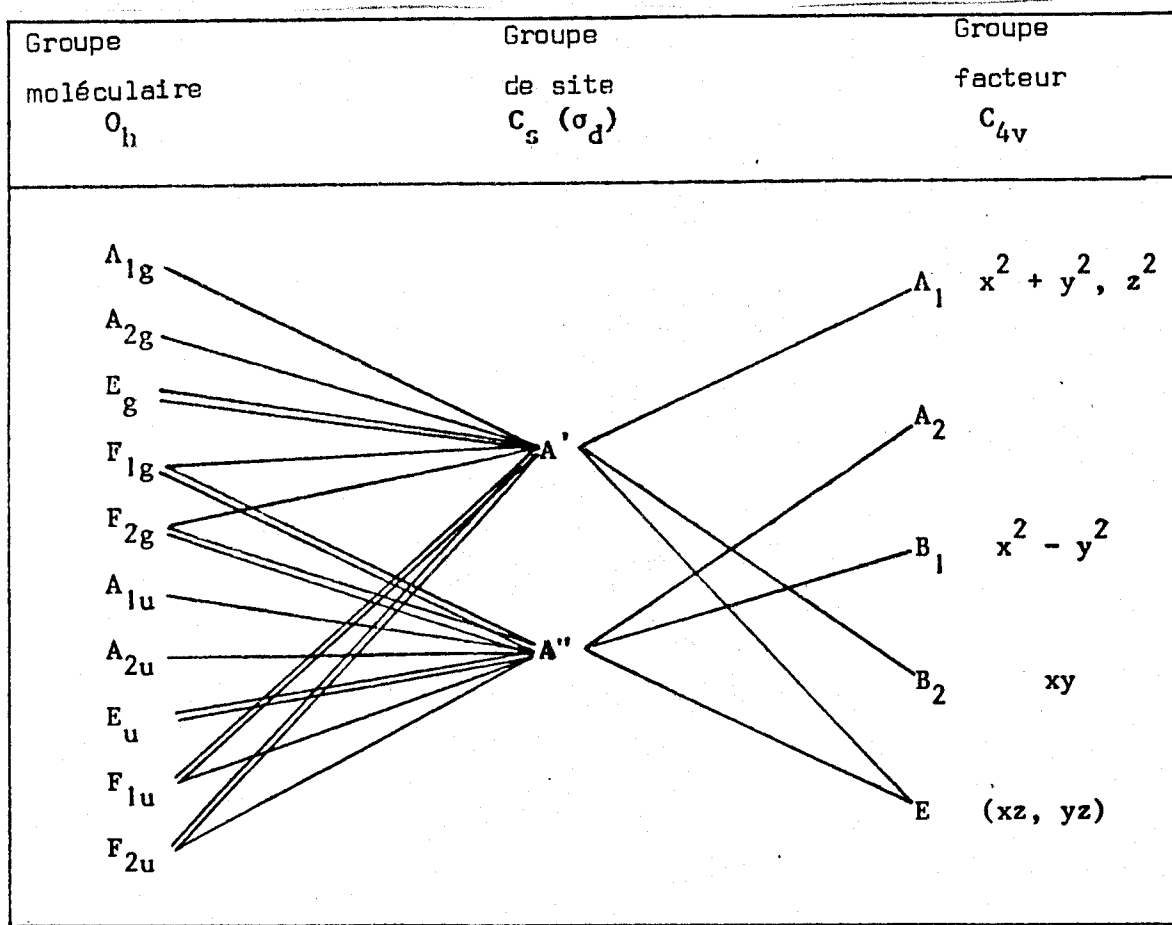
Le spectre Raman du sel $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ en solution aqueuse comporte les trois modes attendus soit : une raie polarisée intense à 291 cm^{-1} relative au mode A_{1g} , et deux raies larges et dépolarisées à 150 et 129 cm^{-1} attribuables respectivement aux espèces E_g et F_{2g} . Quant aux deux modes F_{1u} actifs en absorption infrarouge, ils sont signalés dans la littérature (tableau II-B-4) vers 250 et 160 cm^{-1} . A l'état solide, les édifices anioniques se singularisant par des symétries de site et des orientations différentes, nous avons tenté d'identifier leurs modes de vibration respectifs en tenant compte de leurs environnements. L'attribution des différentes composantes de ces modes est basée sur la mesure du taux de dépolérisation des raies sur les spectres du cristal orienté, enregistrés à la température de l'azote liquide. Cette attribution est résumée en fin d'exposé, au tableau II-B-5 p⁷⁰

Ia) Etude de l'anion $(In(I)Cl_6)^{3-}$ situé en 8c (C_s)

a) Etude théorique

Le dénombrement effectué selon la méthode de HALFORD⁸⁰ conduit

au tableau de corrélations suivant :

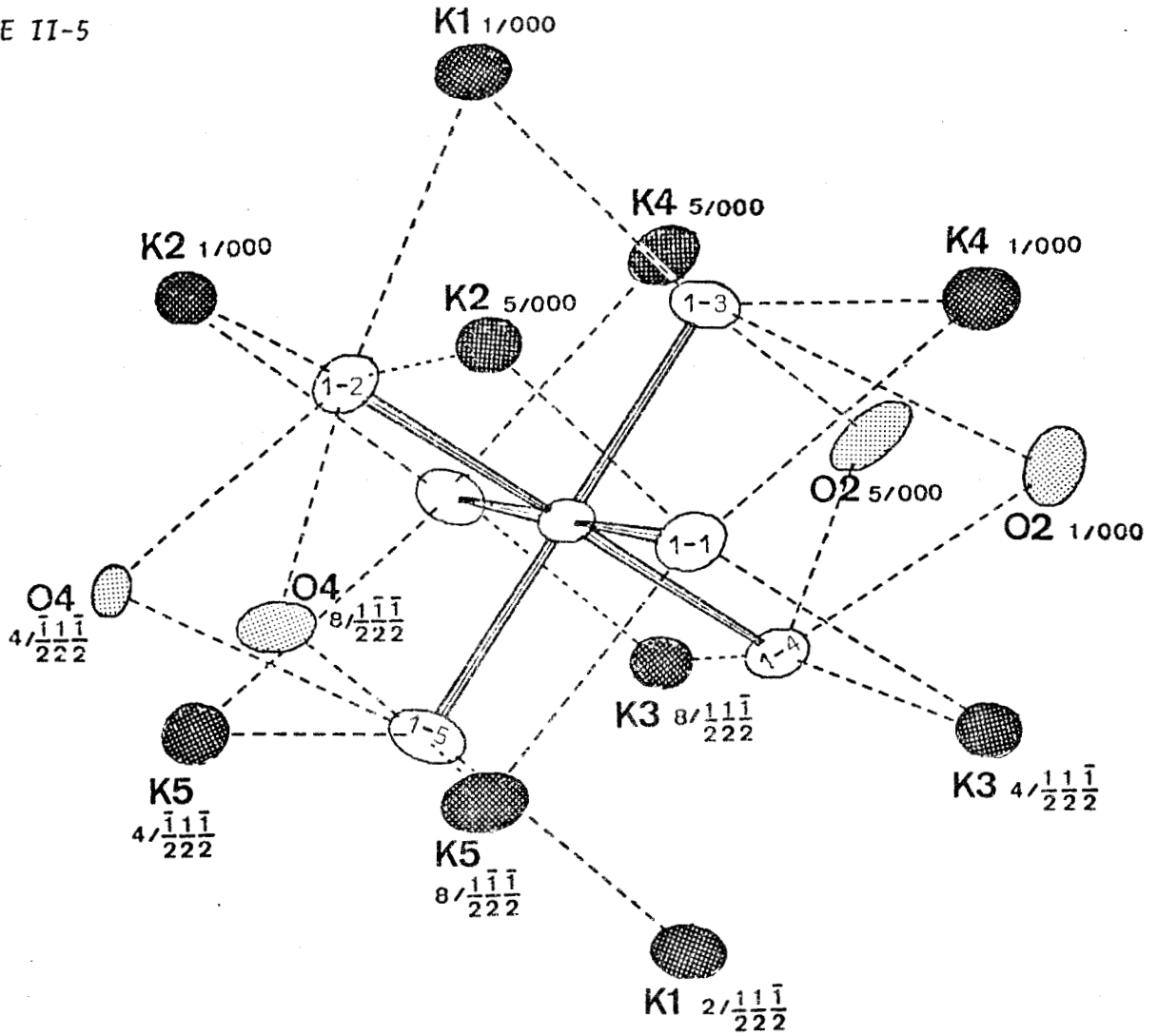


Le mode A_{1g} relatif à la fréquence ν_1 éclate en trois composantes : $A_1 + B_2 + E$, le mode E_g (ν_2) en six : $2A_1 + 2B_2 + 2E$, et le mode F_{2g} (ν_5) en neuf : $A_1 + B_2 + E + 2A_2 + 2B_1 + 2E$. Par effet de site et couplage intermoléculaire, les modes F_{1u} ($\nu_{3,4}$), F_{2u} (ν_6) sont rendus actifs en diffusion Raman : chacun d'eux donne neuf composantes : $2A_1 + 2B_2 + 2E + A_2 + B_1 + E$.

β) Environnement de l'anion $(In (I)Cl_6)^{3-}$

Dans cet édifice représenté figure II-5 les chlores axiaux Cl (I-I) sont entourés par 4 K^+ à des distances variant de 3.147 Å à 3.451 Å, alors que les chlores équatoriaux n'ont que 3 K^+ proches voisins distants de 3.140 à 3.372 Å. Par ailleurs les distances chlore-oxygène suivantes :

FIGURE II-5



$$\begin{aligned}
 \text{Cl(I-4)} - \text{O(2)} \left(\frac{1}{000} \right) &= 3.248 \text{ \AA} \\
 \text{Cl(I-2)} - \text{O(4)} \left(\frac{8}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \right) &= 3.189 \text{ \AA} \\
 \text{Cl(I-2)} - \text{O(4)} \left(\frac{4}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \right) &= 3.189 \text{ \AA} \\
 \text{Cl(I-5)} - \text{O(4)} \left(\frac{8}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \right) &= 3.201 \text{ \AA} \\
 \text{Cl(I-5)} - \text{O(4)} \left(\frac{4}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \right) &= 3.201 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

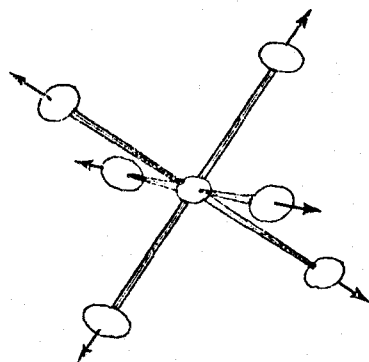
sont plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals (3,28 Å) des atomes concernés et laissent présumer l'existence de liaisons hydrogène du type O - H.....Cl

γ) Attribution des modes de vibration de $(\text{In(I)}\text{Cl})_6^{3-}$

La fréquence ν_I , d'espèce A_{1g} pour l'ion isolé, est localisée à



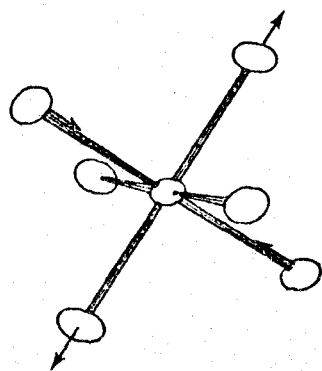
291 cm^{-1} en solution aqueuse. Ce mode correspond à l'élongation totalement symétrique des liaisons In(I)-Cl.



Le spectre de diffusion Raman du monocristal présente deux raies intenses situées à 288 cm^{-1} et 274 cm^{-1} à température ambiante, qui glissent vers des valeurs de fréquences plus élevées lorsque nous refroidissons le cristal (respectivement 292 et 277 cm^{-1} à 80K). La valeur de la fréquence d'élongation symétrique peut être considérée comme représentative des liaisons In-Cl du plan équatorial ; or les écarts notés sur les longueurs de ces liaisons (Fig II-2) ne sont pas assez importants pour expliquer l'existence de deux raies à ces valeurs de fréquences. L'anion $(\text{In}(\text{I})\text{Cl}_6)^{3-}$ est situé approximativement entre deux plans de cations K^+ , dont la présence perturbe peu les mouvements d'élongation des liaisons In(I)Cl dans le plan équatorial. Il est donc logique d'obtenir une valeur de fréquence d'élongation symétrique proche de celle relevée pour l'échantillon en solution aqueuse. Nous attribuons la raie à 288 cm^{-1} (292 cm^{-1} à 80K) à la fréquence d'élongation symétrique ν_s (In(I)-Cl).

La fréquence ν_2 relative au mode E_g^- est située à une valeur de 150 cm^{-1} pour le sel en solution aqueuse. Ce mode représente un mouvement d'élongation antisymétrique des liaisons In(I)-Cl ; comme pour la ν_s , les interactions avec les ions K^+ sont faibles

et perturbent peu la vibration. Nous situons donc la raie correspondante à 162 cm^{-1} à température ambiante (162 et 168 cm^{-1} à 80K en tenant compte des effets de couplage intermoléculaire).



Le mode F_{1u} correspondant à la vibration ν_3 est caractérisé par un mouvement de la liaison Indium-Chlore faisant intervenir l'atome central In(I). Cette espèce est donnée dans la littérature à une valeur de fréquence de 250 cm^{-1} .

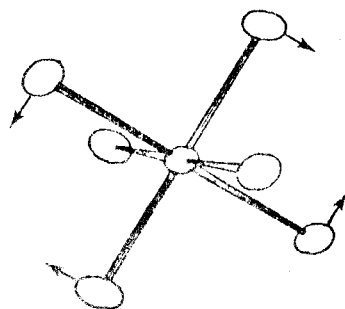
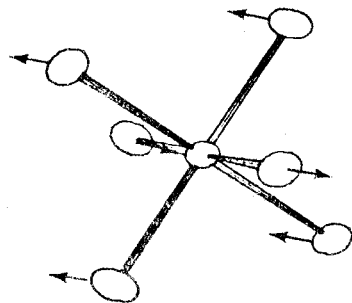
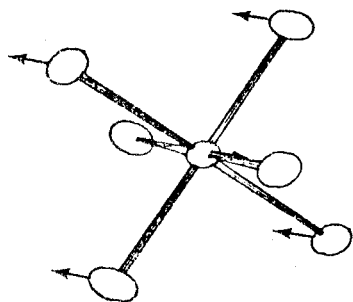
Nous remarquons que deux faibles bandes localisées à 227 cm^{-1} et 188 cm^{-1} à température ambiante glissent de façon similaire vers les hautes fréquences lors de l'abaissement de température (232 et 194 cm^{-1} à 80K) ; le même phénomène a

été constaté lors de l'étude du mouvement d'élongation totalement symétrique (A_{1g}). Les édifices $(\text{In}(\text{I})\text{Cl}_6)^{3-}$ étant les plus nombreux (8 dans la maille), ce mode est attribué à la bande la plus intense et située à la valeur de fréquence la plus forte (217 cm^{-1}).

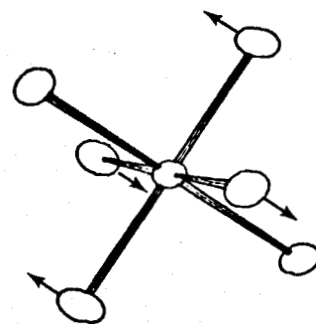
Le second mode F_{1u} relatif à la fréquence ν_4 est signalé dans la littérature vers 160 cm^{-1} . Son mouvement est caractérisé par des déformations hors du plan.

Il est moins sensible à l'environnement que les mouvements d'élongation des liaisons ; pour cette raison, ce mode est localisé à $168-169 \text{ cm}^{-1}$ à la température de l'azote liquide.

La fréquence ν_5 (mode F_{2g}) est située à la valeur de 129 cm^{-1} sur le spectre Raman de la solution aqueuse. Ce sont des mouvements de ciseaux dans le plan équatorial qui caractérisent cette espèce, nous lui affectons la valeur 149 cm^{-1} à 80K.



Quand au dernier mode F_{2u} , attribuable à la fréquence ν_6 , et inactif en spectroscopie vibrationnelle, il a été localisé (tableau II-B-4) à des valeurs calculées : 94, 92, 130 cm^{-1} . Il est relatif à des mouvements de torsion, et nous lui avons affecté le faible massif situé vers 116-125 cm^{-1} à 80K.



Ib) Etude de l'anion $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ situé en 4b (C_{2v})

α) Etude Théorique

Le tableau de corrélations ci-dessous, établi selon la méthode de HALFORD, permet le dénombrement des modes attendus :

Groupe moléculaire O_h	Groupe de site $C_{2v} (\sigma_v)$	Groupe facteur C_{4v}
A_{1g}	A_1	A_1 $x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}		
E_g	A_2	A_2
F_{1g}		
F_{2g}	B_1	B_1 $x^2 - y^2$
A_{1u}		
A_{2u}	B_2	B_2 xy
E_u		
F_{1u}	E	E (xz, yz)
F_{2u}		

Le mode A_{1g} comporte alors deux composantes $A_I + B_I$, le mode E_g quatre $A_I + B_I + A_2 + B_2$ le mode F_{2g} quatre : $A_I + B_I + 2E$, chacun des modes F_{1u} quatre : $A_I + B_I + 2E$ et le mode F_{2u} quatre également $A_2 + B_2 + 2E$.

β) Environnement de l'anion $(In(2)Cl_6)^{3-}$

La figure II-6 montre que la coordination chlore-potassium est ici caractérisée par les indices 4 pour les chlores axiaux (Cl(2-1) et Cl(2-2) et 5 pour les atomes de chlore équatoriaux. L'atome K(1) a la particularité d'être situé dans le plan équatorial de l'édifice $(In(2)Cl_6)^{3-}$ approximativement dans la direction In(2)-Cl(2-3), à 3.131 \AA de ce dernier.

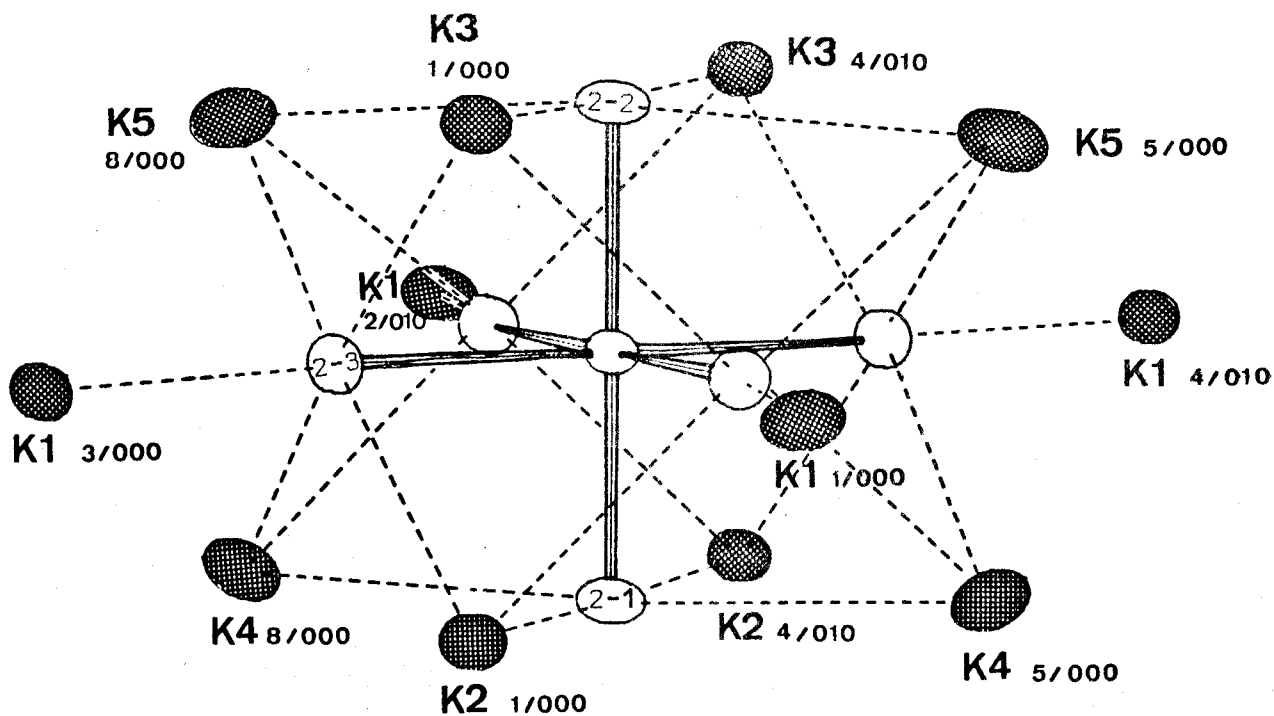


FIGURE II-6

γ) Attribution des modes de vibration de $(In(2)Cl_6)^{3-}$

Comme dans l'édifice $(In(I)Cl_6)^{3-}$ précédemment étudié, les différences de longueur des liaisons In(2)Cl ne sont pas assez importantes pour expliquer le dédoublement de la bande correspondant au mode A_{1g} en deux raies situées à 288 et 274 cm^{-1} à la température ambiante. Par ailleurs

dans le cas de l'ion $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$, la présence de l'atome K(1) dans l'axe In(2) - Cl(2-3) exerce des contraintes importantes sur les mouvements d'élongation symétrique des liaisons équatoriales qui ont pour effet d'abaisser la valeur de la fréquence du mode A_{1g} . En conséquence, nous attribuons la raie à 274 cm^{-1} à la vibration ν_5 (In-Cl). Les deux composantes A_I et B_I de ce mode sont localisées à 277 cm^{-1} à 80K.

Le mouvement d'élongation antisymétrique relatif au mode E_g subit ici des contraintes plus importantes que dans l'ion $(\text{In}(I)\text{Cl}_6)^{3-}$, du fait de l'environnement cationique. Lors de l'étude Raman de $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^{78}$ que nous détaillerons au chapitre suivant, nous avons montré que pour ce mode particulier de vibration, quand l'effet d'une perturbation augmente la valeur de la fréquence augmente également ; en nous aidant des mesures du taux de dépolarisation des raies sur les spectres d'un cristal orienté, à 80K, nous situons cette espèce à 177 cm^{-1} .

La fréquence ν_3 , d'espèce F_{1u} , est caractérisée par un mouvement de parapluie (impliquant l'atome central) qui est donc sensible à l'environnement, et est plus perturbé pour l'édifice $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ que pour l'ion $(\text{In}(I)\text{Cl}_6)^{3-}$. Nous lui attribuons par conséquent la faible raie observée à 188 cm^{-1} à température ambiante. Comme les interactions chlore-potassium sont du même ordre de grandeur pour les différents édifices anioniques concernés par des déformations hors du plan, nous localisons le second mode F_{1u} à la même valeur que celui de l'ion $(\text{In}(I)\text{Cl}_6)^{3-}$ soit $168-169 \text{ cm}^{-1}$ à 80K.

Pour le mode F_{2g} , le mouvement de ciseaux dans le plan équatorial n'est gêné que par les atomes K(I), tandis que celui dans les deux autres plans perpendiculaires est fortement perturbé par les ions K(2), K(3), K(4), et K(5). En tenant compte de ces interactions et de la mesure du taux de

dépolarisation des raies, nous attribuons les composantes A_I et B_I à la valeur de fréquence $|4I| \text{ cm}^{-1}$ et les composantes E à $|34| \text{ cm}^{-1}$, à 80K.

L'environnement cationique ne perturbe pas plus le mouvement de torsion caractérisant le mode F_{2u} dans l'anion $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ que dans $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$; nous situons la bande correspondante à $|22| \text{ cm}^{-1}$ à la température de l'azote liquide.

Ic) Etude de l'édifice $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ situé en 2a (C_{4v})

a) Etude Théorique

La description de la structure montre que la molécule d'eau, qui fait partie de l'octaèdre de coordination de $\text{In}(3)$, n'est pas impliquée dans des interactions du type liaison hydrogène car la distance interanionique la plus courte est $\text{O}(I) - \text{Cl}(I-2) = 3.509 \text{ \AA}$; par conséquent la molécule d'eau peut être considérée ponctuelle et la symétrie moléculaire de l'édifice $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ est C_{4v} . Les vibrations fondamentales de cet ion sont décrites par la représentation totalement réduite :

$$\Gamma_v = 4 A_I(R, ir) + 2 B_I(R) + B_2(R) + 4 E(R, ir)$$

Etant donné que la symétrie des groupes moléculaires, de site et facteur est la même : C_{4v} , il n'y a pas d'effet de site et de couplage intermoléculaire. Le dénombrement théorique dans le cristal est donc le même que celui de l'ion isolé.

B) Environnement de l'édifice $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$

La figure II-7 rend compte de l'environnement cationique de l'édifice $(\text{In}(3)\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$. La coordination chlore-potassium est caractérisée par les indices 4 pour les chlore équatoriaux et 0 pour le chlore axial.

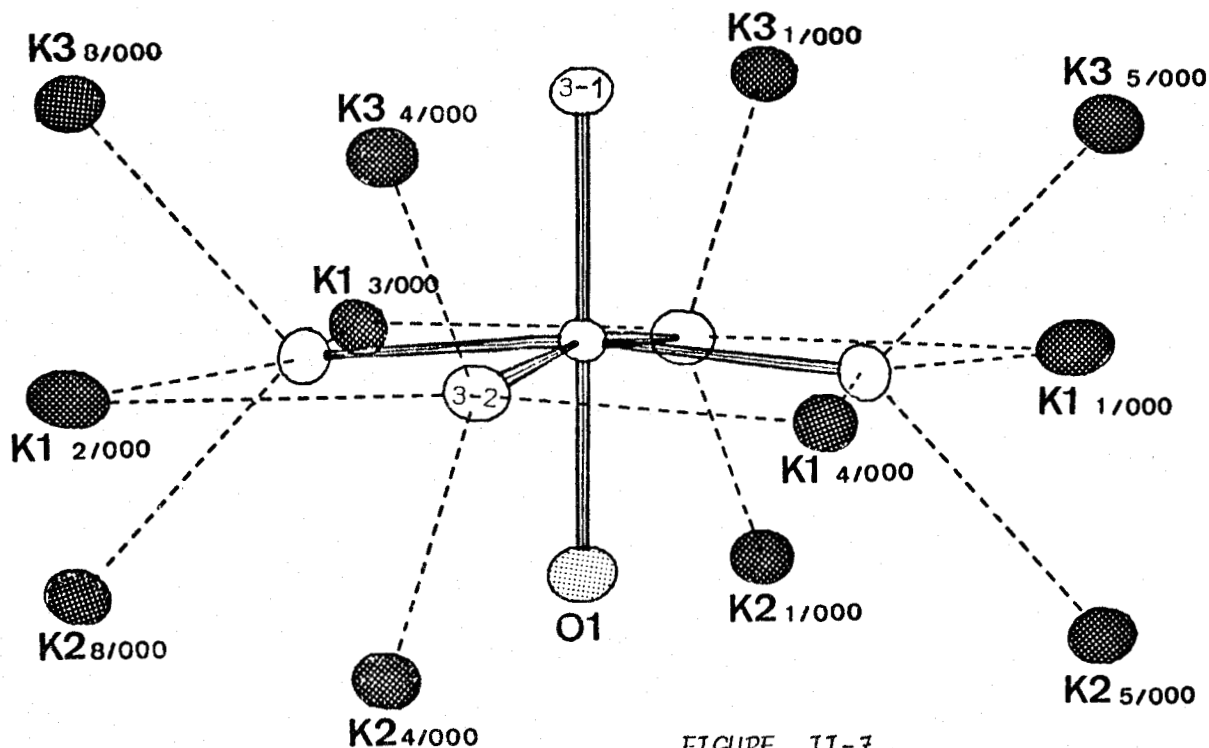
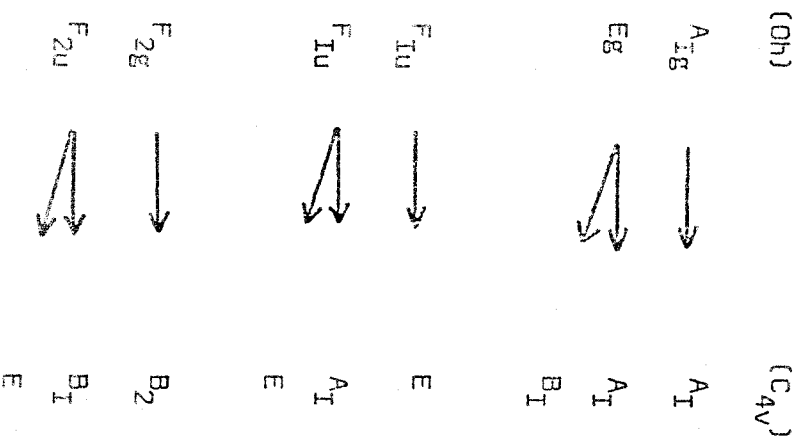


FIGURE II-7

γ) Attribution des modes normaux de vibration de $(\text{In}(3)\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O})^{2-}$

La proportion d'anions $(\text{In}(3)\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans la maille est faible : $\frac{(\text{In}(3)\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O})^{2-}}{(\text{InCl}_6)^{3-}} = \frac{1}{6}$. Il ne faut donc pas s'attendre à observer les bandes dues à l'existence de la liaison $\text{In}(3) - \text{O}(\text{I})$; la plus intense est vraisemblablement la raie relative au mouvement d'élongation symétrique, qui est située vers 360 cm^{-1} dans $(\text{NH}_4)_2(\text{InCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O})^{48}$. Malgré l'enregistrement des spectres en utilisant les possibilités de faible résolution du spectromètre (fentes larges), la présence d'une très forte bande à 288 cm^{-1} ne nous permet pas la mise en évidence d'une raie vers 360 cm^{-1} .

Nous nous attacherons donc principalement à attribuer les modes de vibration de l'édifice InCl_5^{2-} . Dans la symétrie C_{4v} , trois modes $A_1 + E$ sont dus à l'existence de la liaison $\text{In}(3) - \text{O}(\text{I})$ dans l'édifice $(\text{In}(3)\text{Cl}_5\cdot\text{H}_2\text{O})^{2-}$ et proviennent des espèces F_{1u} et F_{2g} dans la symétrie O_h ; la corrélation entre les groupes O_h et C_{4v} , en éliminant les modes dus à la liaison $\text{In} - \text{O}$ et en tenant compte de la position de l'anion dans la maille, est la suivante :



Les vibrations d'élongation des liaisons équatoriales In(3)-Cl

sont un peu moins perturbées que celles de l'édifice $(In(2)Cl_g)^{3-}$, car ici les ions K^+ sont situés dans les dièdres bissecteurs des angles Cl-In(3)-Cl.

Par contre, la présence d'une molécule d'eau à 2,278 Å de In(3) peut provoquer des interactions non négligeables. Il nous a donc paru logique de situer la fréquence de vibration $\nu_g(In(3)-Cl)$ à la même valeur que la fréquence $\nu_g(In(2)-Cl)$ soit 274 cm^{-1} à température ambiante. Pour les différents édifices, deux raies sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique : 288 et 274 cm^{-1} , et nous remarquons que le rapport d'intensité crête $\frac{I(288\text{ cm}^{-1})}{I(274\text{ cm}^{-1})} = \frac{\theta}{6}$ dans la combinaison laissant les modes A_1 inchangés

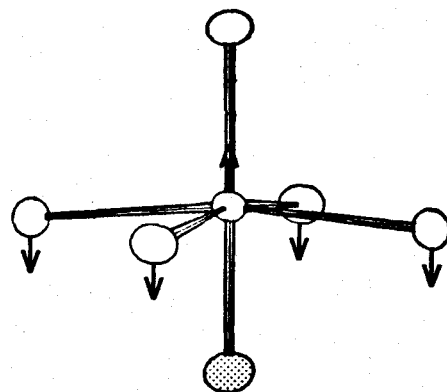
(figure II-8). Cette valeur $\frac{\theta}{6}$ correspond au rapport des taux d'occupation des sites cristallographiques par les différents édifices :

$$\frac{\theta}{4\text{ In}(2) + 2\text{ In}(3)}$$

Cette constatation ne fait que renforcer les attributions avancées, d'autant que ce même rapport est conservé à température de l'azote liquide.

Les interactions exercées sur le mouvement d'élongation antisymétrique sont perçues de façon similaire par les édifices $(\text{In}(3)\text{Cl}_5)^{2-}$ et $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$. Les deux composantes A_I et B_I du mode E_g sont donc situées vers 177 cm^{-1} .

Le mouvement en parapluie correspondant au mode F_{IU} relatif à la fréquence ν_3 est affecté de façon non négligeable par les interactions $\text{Cl}(3.2) - \text{K}$, et par la présence de la molécule d'eau.



La perturbation résultante étant jugée similaire à celle reçue par $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$, nous attribuons la valeur 194 cm^{-1} observée à 80K, au mode E.

La fréquence de vibration de la pyramide $(\text{In}(3)\text{Cl}_5)^{2-}$, équivalente à la fréquence ν_4 relative au second mode F_{IU} dans la symétrie Oh (déformation hors du plan) est concernée par des interactions du même type que pour les anions $(\text{In}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$ et $(\text{In}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$. Les composantes A_I et E sont donc situées à $168-169 \text{ cm}^{-1}$.

Les atomes de potassium situés dans les plans bissecteurs des angles $\text{Cl}(3.2)-\text{In}(3) - \text{Cl}(3.2)$ perturbent de façon non négligeable le mouvement en ciseaux dans la pyramide $(\text{In}(3)\text{Cl}_5)^{2-}$. Nous localisons la composante B_2 à 154 cm^{-1} à 80K.

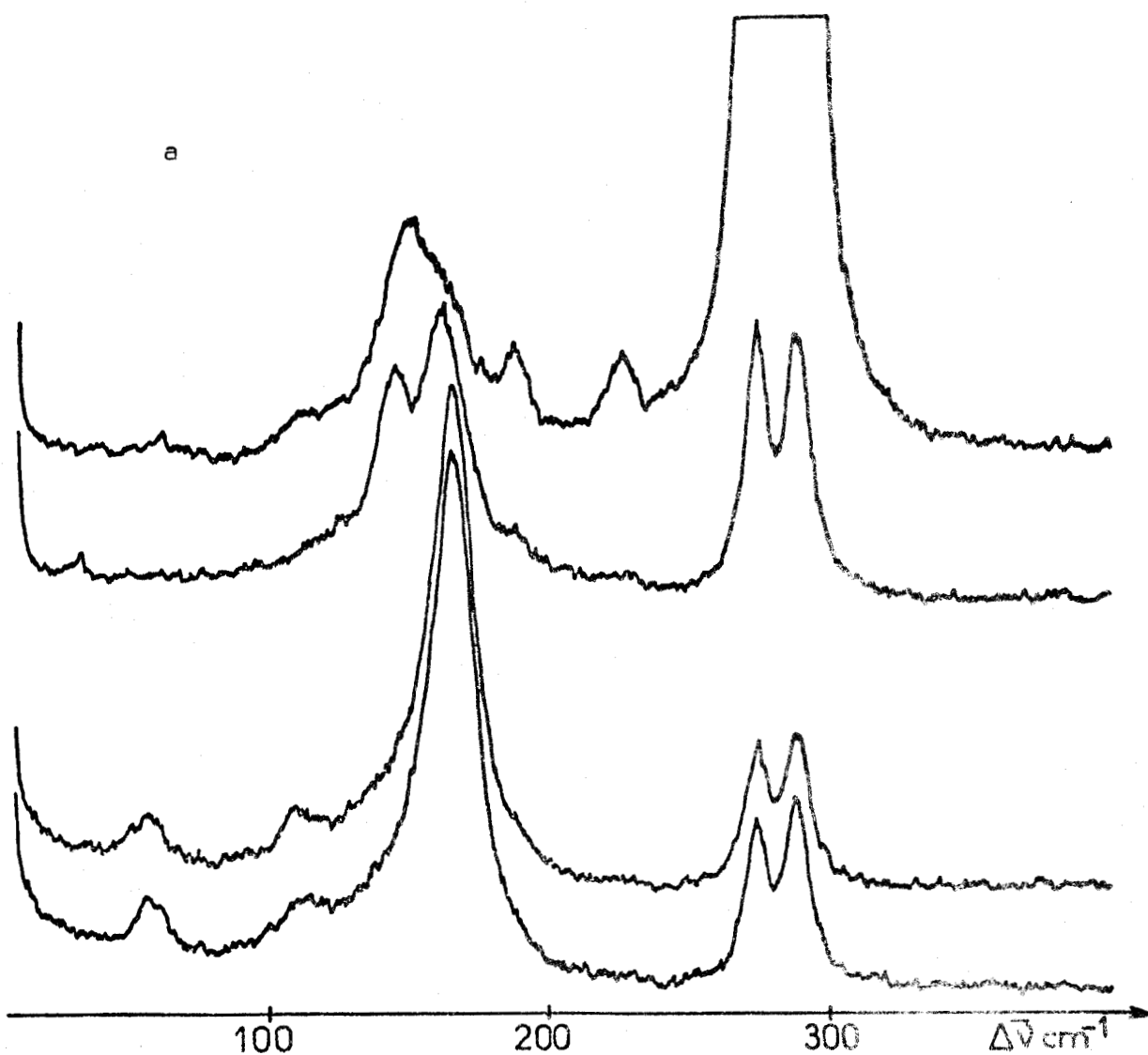
Enfin le mode relatif aux mouvements de torsion est attribué à la valeur 122 cm^{-1} pour ses composantes B_I et E.

Remarque

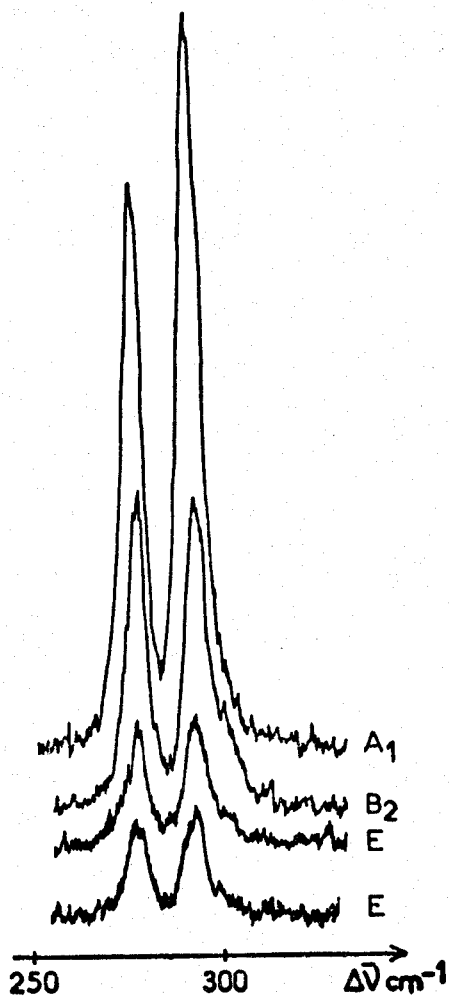
Les anomalies d'intensité relative observées sur le spectre Raman (Fig II-8) du monocristal à 80K, ainsi que la non-obtention de la structure fine de la bande située vers 169 cm^{-1} sont dues à la superposition des raies correspondant aux modes E_g et F_{TU} .

FIGURE II-8 : Spectre Raman d'un monocristal de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$
étudié en lumière polarisée

- a) à la température ambiante
- b) dans la région de la $\nu_1 (A_{1g})$ à 80 K
- c) dans la zone des basses fréquences à 80 K



b



c

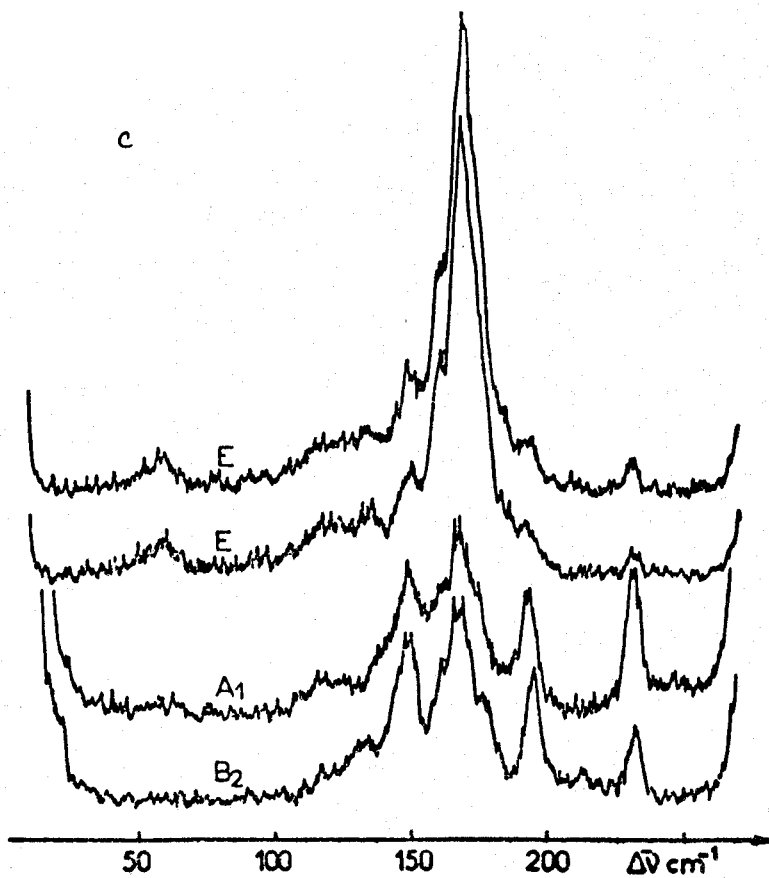


TABLEAU II-B-5 : Attribution des modes internes observés
à 80 K, sur le spectre Raman de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$

site cristallographique de l'atome central	modos de l'ion isolé	effet de site	couplage intermoléculaire	valeurs de fréquences	
In(1) en 8c	A_{1g}	A'	$A_1 + B_2 + E$	292 cm^{-1}	
	E_g	A'	$A_1 + B_2 + E$	168 cm^{-1}	
		A''	$A_1 + B_2 + E$	162 cm^{-1}	
	F_{1u}	A'	$A_1 + B_2 + E$	232 cm^{-1}	
		A''	$A_1 + B_2 + E$	232 cm^{-1}	
		A''	$A_2 + B_1 + E$	232 cm^{-1}	
	F_{1u}	A'	$A_1 + B_2 + E$	168 and 169 cm^{-1}	
		A''	$A_1 + B_2 + E$	168 and 169 cm^{-1}	
		A''	$A_2 + B_1 + E$	168 and 169 cm^{-1}	
	F_{2g}	A'	$A_1 + B_2 + E$	149 cm^{-1}	
		A''	$A_2 + B_1 + E$	149 cm^{-1}	
		A''	$A_2 + B_1 + E$	149 cm^{-1}	
F_{2u}	A'	$A_1 + B_2 + E$	116 and 122 cm^{-1}		
	A''	$A_1 + B_2 + E$	125 and 122 cm^{-1}		
	A''	$A_2 + B_1 + E$	122 cm^{-1}		
In(2) en 4t	A_{1g}	A_1	$A_1 + B_1$	277 cm^{-1}	
	E_g	A_1	$A_1 + B_1$	~ 177 cm^{-1}	
		A_2	$A_2 + B_2$	177 cm^{-1}	
	F_{1u}	A_1	$A_1 + B_1$	194 cm^{-1}	
		B_1	E	194 cm^{-1}	
		B_2	E	194 cm^{-1}	
	F_{1u}	A_1	$A_1 + B_1$	168 and 169 cm^{-1}	
		B_1	E	168 and 169 cm^{-1}	
		B_2	E	168 and 169 cm^{-1}	
	F_{2g}	A_1	$A_1 + B_1$	141 cm^{-1}	
		B_1	E	134 cm^{-1}	
		B_2	E	134 cm^{-1}	
F_{2u}	A_2	$A_2 + B_2$	122 cm^{-1}		
	B_1	E	122 cm^{-1}		
	B_2	E	122 cm^{-1}		
In(3) en 2a	Correlation $O_h \rightarrow C_{4v}$				
	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	277 cm^{-1}
	E_g	A_1	A_1	A_1	~ 177 cm^{-1}
		B_1	B_1	B_1	~ 177 cm^{-1}
	F_{1u}	E	E	E	194 cm^{-1}
	F_{1u}	A_1	A_1	A_1	168 cm^{-1}
		E	E	E	169 cm^{-1}
	F_{2g}	B_2	B_2	B_2	133 cm^{-1}
	F_{2u}	B_1	B_1	B_1	122 cm^{-1}
		E	E	E	122 cm^{-1}

RUS
LILLE

Id) Attribution des modes internes observés à 80K.

L'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude du cristal de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ à 80K, en lumière polarisée est résumé au tableau (II-B-5).

2) Etude des modes externes de réseaux :

Le nombre de modes attendus théoriquement est très élevé, étant donné la diversité des sites occupés par les différents atomes des 14 molécules de $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ dans la maille. Au total nous devrions avoir 15 A_1 + 10 A_2 + 9 B_1 + 14 B_2 + 27E.

Sur le spectre Raman, nous identifions à 80K, les espèces :

$$\left. \begin{array}{l} A_1 + B_2 \text{ à } 17 \text{ cm}^{-1} \\ E \quad \quad \text{à } 59 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{attribuables à des translations}$$

$$\left. \begin{array}{l} B_2 \quad \quad \text{à } 195 \text{ cm}^{-1} \\ A_1 + B_2 + E \text{ à } 300 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{attribuables à des rotations}$$

La présence du spectre des modes internes dans le domaine des basses fréquences rend impossible l'observation d'un plus grand nombre de modes de réseaux.

3) Etude de la molécule d'eau par spectroscopie de vibration :

L'étude par radiocristallographie a permis la localisation des atomes d'oxygène des molécules d'eau ; l'examen des distances inter atomiques amène les distinctions suivantes :

- O(1) appartient à une molécule d'eau de coordination. Celle-ci est en quantité trop faible dans la maille (1/6) pour que ses vibrations soient visualisées sur le spectre Raman.

- O(2), O(3) et O(4) appartiennent à des molécules d'eau d'hydratation.

Parmi celles-ci, O(2) et O(4) représentent des molécules d'eau concernées par des liaisons hydrogène (Fig II-5) alors que O(3) est libre de toute interaction.

En absorption Infrarouge, l'eau d'hydratation est caractérisée d'après NAKAMOTO^{8I}, par des fréquences d'élongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H dans la région 3550-3200 cm^{-1} , et par la déformation H-O-H dont la fréquence est située vers 1600-1630 cm^{-1} . Nous observons sur le spectre Infrarouge d'un échantillon polycristallin, le dédoublement de la raie correspondant à la déformation angulaire de la molécule d'eau à 1607 et 1635 cm^{-1} , ainsi qu'une bande large et dissymétrique à 3450 cm^{-1} .

Nous retrouvons sur le spectre Raman (Fig II-9) d'un monocristal le dédoublement à 1602 et 1636 cm^{-1} , mais nous localisons à 3442 et 3484 cm^{-1} deux bandes dans la région de la fréquence d'élongation symétrique de la liaison O-H. Il est à noter que les rapports des intensités

$$\frac{I(3484 \text{ cm}^{-1})}{I(3442 \text{ cm}^{-1})} = \frac{I(1602 \text{ cm}^{-1})}{I(1636 \text{ cm}^{-1})} = 2$$

valeur également obtenue pour le rapport des taux d'occupation :

$$\frac{4 \text{ O}(2) + 4 \text{ O}(4)}{4 \text{ O}(3)} = \frac{8}{4} = 2$$

En conséquence, les valeurs 3484 et 1602 cm^{-1} sont attribuées aux molécules H₂O(2) et H₂O(4) concernées par de faibles liaisons hydrogène et les valeurs 3442 et 1636 cm^{-1} aux molécules H₂O(3).

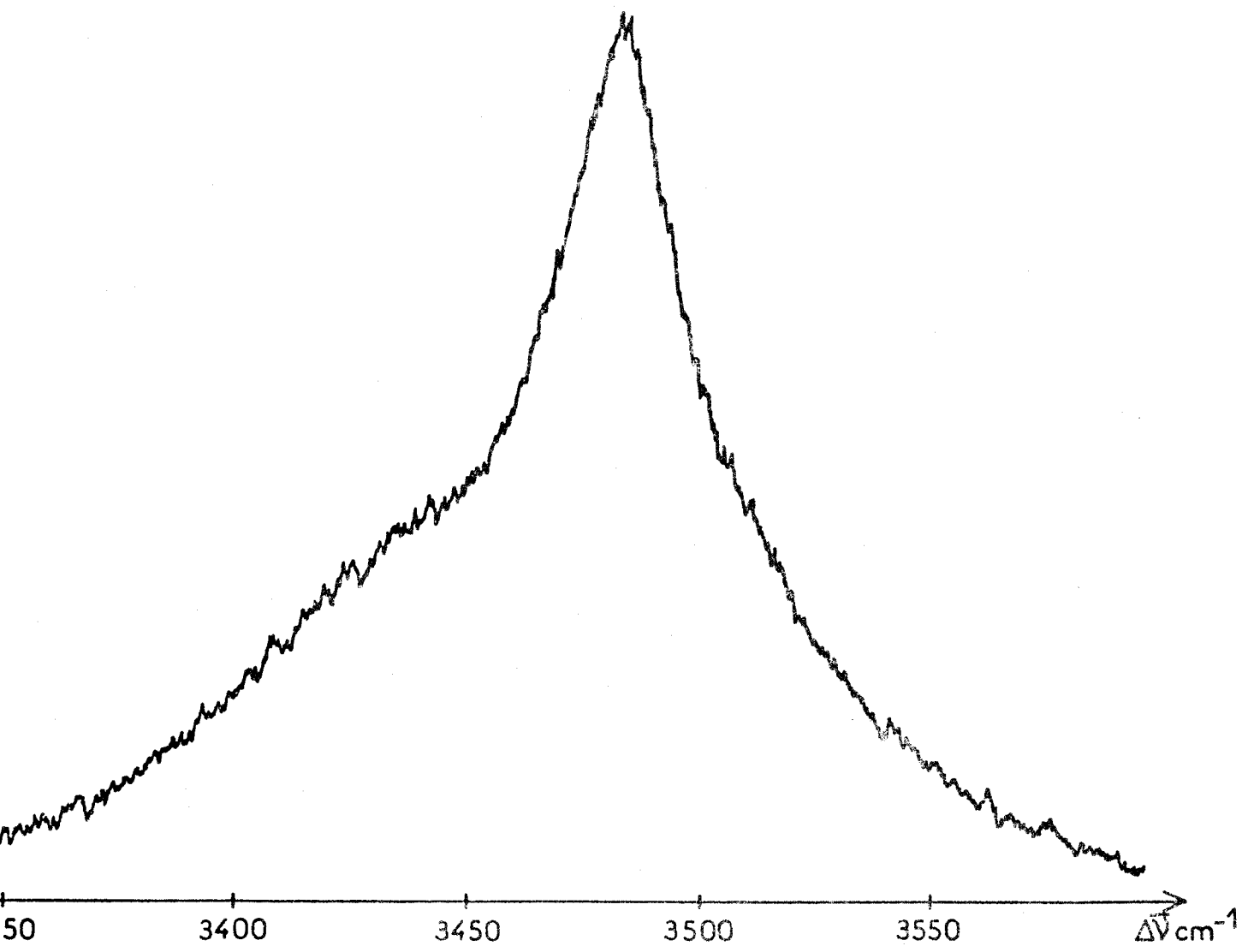
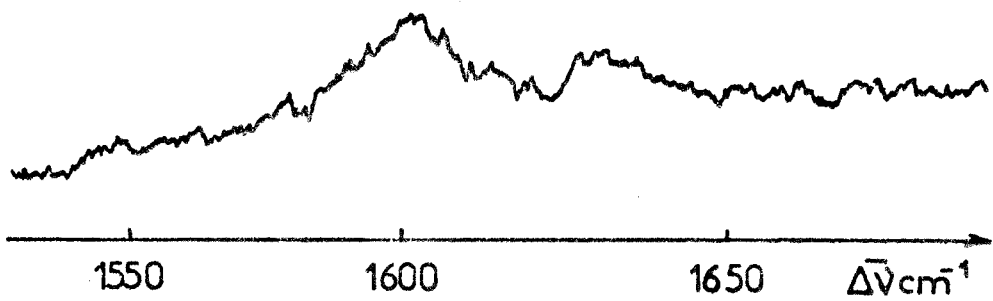


FIGURE II-9 : Vibrations fondamentales de l'eau, en diffusion Raman, dans K_3InCl_6 , H_2O à température ambiante

BUS
LILLE

Sur le spectre Raman nous localisons par ailleurs une légère dissymétrie vers le domaine des hautes fréquences à 3510 cm^{-1} , qui caractériserait la fréquence d'élongation antisymétrique de la liaison OH. Vers les basses fréquences nous avons pu obtenir deux modes de vibration de la molécule d'eau à température ambiante : l'un est situé à 626 cm^{-1} et correspond au mode wagging, l'autre à 429 cm^{-1} est attribué au mode rocking.

Le tableau (II-B-6) résume cette étude en spectroscopie de vibration des différentes molécules d'eau intervenant dans le cristal.

Attribution Fréquences (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}} \text{ O-H}$	$\nu_{\text{s}} \text{ O-H}$ dans $\text{O(2)-H}_2\text{O}$ $\text{O(4)-H}_2\text{O}$	$\nu_{\text{s}} \text{ O-H}$ dans $\text{O(3)-H}_2\text{O}$	δ dans $\text{H}_2\text{O(2)}$ $\text{H}_2\text{O(4)}$	δ dans $\text{H}_2\text{O(3)}$	ρ_{ω}	ρ_{r}
Diffusion Raman	3510	3484	3442	1602	1636	626	429
Absorption I.R.	3500	non résolue	3400	1635	1607	630	

TABLEAU II-B-6

En conclusion, cette étude de $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par spectroscopie moléculaire de vibration illustre clairement l'effet du champ cristallin sur les fréquences de vibration des édifices $(\text{InCl}_6)^{3-}$. Cependant la superposition des domaines de fréquences caractéristiques des espèces provenant de l'isomérisation ionique proposée par radiocristallographie, ne permet malheureusement pas de confirmer nettement celle-ci.

Les résultats de cette étude spectroscopique ont été soumis à la publication dans "Spectrochimica Acta".

B-3, COMPORTEMENT THERMIQUE DE $K_3InCl_6 \cdot H_2O$

1) Déshydratation :

La présence d'une molécule d'eau dans l'octaèdre de coordination de l'indium, impliquant l'existence dans la maille d'ions chlorure libres, nous conduit à envisager l'évolution structurale subie par ce composé lors de la déshydratation.

Nous avons montré⁶⁶ antérieurement que le départ de la molécule d'eau intervient entre 50° et 150°C et se traduit sur la courbe d'A.T.D. par un pic endothermique dédoublé ; la variation d'enthalpie globale est évaluée par AED à 7 cal/mmeole pour : $K_3InCl_6 \cdot H_2O \longrightarrow K_3InCl_6 + H_2O$

Le composé obtenu à 150°C est K_3InCl_6 ; il est stable thermiquement jusque vers 650°C mais les études par ATD et par AED mettent en évidence vers 400°C, un effet endothermique correspondant à la transformation allotropique :



signalée par FEDOROV⁹ dans l'étude du binaire $InCl_3-KCl$. Ceci est confirmé par l'évolution du diffractogramme X en fonction de la température et la variation d'enthalpie associée à cette transition, d'ailleurs réversible, est de 2.18 cal/mmeole.

2) Etude de la forme basse température de K_3InCl_6 , (forme α)

Ce sel possède un cliché de diffraction X caractéristique qui s'indexe dans le système quadratique, réseau de BRAVAIS primitif (tableau II-B-7). Les paramètres de la maille sont affinés par moindres carrés à partir des angles de BRAGG mesurés au goniomètre horizontal ; nous obtenons les valeurs $a = 11.699$ (13) Å , $c = 18.115$ (18) Å.

h k l	d _{obs}	d _{calc.}	I/I _o	K ₃ InCl ₆ "haute température" d'après ATKINSON
0 0 3	5.980	6.038	TF	6.079
2 0 0	5.85I	5.849	M	5.850
2 I 0	5.I96	5.23I	M	5.25I
2 I I	5.049	5.026	M	5.07I
2 2 2	3.750	3.762	f	3.723
3 I 0	3.689	3.699	f	
3 0 2 } 2 0 4 }	3.573	3.580	f	3.604
4 I 0 } I I 6 }	2.83I	2.836	M	2.838
2 2 5	2.724	2.725	tf	2.744
3 0 5	2.660	2.654	f	2.674
2 0 6	2.600	2.589	M	2.634
4 2 3	2.39I	2.400	M	2.425
5 I 3	2.I39	2.I44	M	
3 3 7 } 6 I 2 }	I.886	I.887	f	
5 2 5	I.862	I.863	f	
6 2 I	I.843	I.840	f	
5 4 0	I.824	I.827	tf	I.803
5 4 2	I.792	I.79I	tf	I.757



TABLEAU II-B-7

Spectre de diffraction X de K₃InCl₆ (α)

Ces résultats sont en contradiction avec ceux reportés par ATKINSON et coll³³ : 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 appelée "haute température", 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 à $600^\circ C$, refroidie lentement, à la température ambiante, avait le même cliché de diffraction X que K_3InCl_6 obtenu par déshydratation. Ces deux sels présentent d'ailleurs un diffractogramme X identique en fonction de la température. ATKINSON et coll. prétendent d'autre part obtenir la forme "basse température" par recristallisation lente d'une solution aqueuse de mélanges appropriés de chlorures KCl et $InCl_3$, ce qui est impossible compte tenu des résultats exposés au chapitre I. Le diffractogramme X qu'ils en donnent est d'ailleurs celui de l'hydrate $K_3InCl_6 \cdot H_2O$. De plus, celui de leur forme "haute température" est tout à fait comparable (tableau II-B-7) à nos résultats caractérisant la phase stable à température ambiante.

Jusqu'à présent nous n'avons pas obtenu de monocristaux de cette phase ; dans l'impossibilité d'en entreprendre l'étude structurale, nous avons pensé obtenir des indications intéressantes par l'étude de sa conductivité électrique. Celle-ci a été réalisée, en fonction de la température, suivant la méthode des impédances complexes⁸², sur une pastille frittée à $500^\circ C$.

La conductivité est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{Z_r} \times \frac{e}{S}$$

$$\sigma \text{ en } \text{cm}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Z_r en Ω : résistance ohmique

e en cm : épaisseur de la pastille

S en cm^2 : surface de la pastille

L'étude en fonction de la température est faite en régime stationnaire et les valeurs obtenues ($\sigma = 3.10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 396°C) sont faibles mais néanmoins significatives. La courbe $\text{Log } \sigma = f(10^3/T)$ de $\text{K}_3\text{InCl}_6(\alpha)$ possède une partie linéaire (figure II-10) dont la pente vaut : $(-10^{-3} \Delta E / 2,303 \times k)$; elle permet de déterminer l'énergie d'activation $\Delta E = 1.2446 \text{ e.v.}$, caractéristique de ce composé.

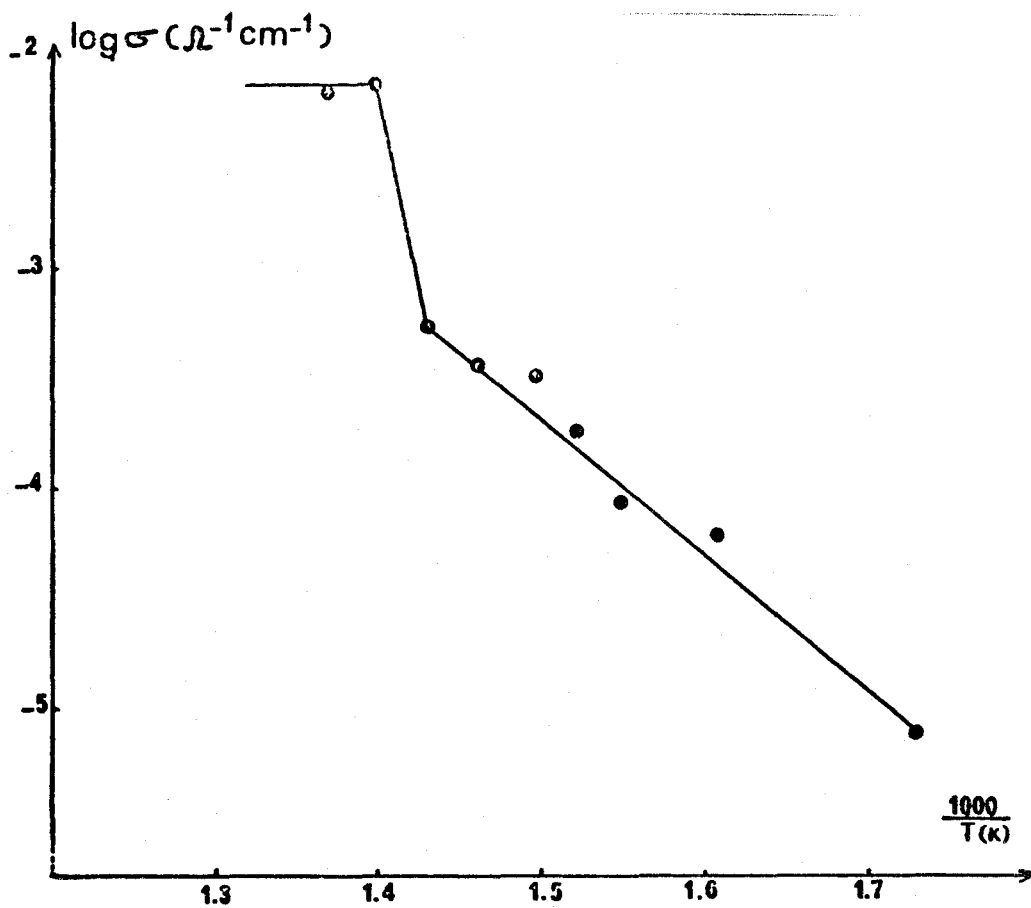


FIGURE II-10

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour $\text{K}_3\text{InCl}_6 (\alpha)$

De plus on observe sur cette courbe un saut de conductivité à la température de 410°C correspondant à la transition $\alpha \rightarrow \beta$; un phénomène identique est observé lors d'une étude en régime dynamique de chauffe de 150°/h.

La valeur élevée de l'énergie d'activation de $K_3InCl_6(\alpha)$ est principalement caractéristique d'une conduction de type ionique ; seule la mesure du nombre de transport permettra de préciser s'il s'agit d'une conduction cationique ou anionique.

3) Phase haute température de K_3InCl_6 (forme β)

Son domaine d'existence est compris entre 400°C et 610°C, température à laquelle on observe sur la courbe ATD un pic endothermique correspondant à la fusion non congruente du sel.

Cette phase a cependant été stabilisée à température ordinaire par un maintien de plusieurs heures dans son domaine d'existence, suivi d'une trempe énergique dans l'azote liquide. Son diffractogramme X est reporté au tableau II-B-8 ; il s'indexe dans le système quadratique et après affinement, les paramètres de la maille sont : $a = 8.031$ (8) et $c = 9.572$ (18) Å.

La phase haute température de K_3InCl_6 est également conductrice : la courbe $\log \sigma = f(10^3/T)$ possède une partie linéaire puis s'incurve pour les basses températures (figure II-11).

L'énergie d'activation déterminée à partir de la partie linéaire vaut 0,76 e.v., et indique que la conduction observée est essentiellement ionique.

h k l	d_{obs}	d_{cal}	I/I ₀
1 0 2	4.104	4.114	M
0 0 3	3.182	3.193	F
1 2 2	2.880	2.874	TF
3 0 0	2.697	2.688	f
2 0 3	2.519	2.500	M
1 2 3	2.383	2.387	f
1 3 2	2.237	2.243	M
2 2 3	2.132	2.122	f
3 2 2	2.031	2.020	f
4 0 1	1.958	1.966	f
4 0 2	1.846	1.851	f
1 1 5	1.813	1.811	f
3 0 4	1.788	1.783	M
3 2 4	1.635	1.629	f
4 3 0 } 5 0 0 }	1.606	1.607	f
5 1 1	1.554	1.554	f
4 1 4	1.512	1.510	M

TABLEAU II-B-8

Spectre de diffraction X de K_3InCl_6 (β)



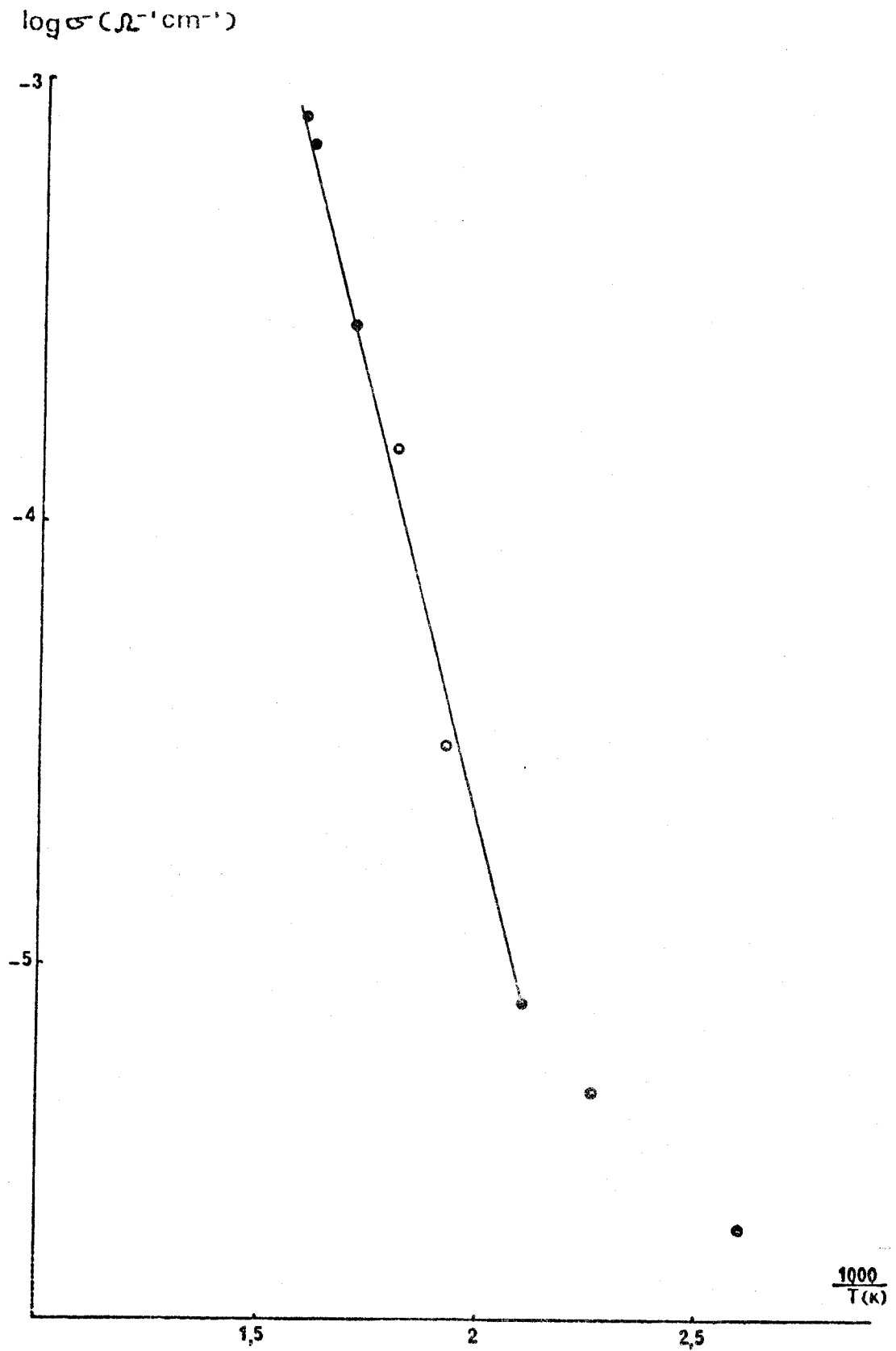
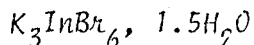


FIGURE II-11 : Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour K_3InCl_6 (R)



C - CARACTERISATION DE L'HEXABROMOINDATE DE POTASSIUM HYDRATE :



C-1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

A partir des 1399 réflexions indépendantes corrigées des effets de l'absorption, l'affinement ne converge que vers les facteurs d'accord : $R = 0,075$ et $R_w = 0,076$ en affectant chaque réflexion d'un poids égal à l'unité. L'introduction, puis l'affinement d'un coefficient d'extinction secondaire ($B_0 = 0.2239 \times 10^{-7}$) ne change pas ces valeurs.

Les coordonnées des atomes et leurs coefficients d'agitation thermique anisotrope sont reportés dans les tableaux II-C-1 et II-C-2. La distribution des atomes d'oxygène dans la maille est résumée au tableau II-C-3 ; les taux d'occupation des sites de ces atomes ont été affinés dans l'hypothèse d'une agitation thermique isotrope, et ils confirment la formulation $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$ proposée dans le diagramme ternaire de solubilité.

Cette structure est caractérisée au tableau II-C-4 par les distances et les angles intraanioniques, parmi lesquels la distance $In(3)-O(1) = 2,36 \text{ \AA}$ est nettement plus longue que son équivalente dans $K_3InCl_6 \cdot H_2O$ ($2,27 \text{ \AA}$). Nous notons par ailleurs que les atomes $Br(4)$ et $O(3)$, occupent partiellement des sites voisins du type (8d) ne s'affinent qu'avec des coefficients d'agitation thermique isotrope (tableau II-C-2). Ces résultats peuvent être liés aux causes suivantes : d'une part, le Chlore étant remplacé ici par le Brome, le coefficient d'absorption augmente et les corrections d'absorption sont moins rigoureuses ; d'autre part, la contribution des atomes d'oxygène aux facteurs de structure diminue, et il devient alors difficile d'affiner les facteurs de température anisotrope de ces atomes.

	x/a	y/a	z/c
In (1)	24400 (15)	24400 (15)	582 (46)
Br (1-1)	35823 (24)	13130 (22)	696 (55)
Br (1-2)	14831 (23)	14831 (23)	8907 (58)
Br (1-3)	30749 (26)	30749 (26)	12097 (57)
Br (1-4)	33690 (25)	33690 (25)	-7781 (58)
Br (1-5)	18197 (26)	18197 (26)	-11198 (61)
In (2)	0	50000	25700 *
Br (2-1)	0	50000	12074 (72)
Br (2-2)	0	50000	39332 (74)
Br (2-3)	11542 (22)	61634 (19)	25725 (57)
In (3)	0	0	27761 (56)
Br (3-1)	0	0	40965 (64)
Br (3-2)	0	16062 (25)	26197 (58)
K (1)	20870 (45)	20870 (45)	25763 (96)
K (2)	0	29085 (94)	12688 (88)
K (3)	0	29676 (84)	39637 (92)
K (4)	50000	21386 (113)	12775 (112)
K (5)	50000	21809 (113)	38090 (100)
K (6)	50000	50000	13529 (389)
K (7)	50000	50000	37304 (455)
Br (4)	50000	36623 (129)	24960 (158)
O (1)	0	0	1520 (39)
O (2)	5000	3278 (33)	345 (27)
O (3)	5000	3135 (22)	2536 (29)
O (4)	5000	3679 (44)	4572 (42)

* coordonnée arbitraire fixant l'origine.



TABLEAU III-C-1 : Coordonnées atomiques ($\times 10^5$ pour In, Br, K ;
 $\times 10^4$ pour O).

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{1so}
In(1)	191(6)	191(6)	135(6)	-3(8)	-14(7)	-14(7)	
Br(1-1)	303(14)	216(12)	210(7)	78(9)	53(14)	24(13)	
Br(1-2)	265(12)	265(12)	164(13)	-9(16)	47(10)	47(10)	
Br(1-3)	316(14)	316(14)	134(13)	10(19)	-6(10)	-6(10)	
Br(1-4)	317(14)	317(14)	160(13)	-42(17)	51(10)	51(10)	
Br(1-5)	311(13)	311(13)	170(14)	-32(19)	-55(10)	-55(10)	
In(2)	278(18)	103(14)	142(9)	0	0	0	
Br(2-1)	418(41)	300(35)	97(19)	0	0	0	
Br(2-2)	24(28)	157(24)	188(24)	0	0	0	
Br(2-3)	341(14)	147(10)	229(8)	-67(7)	-8(15)	-12(12)	
In(3)	145(12)	145(12)	106(15)	0	0	0	
Br(3-1)	220(21)	220(21)	112(24)	0	0	0	
Br(3-2)	265(16)	114(13)	150(11)	0	0	4(13)	
K(1)	289(24)	289(24)	182(23)	93(30)	-17(31)	-17(31)	
K(2)	342(56)	343(58)	184(33)	0	0	131(37)	
K(3)	419(59)	225(45)	207(36)	0	0	-29(36)	
K(4)	470(76)	436(75)	300(48)	0	0	63(53)	
K(5)	175(41)	583(81)	291(47)	0	0	-186(52)	
K(6)	96(34)	96(34)	21(17)	0	0	0	
K(7)	81(35)	81(35)	92(39)	0	0	0	
Br(4)							3,054(77)
O(1)	73(41)	73(41)	57(17)	0	0	0	
O(2)	43(21)	60(25)	33(14)	0	0	6(15)	
O(3)							2,132(62)
O(4)	61(28)	40(29)	38(30)	0	0	5(30)	

TARLEAU III-C-2 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$ pour K(6), K(7), O(1), O(2), O(4) ; $\times 10^5$ pour les autres atomes)

UNIVERSITÄT
LILLE

Atomes	site occupé	taux d'occupation
O(1)	2a	1
O(2)	8d	1
O(3)	8d	6/8
O(4)	8d	5/8

TABLEAU II-C-3 : Répartition des atomes d'oxygène dans la maille de $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$

In(1) - Br(1-1) : 2,658 (5)	Br (1-1) - In (1) - Br (1-2) 90,05 (25)
Br(1-2) 2,740 (9)	Br (1-1) - In (1) - Br (1-3) 89,40 (26)
Br(1-3) 2,639 (11)	Br (1-1) - In (1) - Br (1-4) 89,26 (26)
Br(1-4) 2,691 (9)	Br (1-1) - In (1) - Br (1-5) 90,60 (27)
Br(1-5) 2,662 (12)	Br (1-1) - In (1) - Br (1-1) 178,08 (31)
In(2) - Br(2-1) 2,580 (13)	Br (2-1) - In (2) - Br (2-3) 90,10 (22)
Br(2-2) 2,581 (14)	Br (2-2) - In (2) - Br (2-3) 89,90 (23)
Br(2-3) 2,713 (3)	Br (2-3) - In (2) - Br (2-3) 179,80 (20)
In(3) - Br(3-1) 2,500 (16)	Br (3-1) - In (3) - Br (3-2) 96,35 (29)
Br(3-2) 2,677 (4)	Br (3-2) - In (3) - Br (3-2) 89,30 (26)
	167,30 (32)
O (1) 2,36 (11)	Br (3-2) - In (3) - O (1) 83,65(1.05)

TABLEAU II-C-4 : Distances (Å) et angles (°) intraanioniques.



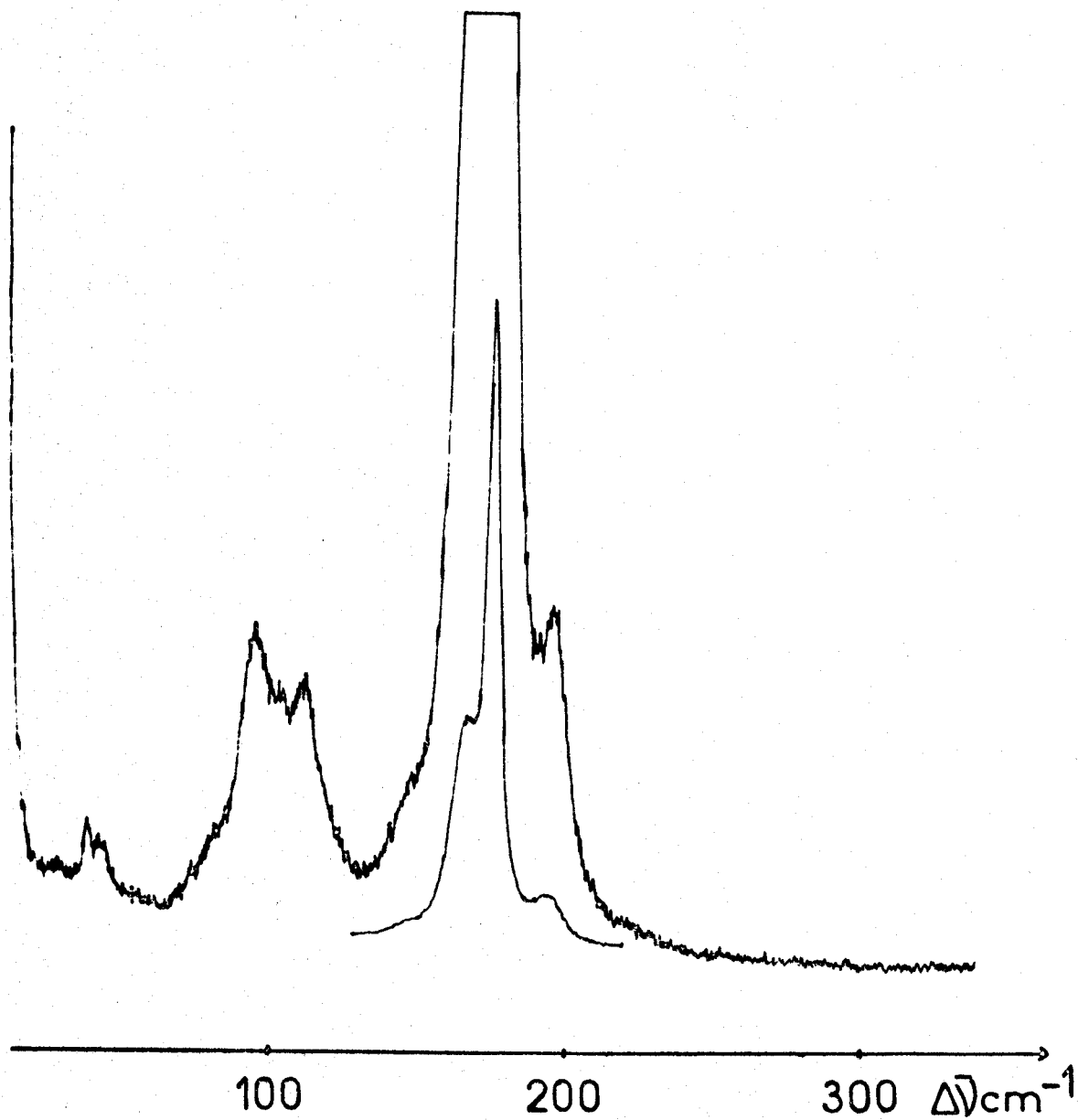
C-2, ETUDE RAMAN

La seule donnée bibliographique relative aux vibrations de l'anion InBr_6^{3-} concerne la vibration ν_s (In-Br) située vers 169cm^{-1} ⁴⁴. Nous proposons une localisation des fréquences de vibration des édifices anioniques dans $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, à partir des résultats cristallographiques et par comparaison avec l'attribution développée précédemment pour le sel chloré isotype.

Le spectre Raman de $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse comporte une raie intense à 190cm^{-1} , correspondant à la fréquence ν_1 (A_{1g}), et un massif très large entre 50 et 100cm^{-1} , représentatif des modes E_g et F_{2g} de l'ion InBr_6^{3-} isolé.

Le spectre Raman obtenu à partir d'échantillons polycristallins ou de petits cristaux, à température ambiante, (Figure II-12) montre l'existence de trois raies à 166, 175 et 196cm^{-1} , domaine de fréquence relatif à la vibration d'élongation totalement symétrique ν_s (In-Br).

$\text{In}(3) - \text{O}(1)$ est ici plus longue ($2,36\text{Å}$) que dans le chlorure ($2,27\text{Å}$), ce qui tend à exclure l'oxygène O(1) du polyèdre de coordination de In(3) et accentue le comportement indépendant de l'anion $\text{In}(3)\text{Br}_5^{2-}$ (C_{4v}). La comparaison^{7B} en diffusion Raman, des édifices octaédriques InCl_6^{3-} ou $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ avec l'édifice pyramidal à base carrée InCl_5^{2-} , se traduit pour ce dernier par une augmentation de la valeur de la fréquence ν_s (In-Cl); un raisonnement analogue nous conduit à attribuer ici la raie de plus faible intensité située à 196cm^{-1} à la fréquence ν_s (In-Br) de l'édifice anionique $(\text{In}(3)\text{Br}_5)^{2-}$, localisé en 2a.



BUS
LILLE

FIGURE II-12 : Spectre Raman de $K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$

Si nous prenons en compte l'environnement des édifices anioniques dans la maille, le mouvement d'élongation symétrique de la liaison In-Br dans le plan équatorial de l'anion $(\text{In}(2)\text{Br}_6)^{3-}$ en 4b, est contrarié par la présence des atomes K(1), qui a pour effet de diminuer la valeur de la fréquence correspondante. Nous l'attribuons donc à la raie située à 166 cm^{-1} .

Pour l'anion $(\text{In}(1)\text{Br}_6)^{3-}$ localisé en 8c, les interactions des Brome avec les Oxygène et les Potassium voisins sont plus faibles et se compensent, ce qui nous conduit à attribuer la raie à 175 cm^{-1} à la fréquence ν_s (In(1)-Br). Cette proposition est renforcée par l'évaluation des rapports d'intensité relative de ces trois raies, après déconvolution :

$$\frac{I(166\text{cm}^{-1})}{I_t} = 0,31 \approx 4/14$$

$$\frac{I(175\text{cm}^{-1})}{I_t} = 0,54 \approx 8/14$$

$$\frac{I(193\text{cm}^{-1})}{I_t} = 0,14 \approx 2/14$$

I_t : intensité relative totale.

Les rapports sont voisins des taux d'occupation respectifs des sites cristallographiques anioniques.

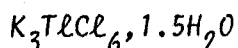
La localisation (tableau II-C-5) des autres modes internes est déduite d'une part de l'étude du sel en solution aqueuse pour les espèces E_g et F_{2g} , et d'autre part par comparaison avec le spectre Raman de $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour les autres espèces.

Fréquences caractéristiques	Valeurs de fréquences (cm^{-1})
ν_s (In(1)-Br)	175
$\nu_1(A_{1g})$ ν_s (In(2)-Br)	166
ν_s (In(3)-Br)	196
$\nu_2(E_g)$	95
$\nu_3(F_{1u})$	145
$\nu_4(F_{1u})$	110
$\nu_5(F_{2g})$	78
$\nu_6'(F_{2u})$	non localisée

TABLEAU II-C-5 : Attribution des fréquences caractéristiques du spectre Raman de $K_3\text{InBr}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.



D - CARACTERISATION DE L'HEXACHLOROTHALLATE DE POTASSIUM HYDRATE :



D-1, DESCRIPTION DE LA STRUCTURE :

Les facteurs de reliabilité $R = 0,040$ et $R_w = 0,039$ sont atteints à partir de 1505 réflexions indépendantes affectées d'un poids égal à l'unité, et après introduction d'un coefficient d'extinction secondaire ($B_0 = 0.125085 \times 10^{-6}$). Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont décrits aux tableaux II-D-1 et II-D-2.

Nous avons analysé les mouvements d'agitation thermique des atomes à l'aide de la méthode des tenseurs TLS de SCHOEMACKER et TRUEBLOOD⁸⁴ (voir en annexe). Les résultats reportés au tableau II-D-3 montrent que le modèle de bloc rigide semble décrire valablement l'agitation thermique des atomes des édifices anioniques $Tl(1)Cl_6^{3-}$, $Tl(2)Cl_6^{3-}$, $Tl(3)Cl_5^{2-}$; les valeurs moyennes de ΔU_{ij} sont inférieures à 0,7 fois les valeurs moyennes des écarts types associés. Une tentative de traitement de l'édifice $(Tl(3)Cl_5O(1))^{2-}$ en bloc rigide n'a pas abouti.

L'obtention de ces caractéristiques permet d'effectuer les corrections de distances en utilisant la formulation de BUSING et LEVY⁸⁹ (annexe, p. 184). Nous reportons au tableau (II-D-4) les caractéristiques géométriques des anions en donnant à titre de comparaison les distances corrigées des effets de l'agitation thermique.

Nous relevons là encore une différence notable entre la longueur des liaisons orientées suivant l'axe 4 et les liaisons Tl-Cl non axiales ;

	x/a	y/a	z/a
T1(1)	24447 (3)	24447 (3)	454 (15)
Cl(1-1)	35834 (25)	13013 (24)	945 (43)
Cl(1-2)	14871 (30)	14871 (30)	9502 (41)
Cl(1-3)	30798 (30)	30798 (30)	12623 (43)
Cl(1-4)	33730 (30)	33730 (30)	-7786 (41)
Cl(1-5)	17991 (31)	17991 (31)	-10852 (44)
T1(2)	0	50000	25700 *
Cl(2-1)	0	50000	11863 (67)
Cl(2-2)	0	50000	39569 (79)
Cl(2-3)	11705 (26)	61874 (24)	25710 (44)
T1(3)	0	0	27745 (17)
Cl(3-1)	0	0	41560 (78)
Cl(3-2)	0	16133 (31)	26288 (42)
K(1)	20919 (24)	20919 (24)	25814 (42)
K(2)	0	29208 (44)	12850 (42)
K(3)	0	29513 (44)	39701 (42)
K(4)	50000	21563 (46)	13703 (45)
K(5)	50000	21946 (49)	38011 (45)
K(6)	50000	50000	12743 (207)
K(7)	50000	50000	37966 (313)
Cl(4)	50000	37588 (143)	25760 (245)
O(1)	0	0	1422 (40)
O(2)	5000	3343 (16)	308 (13)
O(3)	5000	3439 (24)	2521 (31)
O(4)	5000	3607 (36)	4750 (23)

* coordonnée arbitraire fixant l'origine.



TABLEAU 11-D-1 : Coordonnées atomiques ($\times 10^5$ pour Tl, Cl, K ; $\times 10^4$ pour O)

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Tl(1)	200(2)	200(2)	156(3)	18(2)	24(2)	24(2)
C1(1-1)	267(12)	286(14)	256(15)	77(10)	21(17)	66(16)
C1(1-2)	316(15)	316(15)	274(25)	11(19)	67(13)	67(13)
C1(1-3)	346(16)	346(16)	202(22)	0(20)	2(13)	2(13)
C1(1-4)	318(14)	318(14)	232(23)	17(19)	76(12)	76(12)
C1(1-5)	332(15)	332(15)	245(23)	21(20)	-53(14)	-53(14)
Tl(2)	187(4)	136(4)	140(4)	0	0	0
C1(2-1)	263(35)	191(31)	218(45)	0	0	0
C1(2-2)	404(45)	242(35)	144(38)	0	0	0
C1(2-3)	258(15)	178(13)	280(15)	-57(8)	6(13)	16(12)
Tl(3)	150(3)	150(3)	129(7)	0	0	0
C1(3-1)	307(31)	307(31)	138(54)	0	0	0
C1(3-2)	253(18)	170(17)	220(21)	0	0	12(15)
K(1)	299(11)	299(11)	233(17)	134(15)	19(13)	19(13)
K(2)	243(22)	293(22)	270(22)	0	0	4(19)
K(3)	286(20)	274(20)	228(21)	0	0	-18(17)
K(4)	410(28)	358(28)	248(24)	0	0	70(21)
K(5)	299(25)	422(32)	244(26)	0	0	-46(21)
K(6)	870(166)	870(166)	128(125)	0	0	0
K(7)	843(198)	839(198)	525(240)	0	0	0
C1(4)	271(83)	131(66)	207(94)	0	0	55(74)
O(1)	520(175)	520(175)	514(274)	0	0	0
O(2)	571(105)	568(119)	495(121)	0	0	321(87)
O(3)	463(163)	667(242)	351(128)	0	0	-65(79)
O(4)	410(170)	309(374)	451(186)	0	0	-440(202)



TABLEAU II-D-2 : Coefficients d'agitation thermique ($\times 10^5$) de $K_3TlCl_6, 1.5H_2O$

	cosinus directeurs des liaisons T1-C1	cosinus directeurs des axes d'inertie	$(\Delta U_{ij}^2)_{1/2}$ en A	Ecart type	axes principaux de translation			axes principaux de libration			
					(A.Q.M.) ^{1/2} en degrés			(A.Q.M.) ^{1/2} en degrés			
					cosinus directeurs	cosinus directeurs	cosinus directeurs	cosinus directeurs	cosinus directeurs	cosinus directeurs	
(T1)C1 ₆ ⁴	.7082 .7081 .5620 .5837 .5745 .4081	-.7081 .0347 .0347 .6068 .8399 .5746 -.5828 -.8166	.6433 .4150 -.7071 .0 -.2935 .9098	.0022	.0030	.033 .026 .024	-.5621 -.6413 -.5223	-.2065 -.5027 .8355	10.7 8.3 6.7	-.6009 .7991 -.7669 -.5689 -.2267 -.1945	.0201 -.2980 .9543
(T1)C1 ₆ ³	.0 .0 .7018 .7018 -.7018 .7018	-.1.0 1.0 .0233 .0233 .0233 .0233	1.0 .0 1.0 .0 .0 1.0	.0032	.0045	.029 .020 .019	.0 -1.0 .0 1.0	-.1.0 .0 .0 .0	12.3 7.1 4.8	.0 .0 1.0 .0	-1.0 .0 .0 .0
(T1)C1 ₅ ²	.0 .0 .9947 .0 -.9947 .0	1.0 -.1026 -.1026 -.1026 -.1026	1.0 .0 1.0 .0 1.0	.0008	.0013	.021 .021 .020	-1.0 .0 .0 .0	.0 1.0 .0 -1.0	7.6 7.5 5.7	-1.0 .0 .0 .0	.0 .0 -1.0 .0 1.0

A.Q.M. : Amplitude quadratique moyenne.



TABLEAU II-D-3 Analyse T.L.S. de K₃TlCl₆, 1.5H₂O.



Distances interatomiques	distances non corrigées	distances corrigées de l'agitation thermique		Angles
		mouvement en bloc rigide	mouvement de chevauchement	
Tl (1) - Cl(1-1)	2.557 (4)	2.567	2.563	Cl(1-1)-Tl(1)-Cl(1-2) 88.70(18)
Cl(1-1-2)	2.699 (6)	2.709	2.706	Cl(1-1)-Tl(1)-Cl(1-3) 88.39(18)
Cl(1-1-3)	2.622 (7)	2.632	2.629	Cl(1-1)-Tl(1)-Cl(1-4) 91.26(18)
Cl(1-1-4)	2.559 (6)	2.569	2.566	Cl(1-1)-Tl(1)-Cl(1-5) 91.56(19)
Cl(1-1-5)	2.506 (7)	2.516	2.515	Cl(1-1)-Tl(1)-Cl(1-1) 176.01(18)
Tl(2) - Cl(2-1)	2.504 (12)	2.513	2.507	Cl(2-1)-Tl(2)-Cl(2-3) 90.04(20)
Cl(2-2)	2.510 (14)	2.519	2.518	Cl(2-2)-Tl(2)-Cl(2-3) 89.96(20)
Cl(2-3)	2.642 (4)	2.651	2.649	
Tl (3) - Cl(3-1)	2.500 (14)	2.508	2.508	Cl(3-1)-Tl(3)-Cl(3-2) 95.89(22)
Cl(3-2)	2.569 (5)	2.577	2.574	Cl(3-2)-Tl(3)-O1 84.11(1.0)
O(1)	2.45 (7)		2.454	Cl(3-2)-Tl(3)-Cl(3-2) 89.40(17)
				168.22(18)
distances (Tl-Cl) non axiales	2.594	2.604	2.601	
distances (Tl-Cl) axiales (valeurs moyennes)	2.505	2.513	2.511	

TABLEAU II-D-4 : Distances (Å) et angles (°) intra anioniques dans $K_3TlCl_6 \cdot 1.5H_2O$.

la valeur moyenne de ces dernières ($2,594 \text{ \AA}$) est tout à fait comparable à la valeur moyenne : $2,582 \text{ \AA}$ trouvée récemment dans $\text{Na}_3\text{TlCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷. La distance inter atomique $\text{Tl}(3)\text{-O}(1) = 2.45 \text{ \AA}$ est nettement plus longue que dans $\text{Cs}_2(\text{TlCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ ²³, ou elle vaut $2,19 \text{ \AA}$; il faut toutefois noter que, comme dans le cas de l'hexabromoindate de potassium hydraté, les atomes d'oxygène s'affinent avec des écarts types nettement plus importants que ceux des autres atomes, ce qui peut s'expliquer ici par la présence du Thallium ($Z=81$).

D-2, ETUDE RAMAN :

Les quelques travaux portant sur la caractérisation spectroscopique de l'ion $(\text{TlCl}_6)^{3-}$ aboutissent à des interprétations divergentes : SPIRO⁵², en 1965 observe sur le spectre Raman de $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ une raie intense et dédoublée à 281 et 262 cm^{-1} , qu'il attribue respectivement aux vibrations ν_1 et ν_2 de l'anion. En 1967, BARROWCLIFFE³⁶ et coll., dans l'étude Raman de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{TlCl}_6$, localisent la vibration ν_1 à 264 cm^{-1} ; ils concluent que l'attribution de SPIRO est erronée, et expliquent le dédoublement observé par ce dernier, par la présence probable de l'ion $(\text{TlCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$.

Le spectre Raman d'un monocristal de $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ présente, tout comme $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, une raie double attribuable à la fréquence ν_1 (A_{1g}), avec néanmoins une inversion d'intensité : la bande la plus intense est située à 259 cm^{-1} et l'autre à 278 cm^{-1} (figure II-13).

Leurs intensités relatives ne confirment pas, d'après la description de la structure, l'hypothèse de BARROWCLIFFE et coll.

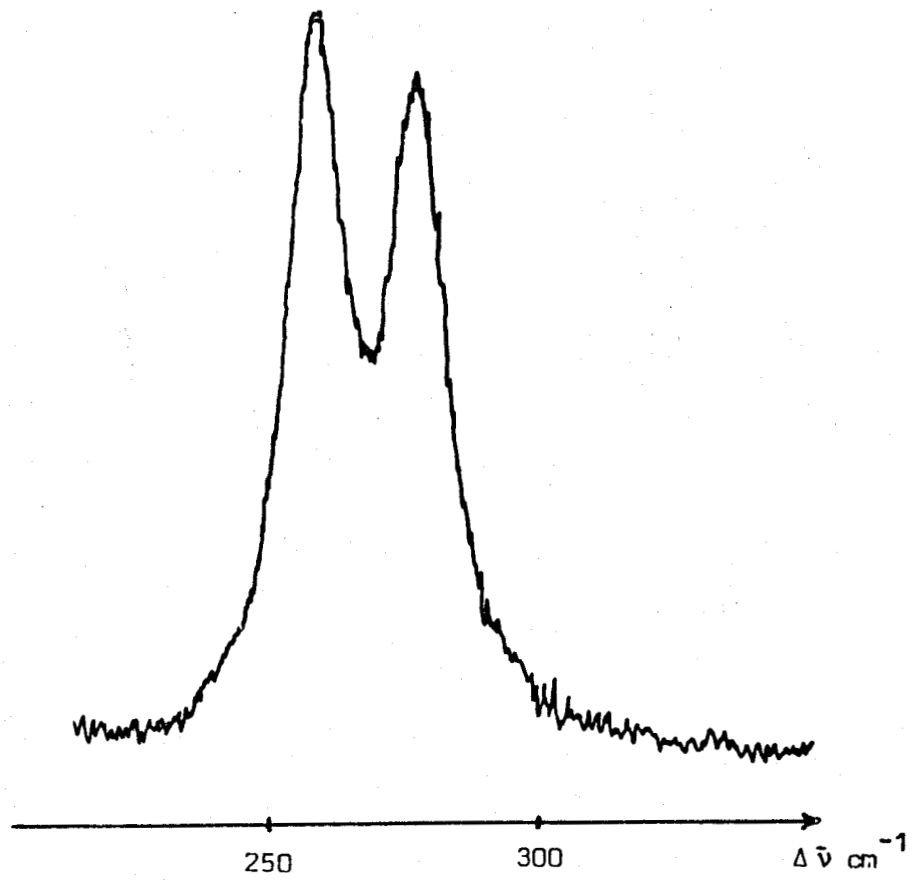


FIGURE II-13 : Spectre Raman de $\text{K}_3\text{TlCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ dans la région de la ν_1 .



Ce comportement particulier peut s'expliquer, comme pour les halogénoindates isotypes, en prenant en considération les résultats cristallographiques :

Nous attribuons la raie la plus intense à 259 cm^{-1} , à la vibration d'élongation symétrique ν_s (Tl(1)-Cl) étant donné que c'est dans l'édifice $(\text{Tl}(1)\text{-Cl}_6)^{3-}$ que le mouvement correspondant est le moins perturbé par l'environnement dans le cristal.

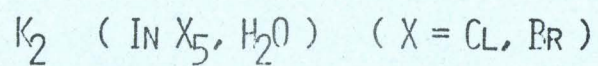
Les résultats de l'analyse T.L.S. de l'agitation thermique des atomes, ainsi que la description de l'environnement de l'atome Tl(3), caractérisent l'existence de l'ion pyramidal $(\text{Tl}(3)\text{Cl}_5)^{2-}$. Par analogie avec $(\text{InCl}_5)^{2-}$, la fréquence ν_s (Tl(3)-Cl) peut être attendue à une valeur plus élevée que celle de l'anion $(\text{Tl}(1)\text{Cl}_6)^{3-}$. Enfin, si les mouvements de vibration de $(\text{Tl}(2)\text{Cl}_6)^{3-}$ sont concernés par des interactions Cl(2-3)----K(1), celles-ci sont rendues plus faibles par la polarisation de la liaison Tl-Cl (plus importante que dans le cas de In-Cl).

En conséquence, la raie située à 278 cm^{-1} est attribuée aux fréquences ν_s (Tl(2)-Cl) et ν_s (Tl(3)-Cl).

Cette proposition d'attribution est en accord avec l'évaluation du rapport des intensités relatives des deux composantes obtenues, rapport qui est très voisin de 8/6.

CHAPITRE III

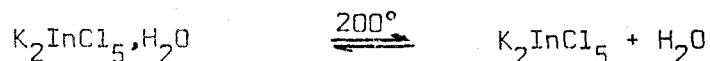
ETUDE STRUCTURALE DES
PENTAHALOGENOINDATES DE
POTASSIUM MONOHYDRATES



A - $K_2 (In Cl_5, H_2O)$

A-1, STABILITE THERMIQUE

En régime dynamique de chauffe de $150^\circ/h$, $K_2(InCl_5, H_2O)$ se déshydrate entre $190^\circ C$ et $230^\circ C$; la variation d'enthalpie correspondante, mesurée par AED, est $\Delta H = 19,30$ cal/mole. Le résidu de déshydratation est identifié par l'analyse chimique comme étant le pentachloroindate de potassium K_2InCl_5 , caractérisé par son cliché de diffraction X⁶⁶. Ce traitement constitue une voie d'accès originale vers ce composé à fusion non congruente, signalé par FEDOROV⁹ dans le diagramme binaire $InCl_3 - KCl$. Laisse à l'humidité atmosphérique, K_2InCl_5 se réhydrate progressivement et l'on retrouve alors le cliché de diffraction X caractéristique du monohydrate, d'après l'équilibre



A-2, DETERMINATION DE LA STRUCTURE

I) D'après A.F. WELLS⁸⁶, les hydrates de formule générale $M_2^{I(M^{III}Cl_5, H_2O)}$ possèdent une structure cristalline de type K_2PtCl_6 , dont les caractéristiques cristallographiques sont : système orthorhombique, groupe d'espace $Pnma (D_{2h}^{16})$, avec 4 molécules par maille ; ceci a été vérifié par une étude photographique.

Une première étude a été réalisée sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4, du Laboratoire de Cristalochimie de l'Université de Rennes (Pr. D. Grandjean). Les paramètres de la maille : $a = 13,905$, $b = 9,952$, $c = 7,185$ Å sont en bon accord avec les valeurs calculées par ATKINSON⁴⁶ à partir des angles de Bragg d'un échantillon polycristallin.

En utilisant la symétrie du groupe d'espace Pnma, 1 484 réflexions indépendantes telles que $I > \sigma(I)$ sont retenues et introduites dans la chaîne MULTAN. Les caractéristiques des traitements sont résumées dans les tableaux suivants.

groupe de parité	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	ensemble
$\langle E\vec{h} \rangle$	0,8881	1,1964	0,8380	1,1172	1,0249	1,0398	0,9107	0,9129	0,9868
Nbre de réflexions du groupe	1402	1264	1228	1128	1348	1344	1392	1448	10554

TABLEAU III-A-1 Distribution des $\langle |E\vec{h}| \rangle$ par groupes de parité

	Expérimental	Théorique	
		centrique	acentrique
$\langle E\vec{h} \rangle$	0,9998	1,0	1,0
$\langle E\vec{h} ^2 - 1 \rangle$	0,7928	0,960	0,736
$\langle E\vec{h} \rangle$	0,8827	0,798	0,886
% de $ E\vec{h} > 3,0$	0,0	0,3	0,0
2,0	2,4	4,6	1,8
supérieurs à 1,0	36,5	31,7	36,8

TABLEAU III-A-2 Distribution statistique des $|E\vec{h}|^2$

Ces tests indiqueraient plutôt une structure non centrosymétrique une tentative dans le groupe spatial Pna2₁ conduit à une distribution aberrante des E^2 par groupes de parité et CONVERGE est dans l'impossibilité de définir une origine. 150 valeurs de $E > 1,50$ et 2000 relations Σ_2 sont utilisées pour CONVERGE.

Indices des réflexions	$ Eh $	phase	Type de réflexions
1 4 4	2,20	360	} fixent l'origine
1 5 1 5	2,16	360	
2 8 1	1,92	360	
4 4 2	2,54	0,180	} ensemble de départ
9 4 3	2,30		
3 8 2	2,06		

TABLEAU III-A-3 : Résultats de Σ_2 et CONVERGE

	ABSFOM	PSIZERO	RESID	COMBINED FOM
Maxima	1,1372	$0,3177 \times 10^3$	43,38	2,0
Minima	0,6805	$0,2563 \times 10^3$	17,20	0,9924
Solution choisie	1,1372	$0,3177 \times 10^3$	17,20	2,0

TABLEAU III-A-4 Figures de mérite calculées par FASTAN

Parmi les 8 solutions calculées, seules 3 sont en fait différentes et celle présentant ABS FOM maximum a été choisie. La synthèse de Fourier réalisée à partir des phases calculées pour cette solution nous a permis de localiser l'Indium, les 5 Chlore et l'Oxygène de l'édifice anionique $(\text{InCl}_5, \text{OH}_2)^{2-}$. Leurs coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de température anisotropes s'affinent rapidement et les facteurs de reliabilité conventionnels convergent vers $R = 0,071$ et $R_w = 0,058$ avec R_w défini en utilisant le schéma de pondération de IBERS : le poids attribué à chaque réflexion vaut

$\omega = \frac{1}{(\sigma(F_o))^2}$, avec $\sigma(F_o) = \sigma(I)/2\sqrt{I}$ ($\sigma(I)$: écart type sur l'intensité mesurée)

2) Affinement de la structure :

L'acquisition par l'Université d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 nous a conduit à affiner le modèle structural de $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ à partir d'un nouvel ensemble de données.

Un cristal de petites dimensions : 0,16 x 0,16 x 0,25mm entre les faces (01 $\bar{1}$), (011), et (100) respectivement a été sélectionné et monté dans un capillaire de quartz, à l'abri de l'air ; les paramètres de la maille sont :
a = 13,905 (8) ; b = 9,952 (5) ; c = 7,185 (5) Å.

Les caractéristiques de l'enregistrement des données sont :

$$\lambda \text{ Mo K}\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$$

$$\text{balayage } \omega - 2\theta \text{ vitesse } 0,03 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{largeur en } \omega : 1,40^\circ$$

$$\text{intervalle angulaire } 3,0^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$$

$$\text{réflexions de référence } 4\bar{1}\bar{1}, 105, 621$$

Les intensités de 1524 réflexions indépendantes sont mesurées dans ces conditions ; après correction des effets de Lorentz-polarisation, elles sont introduites dans l'affinement du modèle structural de $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ déterminé antérieurement, et conduisent à un facteur résiduel $R = 0,03$.

A cette étape de l'étude, la valeur de R n'est pas modifiée en utilisant des données corrigées des effets de l'absorption ($\mu = 4,09 \text{ mm}^{-1}$). Une synthèse de Fourier différence permet alors la localisation des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Les trois derniers cycles d'affinement portent sur toutes les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques anisotropes des

atomes autres que l'hydrogène, celui-ci étant affecté du coefficient de température isotrope de l'atome porteur (l'oxygène). Les facteurs d'agrément obtenus à partir de 1361 réflexions telles que $I > 3 \sigma(I)$, sont $R = 0,028$ et $R_w = 0,035$.

3) Description et discussion de la structure :

Les coordonnées fractionnaires, les distances et les angles intra et inter ioniques décrivant la structure cristalline de $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ sont résumés dans les tableaux III-A-5 à III-A-8.

La figure III-1 montre le contenu de la maille élémentaire. Cette structure se caractérise par des chaînes d'octaèdres reliés en zig-zag par des liaisons hydrogène du type O-H---Cl, dans la direction de l'axe b.

	x/a	y/b	z/c
In	11306(2)	25000	81263(4)
Cl(1)	21723(11)	25000	109030(17)
Cl(2)	25492(12)	25000	60549(16)
Cl(3)	208(10)	25000	54144(20)
Cl(4)	10524(9)	60(10)	81628(16)
O	- 1175(29)	25000	100307(62)
K	35278(7)	30(12)	85741(14)
H(1)	- 46(3)	184(4)	1037(5)

TABLEAU III-A-5 Coordonnées atomiques

(x 10^5 pour In, Cl, K, O; x 10^3 pour H)
avec les écart-types entre parenthèses



atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	$B_{iso_{eq}}$
In	226(2)	424(3)	944(6)	0	37(2)	0	1,792
Cl(1)	508(8)	1882(25)	1064(20)	0	-206(11)	0	4,527
Cl(2)	315(5)	895(13)	1295(20)	0	210(8)	0	2,885
Cl(3)	382(6)	1412(19)	1806(27)	0	-328(11)	0	4,093
Cl(4)	742(7)	414(8)	3036(29)	27(6)	689(11)	154(11)	4,549
O	457(21)	588(35)	3001(110)	0	755(39)	0	4,018
K	537(52)	1096(115)	2204(195)	16(6)	-165(8)	296(12)	4,349
H(1)	représentés avec	$B_{eq} = 1,0$					3,877

TABLEAU III-A-6 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) pour les atomes In, Cl, K, O.

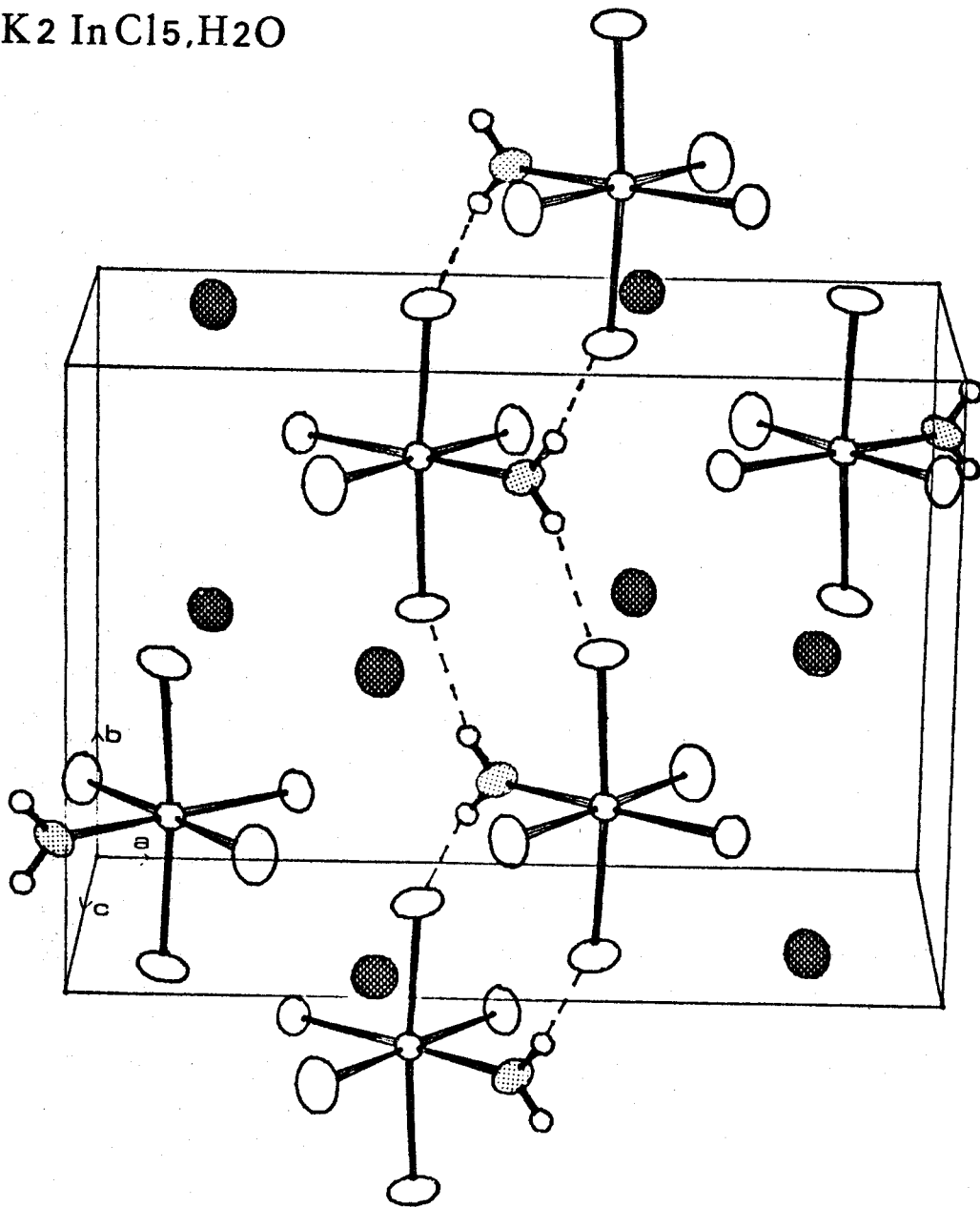
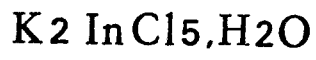


FIGURE III - 1

représentation tridimensionnelle de la maille



In-Cl(1)	2,465 (2)	Cl(1) - In - Cl(2)	91,05 (4)
In-Cl(2)	2,471 (2)	Cl(1) - In - Cl(3)	177,60 (4)
In-Cl(3)	2,486 (2)	Cl(1) - In - Cl(4)	90,98 (4)
In-Cl(4)	2,485 (1)	Cl(1) - In - O	87,73 (9)
In-O	2,210(5)	Cl(2) - In - Cl(3)	91,34 (4)
O-H	0,85(4)	Cl(2) - In - Cl(4)	92,37 (4)
		Cl(2) - In - O	178,78 (4)
		Cl(3) - In - Cl(4)	88,92 (4)
		Cl(3) - In - O	89,88 (9)
		Cl(4) - In - Cl(4')*	174,84 (4)
		Cl(4) - In - O	87,66 (9)
		In - O - H	128 (3)
		H(1) - O - H(1')*	101 (4)

TABLEAU III-A-7 : Distances et angles intramoléculaires -
 (*) Cl (4') et H (1') sont symétriques de
 Cl (4) et H (1) par rapport au miroir
 $y = 1/4$.



TABLEAU III-A-8 Environnement du cation K^+

K^+ -----	Cl(1)	$3/00\bar{1}$	3,292(2)
	Cl(3)	4/001	3,319(2)
	Cl(4)	3/000	3,348(2)
	Cl(2)	1/000	3,362(2)
	Cl(2)	3/000	3,410(2)
	Cl(4)	1/000	3,455(2)
	Cl(3)	3/000	3,468(2)
	Cl(1)	1/000	3,539(2)
	Cl(4)	4/001	3,726(2)
	Cl(4)	$3/00\bar{1}$	3,932(2)

Code des positions équivalentes :

- 1 = $x, y, z,$
- 2 = $1/2 + x, 1/2-y, 1/2-z$
- 3 = $1/2-x, \bar{y}, 1/2 + z$
- 4 = $1/2 + x, y, 1/2 - z$
- 5 = $\bar{X}, \bar{y}, \bar{z}$

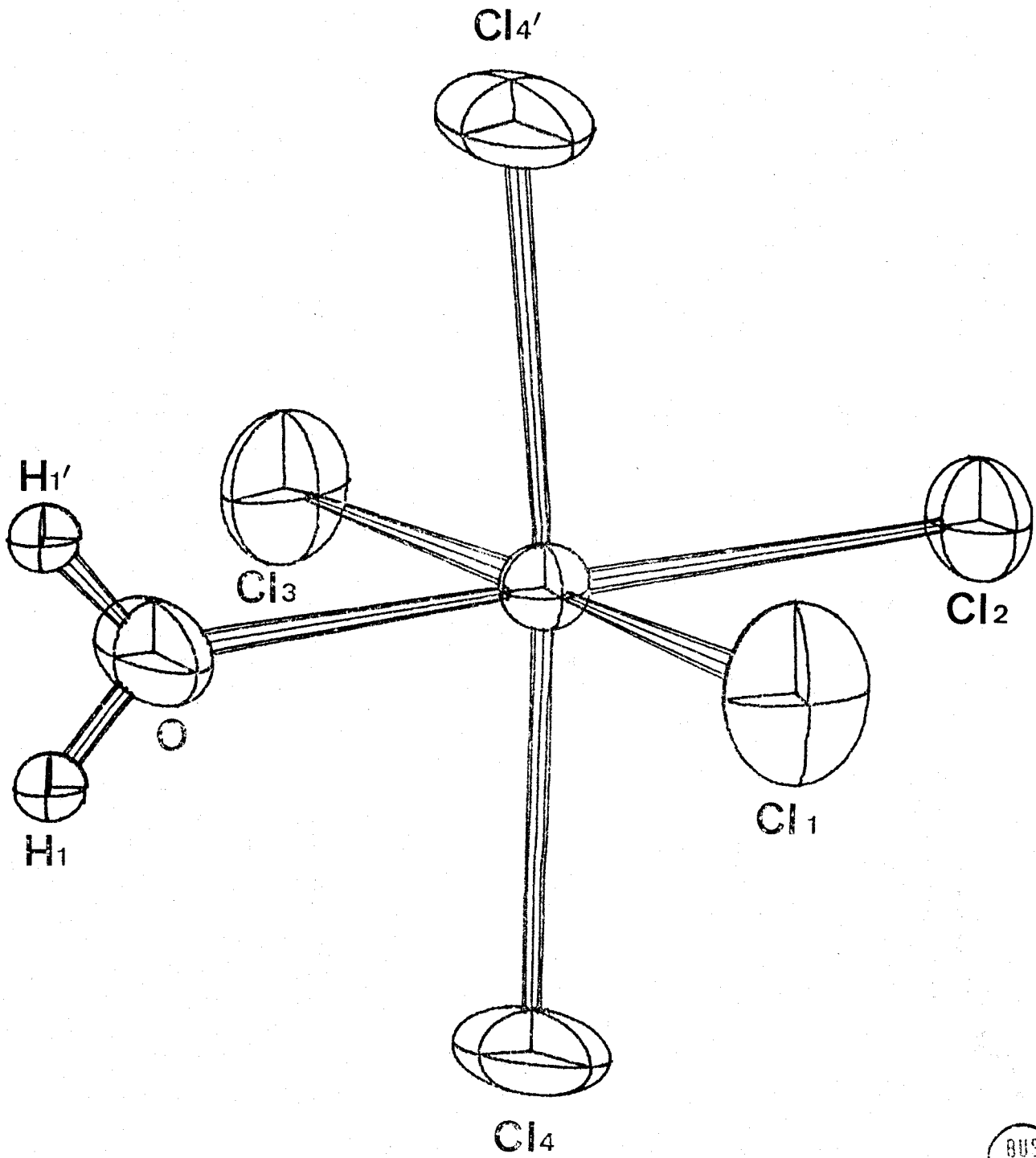
Cette description confirme l'hypothèse émise par MAC ELEARNEY et coll.⁸⁷ dans une étude de sels isomorphes $M_2^I (Fe Cl_5, H_2O)$ ($M^I = NH_4, K$) ; ces auteurs justifient l'observation d'échanges antiferromagnétiques dans de tels composés par l'existence possible de liaisons hydrogène créant des chaînes anioniques. Cette interprétation est une extension de leurs résultats antérieurs⁸⁸ concernant des sels de formule $A_2BX_4 \cdot 2H_2O$ ($A = Cs, Rb$; $B = Mn, Ni$; $X = Cl, Br$) et dans lesquels la liaison hydrogène est un moyen d'échanges privilégié permettant l'appréhension des phénomènes magnétiques.

Dans $K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$, la distance interionique $O \dots Cl(4) = 3,098 \text{ \AA}$ est plus courte que ses homologues dans les sels ferriques : $3,24 \text{ \AA}$ dans le sel d'ammonium et $3,25 \text{ \AA}$ dans le sel de potassium. Ces trois distances sont plus courtes, respectivement de $0,18$; $0,04$ et $0,03 \text{ \AA}$, que la somme des rayons de Van der Waals des atomes de Chlore et d'Oxygène ($3,28 \text{ \AA}$). Nos valeurs (tableau III-A-9) concernant la géométrie de l'ensemble interionique $O-H \dots Cl(4)$ sont en bon accord avec les résultats de TAESSLER et LUNDGREEN⁸ qui ont caractérisé des liaisons hydrogène de ce type dans la structure de $HCl_6(H_2O)$ par des distances moyennes $(O \dots Cl) = 3,19 \text{ \AA}$ et des angles $(O-H \dots Cl)$ compris entre 155 et 179° .

O - H Cl(4) 5/002			
O-H	H....Cl	O....Cl	<O-H....Cl>
0,84(4)	2,27(4)	3,098(3)	164°31(4)

TABLEAU III-A-9 : Géométrie de la liaison hydrogène

Dans $K_2InCl_5 \cdot H_2O$, les atomes $Cl(4)$ sont impliqués dans des liaisons hydrogène qui entraînent une déformation caractéristique de l'angle intra anionique $Cl(4)-In-Cl(4') = 174,84^\circ$ (Fig III-2), les deux autres diagonales de l'octaèdre demeurent quasiment linéaires : $Cl(I)-In-Cl(3) = 177,61^\circ$ et $Cl(2)-In-O = 178,8^\circ$. De plus, ceci est en accord avec une étude par R.P.E. de $(NH_4)_2(InCl_5 \cdot H_2O)$ ⁹⁰ indiquant que la molécule d'eau possède une orientation spécifique due à l'existence d'une liaison \uparrow avec l'une des orbitales d de l'Indium. Ce fait peut être illustré par l'existence d'un plan moyen (tableau III-A-10) contenant les atomes $In, Cl(2), Cl(4), Cl(4'), O, H(I)$ et $H(I')$, et perpendiculaire au miroir plan $y = 1/4$.



BUS
LILLE

FIGURE III - 2: Configuration de l'anion $(\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O})^{2-}$

- 0,60004 x - 0,00026 y - 0,79997 z + 5,59774 = 0	
In	- 0,0171 (0,0003)
Cl(2)	- 0,0101 (0,0012)
Cl(4)	0,0279 (0,0012)
Cl(4')	0,0266 (0,0012)
O	- 0,0703 (0,0043)
H ₁	0,0224 (0,0403)
H ₁ '	0,0220 (0,0403)
Cl(1)	- 2,4822 (0,0013)
Cl(3)	2,4676 (0,0014)

TABLEAU III-A-10 *Écarts entre les positions atomiques et le plan moyen équatorial dans l'édifice $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$*

A-3, ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

I) Étude spectroscopique de la molécule d'eau dans $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$: modes internes.

A température ambiante, la région spectrale relative aux vibrations fondamentales de l'eau : ν_1 et ν_3 , modes d'élongation symétrique et antisymétrique, est caractérisée par une bande large et dissymétrique à 3358 cm^{-1} sur le spectre Raman, et par une large bande à 3345 cm^{-1} sur le spectre infrarouge.

L'existence de liaisons H est confirmée par la non résolution de cette bande, par la comparaison de la valeur de la fréquence ν_1 avec celle relevée sur le spectre de l'eau à l'état vapeur (3707 cm^{-1}) et également par l'évaluation de la différence des valeurs des fréquences ν_1 et ν_3 . En effet, d'après SCHIFFERT⁹¹, les bandes relatives à ces vibrations sont séparées d'environ 100 cm^{-1} pour l'eau à l'état vapeur ou dans des solvants inertes, et cet écart décroît avec un glissement de ces bandes vers des valeurs de fréquences plus faibles en présence de liaisons hydrogène.

Le spectre de diffusion Raman (figure III-3) montre une large bande dissymétrique, et la fréquence ν_3 relative à l'élongation antisymétrique est trouvée à une valeur d'environ 3400 cm^{-1} , à la température ambiante.

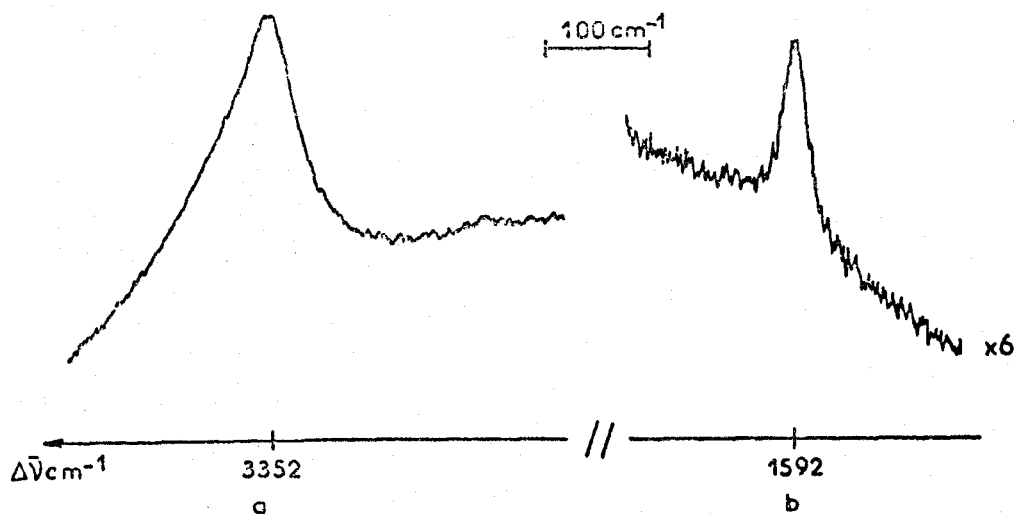


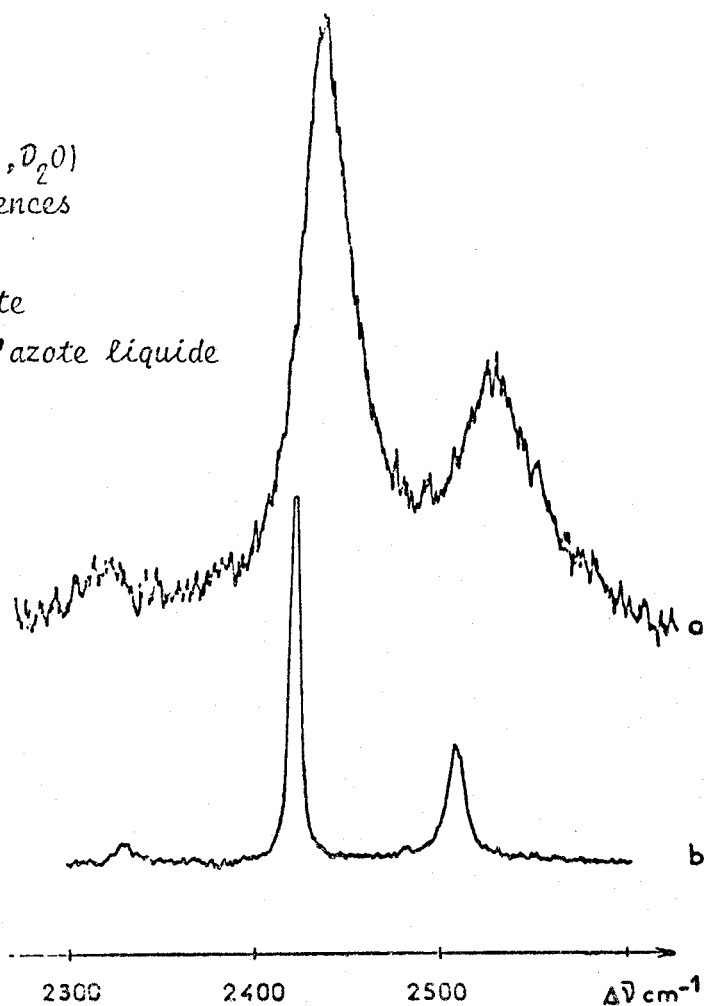
Figure III-3 : Spectre Raman de $(\text{K}_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}))$ dans la région spectrale relative aux vibrations fondamentales de l'eau à température ambiante, après 200 accumulations :

- a) domaine des fréquences ν_1 et ν_3
- b) domaine de la fréquence ν_2

A 80K, le spectre obtenu est de qualité médiocre, le sommet de la bande est relevé vers 3337 cm^{-1} . En absorption infrarouge, à 298K, les fréquences ν_1 et ν_3 sont notées à 3330 cm^{-1} et 3415 cm^{-1} (épaulement).

La région spectrale équivalente pour le sel deutéré $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O})$, a été enregistrée par spectroscopie Raman, à température ambiante et à celle de l'azote liquide (figure III-4). Etant donné que le pouvoir diffusant de ce composé est plus important, nous avons pu utiliser des fentes du spectromètre plus fines (700μ au lieu de 1200μ pour $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$); de plus, l'écart entre les valeurs des fréquences ν_1 et ν_2 étant plus grand, nous avons observé des bandes bien résolues (ceci a également été obtenu par FALK⁹² dans $\text{K}_2(\text{FeCl}_5, \text{D}_2\text{O})$). Elles sont donc relevées respectivement à 2526 et 2440 cm^{-1} à la température ambiante, et à 2509 cm^{-1} et 2422 cm^{-1} à la température de l'azote liquide.

FIGURE III-4 :
Spectre Raman de $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O})$
dans le domaine des fréquences
 ν_1 et ν_3 de D_2O :
(a) à température ambiante
(b) à la température de l'azote liquide



Les valeurs obtenues à 298K pour les rapports des fréquences ν_{sOH}/ν_{sOD} et ν_{asOH}/ν_{asOD} , respectivement 1,374 et 1,34, sont très proches de la valeur théorique

$$\sqrt{\frac{mr_{OD}}{mr_{OH}}} = 1,37$$

La dernière vibration fondamentale de l'eau, de type bending est trouvée à une valeur de fréquence de 1592 cm^{-1} sur le spectre Raman enregistré à température ambiante, et à 1585 cm^{-1} en absorption infrarouge. Pour cette dernière technique la valeur 1588 cm^{-1} est donnée comme critère de pureté des composés $M_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})^{47}$.

2) Etude spectroscopique de la molécule d'eau dans $K_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$:

modes externes

Selon ADAMS et LOCK⁴⁷, une molécule d'eau dans un cristal possède 6 vibrations en-dessous de 1000 cm^{-1} provenant des degrés de rotation et de translation libres de la molécule à l'état isolé. Dans les complexes aqueux, les modes correspondants sont $\nu(\text{In-OH}_2)$, les deux déformations angulaires O-In-Cl et les trois modes associés aux déplacements des atomes d'hydrogène soit : ω (wagging), ρ_t (twisting), ρ_r (rocking). Les mouvements respectifs de ces modes sont représentés (Fig III-5)

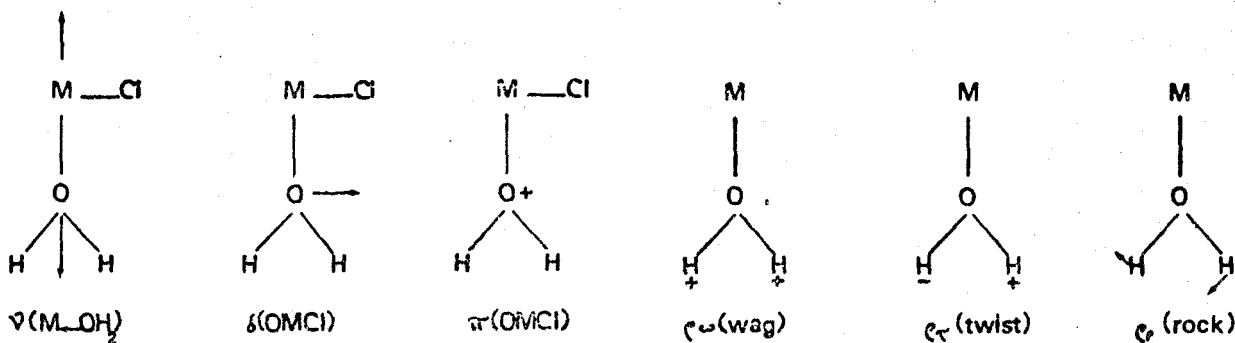


FIGURE III - 5

Lors d'une étude sur les sels des métaux de transition hydratés dans le domaine des basses fréquences, FERRARO^{93,94} constate que la vibration "wagging" se situe dans la gamme de fréquences 535-595 cm⁻¹ pour les métaux de terres rares. En ce qui concerne K₂(FeCl₅.H₂O), FALK et coll.⁹² proposent la localisation de la libration de ce type à 600 cm⁻¹ et celle du type rocking à 456 cm⁻¹, lors d'une étude par spectroscopie infrarouge.

En diffusion Raman, les bandes correspondant aux mouvements de libration de l'eau sont de très faible intensité et nous sommes obligés d'utiliser des fentes larges du spectromètre ; pour cette étude, K₂(InCl₅.H₂O) est contenu dans un tube de pyrex scellé, à cause de son hygroscopicité, et dans ces conditions nous obtenons les bandes du verre à 450 et 800 cm⁻¹. De plus une bande à 367 cm⁻¹ très intense empêche l'observation de tout mode, en particulier de libration, entre 400 et 500 cm⁻¹. Nous avons pu néanmoins identifier une faible et large bande vers 615 cm⁻¹.

La bande à 367 cm⁻¹ est attribuée, après exploitation du spectre Raman de basses fréquences, à la vibration d'élongation symétrique $\nu_{\text{In-O}}$. Son comportement, lors de l'étude d'un monocristal de K₂(InCl₅.H₂O) orienté, en lumière polarisée, permet l'attribution des modes de libration. D'après FALK⁹², si le mode relatif à la fréquence $\nu_{\text{In-OH}_2}$ est uniquement mélangé avec une libration de type wagging, un rapport de fréquences H₂O/D₂O supérieur à $(20/18)^{1/2} = 1.054$ (correspondant à une translation pure) peut être attendu pour ce modestretching. Si nous considérons la symétrie locale de $\text{In-O} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ le mode wagging est de type B₂, le mode rocking B₁ et le mode In-O stretching A₁ ; mais en considérant un repère lié aux axes cristallographiques, la libration wagging devient B₁, la libration rocking B₂, la vibration stretching restant A₁. Par effet de site et couplage intermoléculaire, les modes A et B éclatent en deux composantes A_g + B_{2g} et le mode B₂ en deux

également $B_{1g} + B_{3g}$ (tableau III-A-13).

Comme nous trouvons un rapport de fréquences $H_2O/D_2O = 1.126$, l'étude en polarisation de la bande à 367 cm^{-1} devrait conduire, d'après FALK, à l'observation de $2A_g + 2B_{2g}$; or la mesure du taux de dépolarisation, en utilisant la convention de PORTO⁷⁹, nous fait constater l'existence de 4 composantes : $A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ ce qui nous autorise à dire que le mouvement de libration associé à celui de la vibration $\nu_s(\text{In-O})$ est de type "rocking"; il est situé à 370 cm^{-1} à température ambiante. A la température de l'azote liquide nous obtenons le mode stretching et le mode rocking à 390 cm^{-1} . Par conséquent, nous attribuons la large bande à 615 cm^{-1} au mode de libration de type wagging.

En ce qui concerne le dernier mode de libration de la molécule d'eau, de type "twisting", il est situé en-dessous de 300 cm^{-1} dans la littérature. Dans notre cas il sera très difficile de le localiser en raison de la présence de la totalité du spectre de vibration de l'anion $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ en-dessous de 400 cm^{-1} .

Les résultats concernant l'étude spectroscopique de la molécule d'eau de $K_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ sont résumés au tableau III-A-11.

Fréquences observées en Raman				Fréquences observées en Infrarouge		Attributions proposées
$(K_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}))$		$(K_2(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O}))$		$K_2\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O}$		
298 K	80 K	298 K	80 K	298 K	80 K	
~ 3400		2526	2509	3415		ν_{as} OH or ν_{as} OD
3352	3337	2440	2422	3345	3330	ν_s OH or ν_s OD
1592		1170	1176	1585	1585	$\delta(\text{OH}_2)$ or $\delta(\text{OD}_2)$
615			418	~ 600	618	ρ wagging
370	390					ρ rocking

3) Etude du domaine des basses fréquences par diffusion Raman :

Le spectre Raman de basses fréquences représentant les modes de vibration de l'anion $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ est tellement complexe qu'il est difficile d'en proposer une attribution complète uniquement à partir de la mesure du taux de dépolarisation des raies, comme l'ont fait ADAMS et NEWTON⁴⁸. De plus ces auteurs basent leurs attributions sur la symétrie C_{4v} de l'anion $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ alors que l'existence de liaisons H en abaisse la symétrie à C_{2v} .

Dans cette étude nous avons localisé les fréquences de vibration des liaisons In-Cl en considérant que l'anion $(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ de symétrie C_{2v} , résulte de la substitution d'un chlore de InCl_6^{3-} , de symétrie Oh, par le groupement H_2O considéré ponctuel. Dans cette hypothèse la corrélation établie entre les mouvements de ces deux groupes, est détaillée au tableau III-A-12.

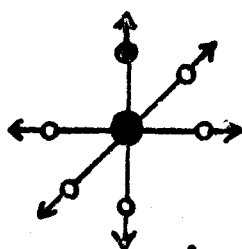
Les modes de vibration de la liaison In-O sont identifiés par comparaison des spectres Raman de $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$, $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O})$, K_2InCl_5 et $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$ (figure III - 6) ; ceux-ci sont également caractérisés par d'importants glissements de fréquence lors d'une étude à basse température.

Dans la symétrie C_{2v} , les modes de vibration dus à l'existence de la liaison In - O sont au nombre de trois : $A_1 + B_1 + B_2$. Les espèces B_1 et B_2 , correspondant au mode F_{2g} dans la symétrie Oh, caractérisent la déformation δ (Cl-In-O), alors que l'espèce A_1 , issue du mode F_{1u} dans le groupe Oh, représente l'élongation In - O. L'étude du spectre Raman d'un monocristal orienté (fig. III-7) nous aide également dans notre proposition d'attribution établie en tenant compte de la corrélation (tableau III-A-13)

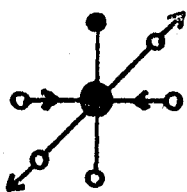
L'attribution est détaillée en étudiant successivement chaque mode de l'édifice Oh, et en faisant apparaître la correspondance Oh - C_{2v} .

La fréquence ν_1 , d'espèce A_{1g} dans la symétrie Oh correspond au mode A_1 dans le groupe C_{2v} . Par effet de site et couplage intermoléculaire, il éclate en deux espèces A_g et B_{2g} , localisées sans ambiguïté à 292 cm^{-1} .

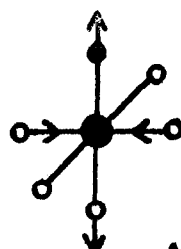
L'espèce E_g , relative à la fréquence ν_2 dans la symétrie Oh, donne deux modes A_1 dans la symétrie C_{2v} . Par couplage ceux-ci donnent chacun deux composantes $A_2 + B_{2g}$. Les spectres de $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O})$, $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ et K_2InCl_5 possèdent tous à température ambiante une bande vers $157 - 165 \text{ cm}^{-1}$, attribuable au mode E_g dans la symétrie Oh.



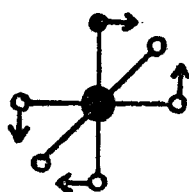
$A_1(A_{1g})$



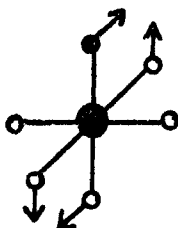
$A_1(E_g)$



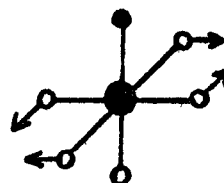
$A_1(E_g)$



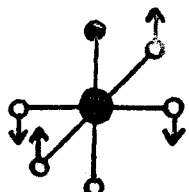
$B_1(F_{2g})$



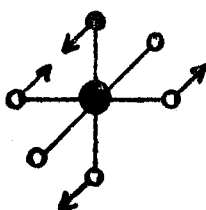
$B_2(F_{2g})$



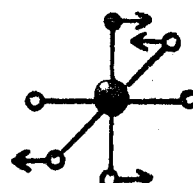
$A_2(F_{2g})$



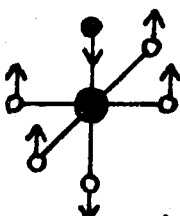
$A_1(F_{2u})$



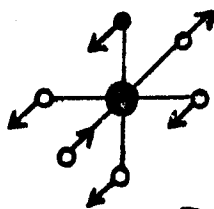
$B_2(F_{2u})$



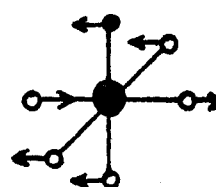
$B_1(F_{2u})$



$A_1(F_{1u})$

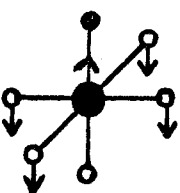


$B_2(F_{1u})$

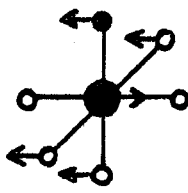


$B_1(F_{1u})$

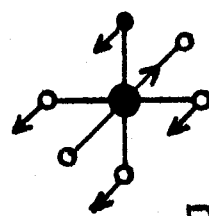
b



$A_1(F_{1u})$

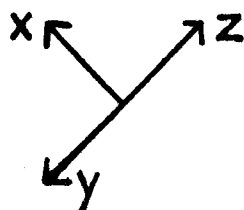


$B_1(F_{1u})$



$B_2(F_{1u})$

a



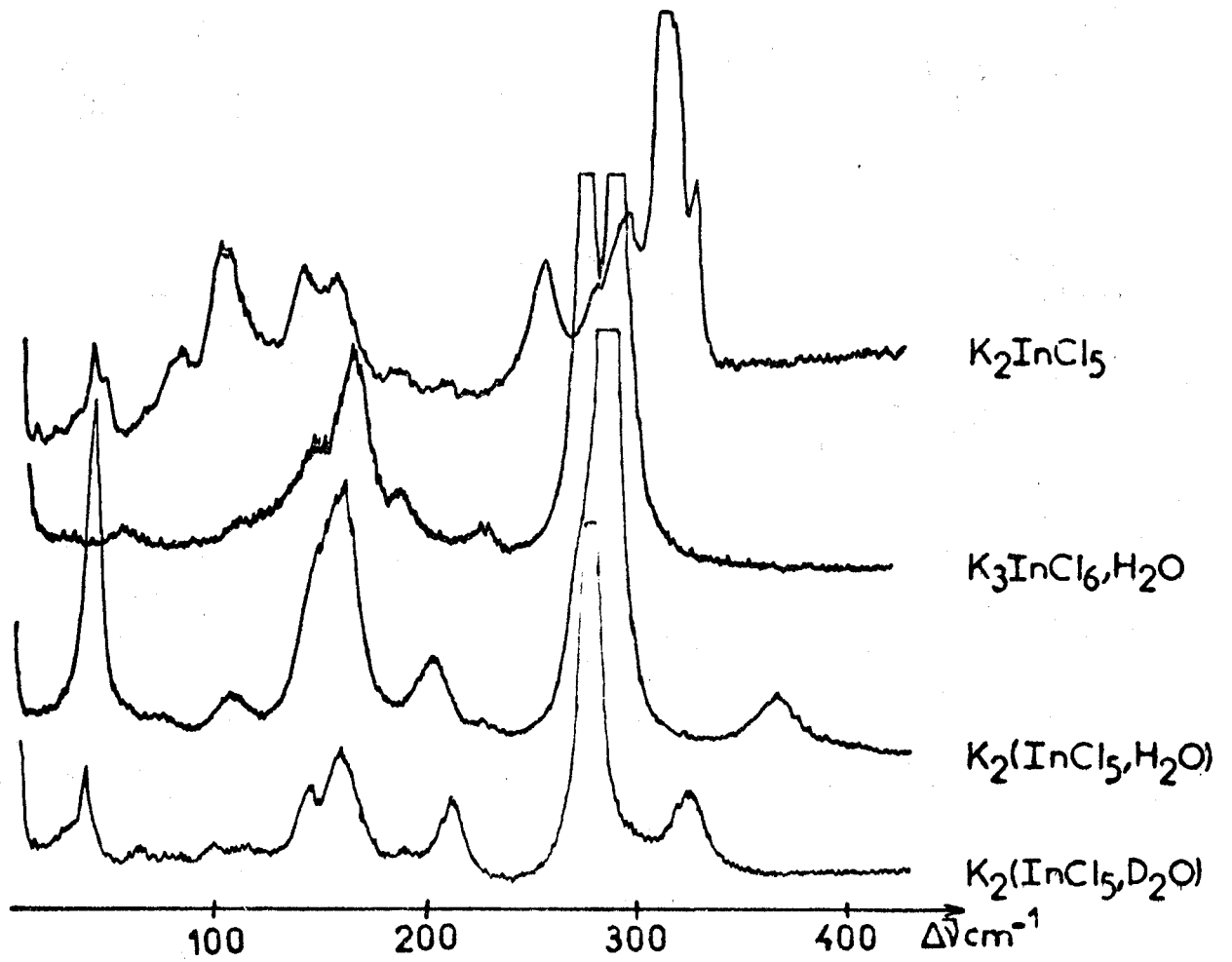


FIGURE III-6 : Localisation des fréquences de vibration de la liaison In-O dans $\text{K}_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$



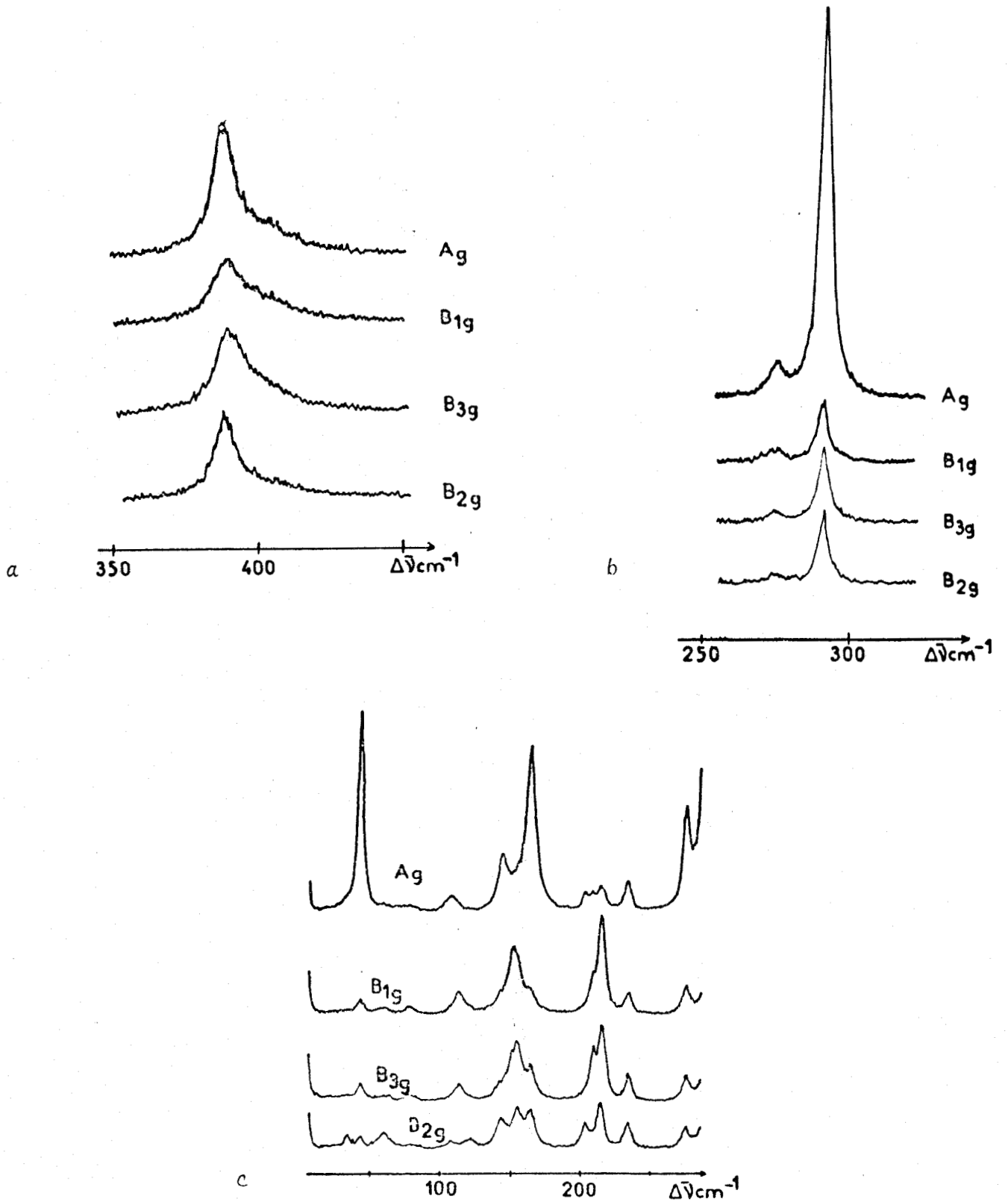
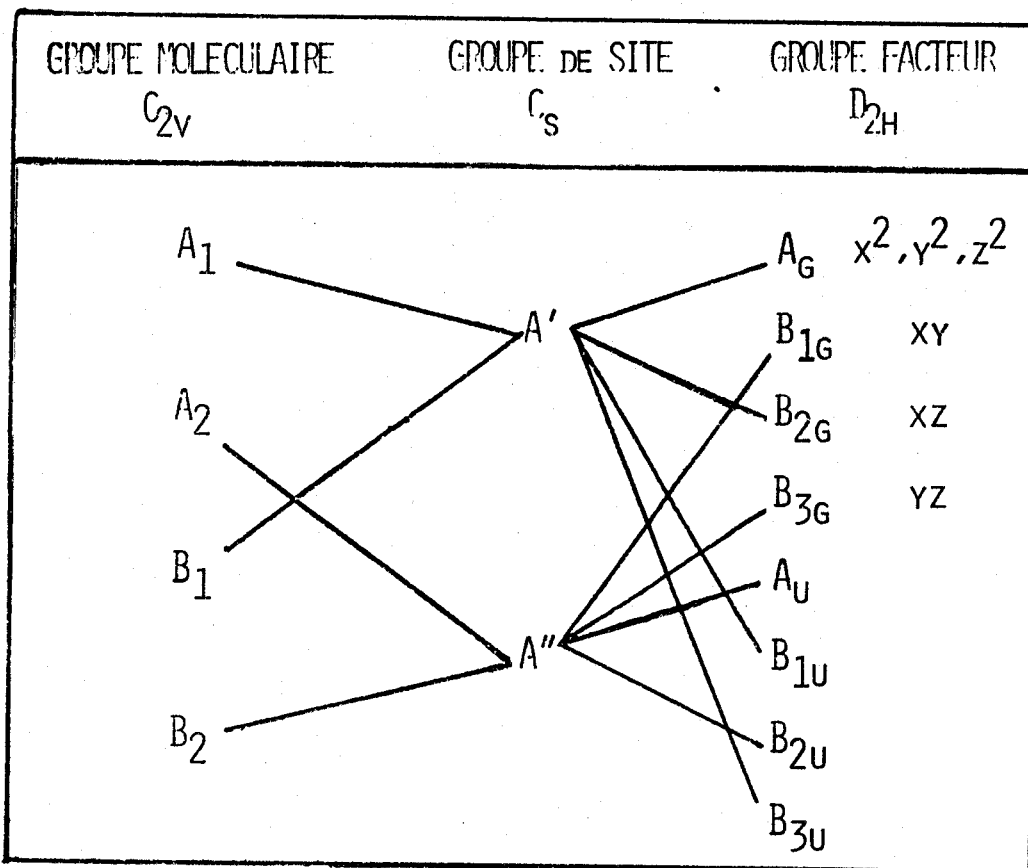


FIGURE III-7 Spectre Raman d'un monocristal de $K_2InCl_5 \cdot H_2O$ à 80 K

- (a) domaine de la ν In-O
- (b) domaine de la ν In-Cl
- (c) dans le domaine des basses fréquences



TABLEAU III-A-13



En tenant compte de la mesure du taux de dépolarisation des raies obtenues à 80 K, nous attribuons les valeurs 164 et 165 cm^{-1} aux modes A_g et B_{2g} issus du mode A_1 relatif au mouvement le moins perturbé. Le second mouvement met en évidence l'élongation ν_{In-Cl} , sensible à la différence de masse entre H_2O et D_2O ; nous le situons à 275 cm^{-1} , car la raie correspondante dans le sel deutéré est difficilement repérable.

Trois modes A_1 , B_1 et B_2 sont issus du mode F_{1u} relatif à la fréquence ν_3 donnée dans la littérature vers 250 cm^{-1} . Le mouvement correspondant à l'espèce A_1 met en évidence l'élongation ν_{In-O} . A température ambiante, le spectre de $K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$, possède une bande à 367 cm^{-1} , que nous trouvons à 326 cm^{-1} pour $K_2(InCl_5 \cdot D_2O)$ et qui ne figure pas sur les spectres de K_2InCl_5 et $K_3InCl_6 \cdot H_2O$. Deux composantes A_g et B_{2g} sont issues du mode A_1 par effet de site et couplage intermoléculaire; elles sont localisées à 388 cm^{-1} à 80 K. Les mouvements relatifs aux modes B_1 et B_2 font intervenir la molécule d'eau et les atomes $Cl(4)$ participant aux liaisons hydrogène, leurs valeurs de fréquence doivent donc être voisines. Par mesure du taux de dépolarisation nous plaçons les composantes A_g et B_{2g} du mode B_1 à 203 cm^{-1} et les composantes B_{1g} et B_{3g} du mode B_2 à 208 cm^{-1} .

Le mode F_{1u} relatif à la fréquence ν_4 , dont la valeur de fréquence est trouvée à 160 cm^{-1} dans la littérature, est également constitué des espèces A_1 , B_1 et B_2 . Les perturbations apportées par la molécule d'eau et les atomes Cl(4) participant aux liaisons hydrogènes, sont équivalentes. L'attribution est faite principalement à partir des mesures du taux de dépolarisation. Les composantes A_2 et B_{2g} issues du mode A_1 sont placées à 155 cm^{-1} , les espèces A_g et B_{2g} du mode B_1 à 165 et 164 cm^{-1} , et enfin les composantes B_{1g} et B_{3g} du mode B_2 à 164 cm^{-1} .

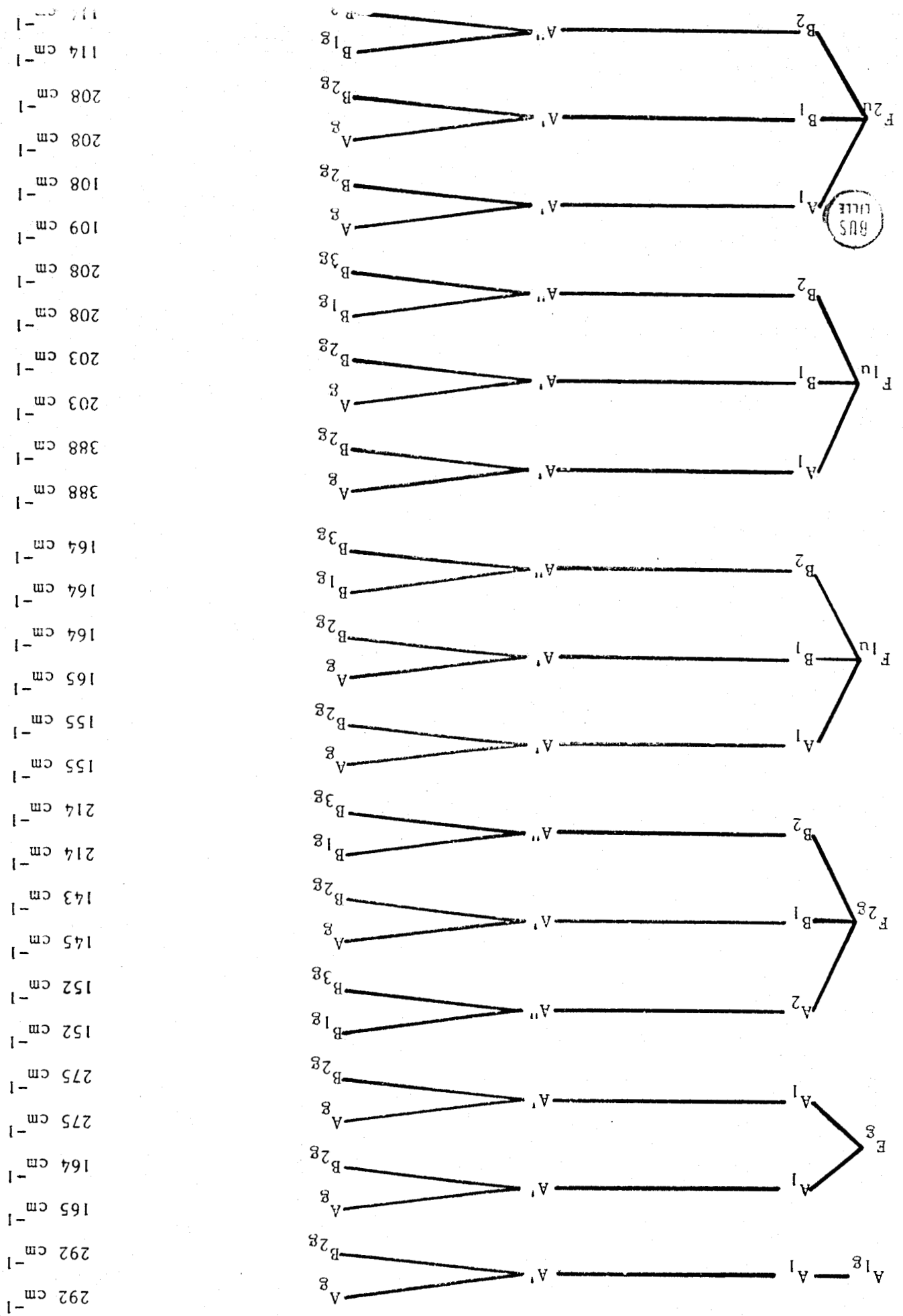
Dans la symétrie C_{2v} les modes A_2 , B_1 et B_2 constituent le mode F_{2g} de la symétrie O_h relatif à la fréquence ν_5 . Les modes B_1 et B_2 sont dus à l'existence de la liaison In - O et caractérisent la déformation δ (Cl - In - O). Le spectre Raman de $K_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$ possède une bande à 204 cm^{-1} à température ambiante ; cette même bande est trouvée à 212 cm^{-1} sur le spectre Raman du composé deutéré. Nous l'attribuons donc à une des déformations δ (Cl - In - O) c'est à dire: soit au mode B_1 , soit au mode B_2 . Si nous tenons compte des vibrations correspondantes, pour le mode B_1 , seule la molécule d'eau participe au mouvement tandis que pour le mode B_2 , la molécule d'eau et les Cl(4) concernés par les liaisons hydrogènes y contribuent. La perturbation est donc plus importante pour ce dernier, c'est pourquoi nous attribuons la raie à 214 cm^{-1} , obtenue à 80 K, aux composantes B_{1g} et B_{3g} du mode B_2 . Le mouvement relatif au mode A_2 fait intervenir les Chlore participant aux liaisons hydrogène. Les perturbations provoquées sur les mouvements caractérisant les modes A_2 et B_1 peuvent être jugées équivalentes. D'autre part à température ambiante, les spectres Raman de $K_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$, $K_2(\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$, $K_2(\text{InCl}_5, \text{D}_2\text{O})$ et $K_2\text{InCl}_5$ possèdent tous une bande vers $140 - 150 \text{ cm}^{-1}$ qui serait attribuable au mode $F_{2g}(\text{Oh})$. Les mesures du taux de dépolarisation à 80 K nous autorisent à attribuer à 152 cm^{-1} les composantes B_{1g} et B_{3g} issues du mode A_2 , les espèces A_g et B_{2g} issues du mode B_1 étant identifiées à 145 et 143 cm^{-1} .

Quant à la dernière fréquence ν_6 (F_{2u}), ce mode est à la fois inactif en absorption infrarouge et en diffusion Raman pour l'anion InCl_6^{3-} à l'état isolé. Dans la symétrie C_{2v} , cette fréquence est formée des modes A_1 , B_1 , et B_2 . Le mouvement le plus perturbé est celui relatif au mode B_1 puisqu'il fait intervenir la molécule d'eau et les atomes Cl(4) ; nous en localisons les composantes A_g et B_{2g} à 208 cm^{-1} . Les autres bandes sont attribuées à partir de la mesure du taux de dépolarisation : les espèces A_g et B_{2g} issues du mode A_1 sont identifiées à 109 et 108 cm^{-1} , et celles provenant du mode B_2 , B_{1g} et B_{3g} , sont localisées à 114 cm^{-1} .

L'attribution proposée est résumée au tableau III-A-14.

TABLEAU 111-A-14 : attribution du spectre Raman (80 K) de $K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$

Corrélation entre les groupes O_h et C_{2v} Effet site Couplage inter- moléculaire Valeurs des fréquences Raman



Les modes externes de réseau attendus sont : pour les librations $1 A_g + 1 B_{1g} + 2 B_{3g}$, et pour les translations $5 A_g + 4 B_{1g} + 5 B_{2g} + 4 B_{3g}$.
 Nous les notons à : 233, 122, 79, 61, 44 et 34 cm⁻¹.

4) En conclusion l'étude spectroscopique de $K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$ est en excellent accord avec les résultats de l'étude cristallographique : dans le cristal il n'existe qu'un type de molécule d'eau puisque les bandes fondamentales sont simples ; de plus les 2 hydrogène d'une molécule d'eau sont impliqués de façon identique dans des liaisons H du type O-H... Cl(4).

B - $K_2(InBr_5 \cdot H_2O)$:

B-1, STABILITE THERMIQUE :

Le pentabromoindate de potassium monohydraté se décompose vers 180° C, en régime dynamique de chauffe de 150°/C, d'après la réaction :



Le résidu de déshydratation possède un cliché de diffraction X original et répond à la formulation K_2InBr_5 (tableau III-B-1) à l'analyse chimique.

Prise d'essai	In	Br	K
ramenée à 1 mmole			
théorique	0,97	5,02	1,89
M = 610,5 mg			

Tableau III-B-1

Laissé à l'humidité atmosphérique il se réhydrate en $K_2InBr_5 \cdot H_2O$.

Ici encore, cette déshydratation constitue un moyen d'accès original au sel K_2InBr_5 , non signalé dans le diagramme binaire $InBr_3$ -KBr¹².

B-2, ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE :

$K_2InBr_5 \cdot H_2O$ est isotype de son homologue chloré : il cristallise dans le groupe d'espace Pnma (Z = 4) et les paramètres, affinés au diffractomètre automatique à partir de 25 réflexions indépendantes sont :

$a = 14.509 (6) \text{ \AA}$, $b = 10.369 (7) \text{ \AA}$, $c = 7.590 (3) \text{ \AA}$. Les intensités de 1675 réflexions indépendantes ont été mesurées en utilisant le balayage en $\omega - 2\theta$: $3.0^\circ < \theta < 30.0^\circ$, la vitesse et la largeur de balayage étant respectivement $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$ et 1.30° .

A partir du modèle de structure obtenu pour $\text{K}_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$, l'introduction de tous les atomes autres que l'hydrogène conduit à $R = 0.09$ avec 1196 réflexions sélectionnées par $I > 2.\sigma(I)$.

Bien que le coefficient d'absorption linéaire $\mu = 21,22 \text{ mm}^{-1}$ soit important, nous n'avons pu corriger les données des effets de l'absorption car il nous était impossible de mesurer le cristal enrobé de nujol, et situé à l'intérieur d'un capillaire de quartz scellé.

En excluant 9 réflexions fortes, caractérisées par des écarts $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ supérieurs à 3 fois l'écart-type, l'affinement des paramètres atomiques et des coefficients de température anisotropes conduit aux facteurs de reliabilité : $R = 0,058$ et $R_w = 0,062$ en utilisant pour toutes les données un poids égal à l'unité. A ce stade une synthèse de Fourier différence ne révèle pas les positions des atomes d'hydrogène.

TABLEAU III-B-2 Coordonnées atomiques ($\times 10^5$)

	x/a	y/b	z/c
In	11358 (7)	25000 (0)	80869 (25)
Br (1)	21534 (14)	25000 (0)	109350 (25)
Br (2)	25934 (10)	25000	60501 (23)
Br (3)	143 (13)	25000	53367 (28)
Br (4)	10332 (12)	-354 (12)	81269 (23)
O	-1039 (87)	25000	98810 (204)
K	35234 (26)	104 (37)	86260 (52)

La structure est décrite par les coordonnées atomiques, les facteurs de température anisotrope, les distances et les angles intramoléculaires et les distances interioniques, aux tableaux III-B-2 à III-B-5.

Br (1)	$3/00\bar{1}$	3,451	(4)
Br (3)	4/001	3,459	(4)
Br (4)	3/000	3,476	(4)
Br (2)	1/000	3,508	(4)
Br (2)	3/000	3,576	(4)
Br (3)	3/000	3,600	(4)
Br (4)	1/000	3,633	(4)
Br (1)	1/000	3,700	(4)
Br (1)	4/001	3,877	(4)

TABLEAU III-B-3 Environnement des cations K^+

Code des positions équivalentes :

- 1 x, y, z
- 2 $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z$
- 3 $1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z$
- 4 $1/2 + x, y, 1/2 - z$
- 5 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$



In - Br (1)	2,618	(2)
In - Br (2)	2,620	(2)
In - Br (3)	2,647	(2)
In - Br (4)	2,633	(1)
In - O	2,256	(14)
Br (2)-In - Br (4)	93,01	(5)
Br (1) - In - Br (2)	91,83	(5)
Br (1) - In - Br (3)	176,40	(6)
Br (1) - In - Br (4)	91,28	(5)
Br (1) - In - O	87,2	(2)
Br (2) - In - Br (3)	91,77	(5)
Br (2) - In - O	179,04	(29)
Br (3) - In - Br (4)	88,53	(5)
Br (3) - In - O	89,19	(29)
Br (4) - In - Br (4')	173,39	(6)
Br (4) - In - O	87,02	(29)

TABLEAU III-B-4 Distances (Å) et angles (°) intra anioniques dans $K_2(InBr_5 \cdot H_2O)$



Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
In	180 (4)	479 (9)	929 (16)	0	30 (7)	0
Br (1)	433 (10)	1620 (31)	1010 (29)	0	-193 (14)	0
Br (2)	253 (7)	1004 (20)	1151 (26)	0	181 (11)	0
Br (3)	322 (8)	1139 (22)	1842 (41)	0	-334 (15)	0
Br (4)	598 (9)	460 (10)	2522 (32)	32 (8)	483 (14)	147 (18)
O	35 (6)	87 (13)	232 (31)	0	43 (11)	0
K	528 (17)	998 (36)	2494 (77)	4 (20)	-232 (29)	232 (44)

TABLEAU III - B - 5 Coefficients d'agitation thermique anisotrope
(x 10^5 pour In, Br, K et x 10^4 pour O)

Bien que n'ayant pu obtenir les positions des atomes d'hydrogène, nous pouvons caractériser ici l'existence de liaisons hydrogène du type O - H... Br par une comparaison avec les distances interanioniques trouvées dans le chlorure $K_2(InCl_5, H_2O)$

Distances (Å)
Somme des rayons
de Van Der Waals⁹⁴ (Å)

O.....Br(4) 5/002 = 3.261 r O + r Br = 1.52 + 1.85 = 3.37
O.....Cl(4) 5/002 = 3.098 r O + r Cl = 1.52 + 1.76 = 3.28



B-3, ETUDE RAMAN

En utilisant l'attribution du spectre Raman de sel chloré et la correspondance entre les mouvements des édifices InBr_6^{3-} de symétrie Oh , et $(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ de symétrie C_{2v} (tableau III-A-12.p.117), nous proposons une localisation des fréquences de vibration caractéristiques de l'anion $(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$ dans $\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O}$. (tableau III-B-6).

Valeurs des fréquences caractéristiques obtenues dans $\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O}$	Espèces correspondantes dans la symétrie Oh
182 cm^{-1}	$\text{A}_g : \nu_s (\text{In-Br}_4)$
100 cm^{-1} 192 cm^{-1}	$\text{E}_g \left\{ \begin{array}{l} \nu_{as} (\text{In-Br}_4 (\text{cis}/\text{O})) \\ \nu_{as} (\text{In-Br}' (\text{trans}/\text{O})) \end{array} \right.$
150 cm^{-1} 326 cm^{-1}	$\text{F}_{1u} \left\{ \begin{array}{l} 2\nu_{as} (\text{In-Br}_4) \\ \nu_s (\text{In-O}) \end{array} \right.$
100 cm^{-1}	$\text{F}_{1u} \left\{ \begin{array}{l} \pi (\text{In-Br}_4) \\ 2\delta (\text{Br-In-Br}) \end{array} \right.$
75 cm^{-1}	$\text{F}_{2g} \left\{ \begin{array}{l} \delta (\text{Br-In-Br}) \\ 2\delta (\text{Br-In-O}) \end{array} \right.$
non observée	$\text{F}_{2u} \left\{ \begin{array}{l} \pi (\text{In-Br}_4) \\ 2\delta (\text{In-Br}') \end{array} \right.$

TABLEAU III-B-6 : Attribution des fréquences caractéristiques du spectre Raman de $\text{K}_2(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O})$

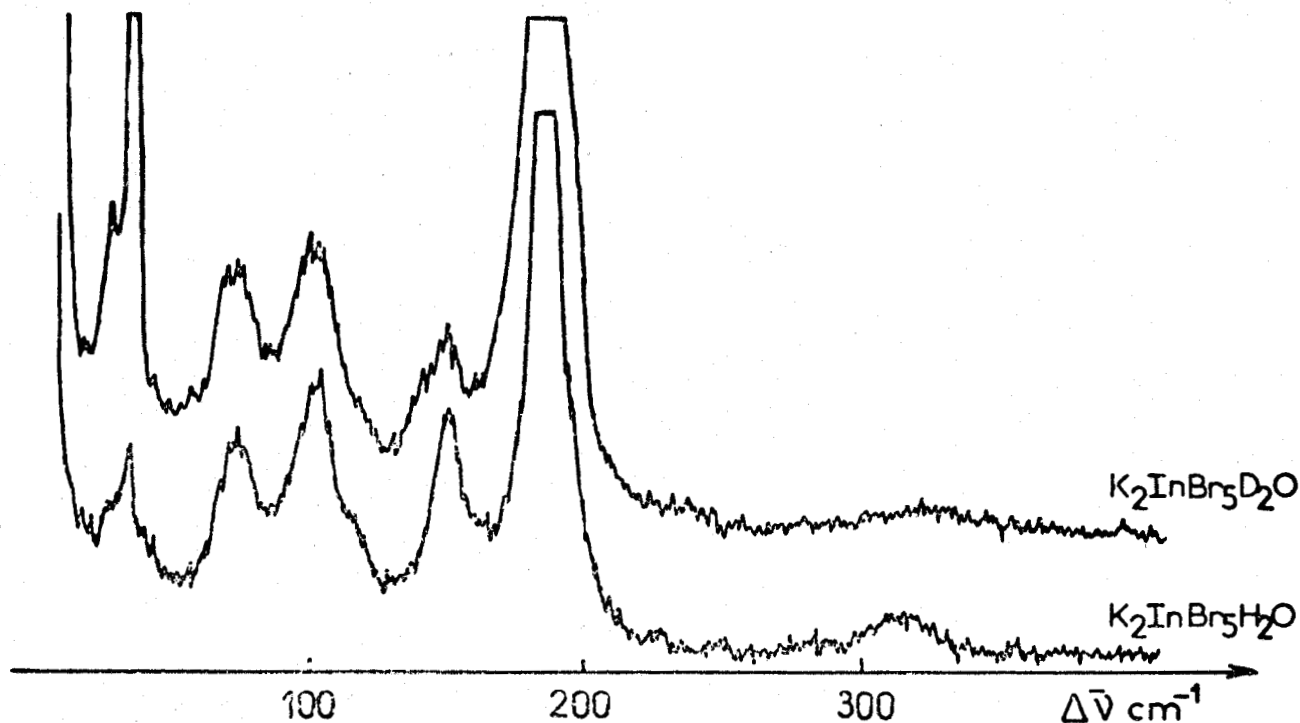


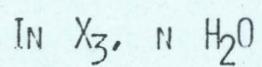
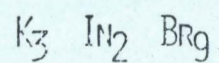
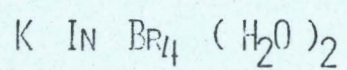
FIGURE III-8 : Comparaison des spectres Raman de $\text{K}_2(\text{InBr}_5, \text{D}_2\text{O})$ et $\text{K}_2(\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O})$.

Nous constatons, lors de la comparaison des spectres Raman de $\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{InBr}_5, \text{D}_2\text{O}$ (figure III-8), que les positions en fréquences des bandes relatives aux mouvements impliquant la molécule d'eau, sont peu différentes à la température ambiante ; seule la fréquence ν_s (In-O) glisse de 326 cm^{-1} à 313 cm^{-1} .

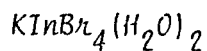
CHAPITRE IV

CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE

DES CORPS DE FOND



A - ETUDE STRUCTURALE DU TETRABROMOINDATE DE POTASSIUM DIHYDRATE :



A-1. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE :

I) Détermination de la structure :

$\text{KInBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ étant très hygroscopique, le cristal sélectionné dans la solution mère est recouvert de nujol et échantillonné dans un capillaire de quartz scellé. Le sel cristallise dans le système monoclinique ; les paramètres de la maille affinés par moindres carrés à partir des angles de 25 réflexions mesurées au diffractomètre automatique ont pour valeur : $a = 6,852(15)$, $b = 11,984(8)$, $c = 6,996(6)$ Å avec un angle $\beta = 113,38(5)^\circ$. Ces valeurs sont corroborées par une étude photographique. Le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$, avec $Z = 2$ ($d_{\text{th}} = 3.19$), est retenu d'après les extinctions systématiques des réflexions : $h0l$ pour $l = 2n + 1$ et $0k0$ pour $k = 2n + 1$. 1578 réflexions sont enregistrées dans les conditions suivantes :

intervalle angulaire : $3,0 < \theta < 30,0^\circ$

balayage en ω : $\left\{ \begin{array}{l} \text{vitesse en } \omega : 0,03^\circ \text{ s}^{-1} \\ \text{largeur en } \omega : 1,30^\circ \end{array} \right.$
 $\omega - 2\theta$

Les intensités des réflexions de référence : $\bar{2} 1 2$, $1 3 1$, $0 \bar{1} \bar{2}$, mesurées toutes les 2 heures, ne varient pas de façon significative pendant l'enregistrement.

Après correction des facteurs de Lorentz polarisation, 1404 réflexions indépendantes sont introduites dans la chaîne de programmes MULTAN.

Les principales étapes du traitement sont résumées ci-dessous :

groupe de parité	ppp	ipp	pip	iip	ppi	ipi	pii	iii	Ensemble
$ \vec{E}h $	1,3471	1,3334	0,5655	0,5407	0,5996	0,6217	1,4043	1,4367	0,9904
nombre de réflexions du groupe	702	718	676	688	652	652	688	696	5472

TABLEAU IV-A-1 : Distribution des $|\vec{E}h|^2$ par groupe de parité.

	Expérimentale	Théorique	
		Centrique	Acentrique
$ \vec{E}h ^2$	0,9999	1,000	1,000
$ \vec{E}h ^2 - 1$	0,8501	0,968	0,736
$ \vec{E}h $	0,8444	0,798	0,8860
% de $ \vec{E}h $ supérieur à			
2,5	0,2	1,2	0,2
2,0	2,7	4,6	1,8
1,0	35,3	31,7	36,8

TABLEAU IV-A-2 : Distribution statistique des $|\vec{E}h|^2$



350 réflexions avec $E > I,20$ sont introduites dans la procédure de détermination des phases.

Indices	Phases en degrés	Type des réflexions
6 5 2	360	} définissent l'origine
1 11 1	360	
2 7 $\bar{5}$	360	
6 4 4	0,180	} ensemble de départ
4 4 2	"	
5 6 1	"	
3 4 $\bar{4}$	"	

TABLEAU IV-A-3 Résultats de ϵ_2 et CONVERGE

	ABSFOM	PSIZERO	RESID	COMBINED FOM
maxima	1,0582	$0,1210 \times 10^4$	59,80	2,3130
minima	0,4399	$0,8929 \times 10^3$	28,01	0,0649
solution choisie	1,0582	$0,1116 \times 10^4$	28,01	2,2968

TABLEAU IV-A-4 : Figures de mérite calculées par FASTAN

16 solutions sont ainsi calculées, et la synthèse de FOURIER correspondant à la solution ayant la meilleure figure de mérite (ABSFOM maximum) révèle les positions de quatre atomes dans l'unité asymétrique : un In, deux Br, et un O. L'affinement des paramètres atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope donne un facteur d'accord $R = 0,158$.

Une synthèse de Fourier différence montre alors l'existence de deux pics équivalents dans l'unité asymétrique, correspondant à une position générale (4e) du groupe spatial $P2_1/c$. Après l'introduction de l'atome de potassium, l'affinement du taux d'occupation conduit à une probabilité de présence de 50 % dans chaque position. A ce stade, la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire : $\mu = 18.53 \text{mm}^{-1}$, aurait nécessité la correction des données des effets de l'absorption ; les conditions expérimentales, en particulier la présence de nujol, n'ont malheureusement pas permis de mesurer le cristal. L'affinement des paramètres, après introduction des coefficients thermiques anisotropes converge vers les valeurs $R = 0.085$ et $R_w = 0,098$ ($w = I/\sigma^2(F_o)$).

Nous avons repris cette étude à partir d'un cristal échantillonné de façon à pouvoir le mesurer ; en négligeant les multiples tronçatures des deux extrémités, nous pouvons approximativement le décrire comme étant un parallélépipède dont les faces du type $I\ 0\ I$, $0\ I\ 0$ et $I\ 0\ \bar{I}$ sont distantes respectivement de $0,0216$; $0,0134$ et $0,0122 \text{nm}$. En utilisant les mêmes conditions d'enregistrement, 3309 réflexions sont recueillies puis corrigées des effets de l'absorption ($0,10192 < T < 0,17436$). L'affinement du modèle structural obtenu précédemment, basé sur 2016 réflexions indépendantes telles que $I > 3\sigma(I)$, converge rapidement vers les valeurs finales $R = 0,046$ et $R_w = 0,058$. Les atomes d'hydrogène n'ont pu être localisés sur une synthèse de Fourier différence calculée à ce stade.

2) Description de la structure :

La figure IV-1 représente le contenu de la maille. Les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont résumés dans les tableaux IV-A-5 et IV-A-6.

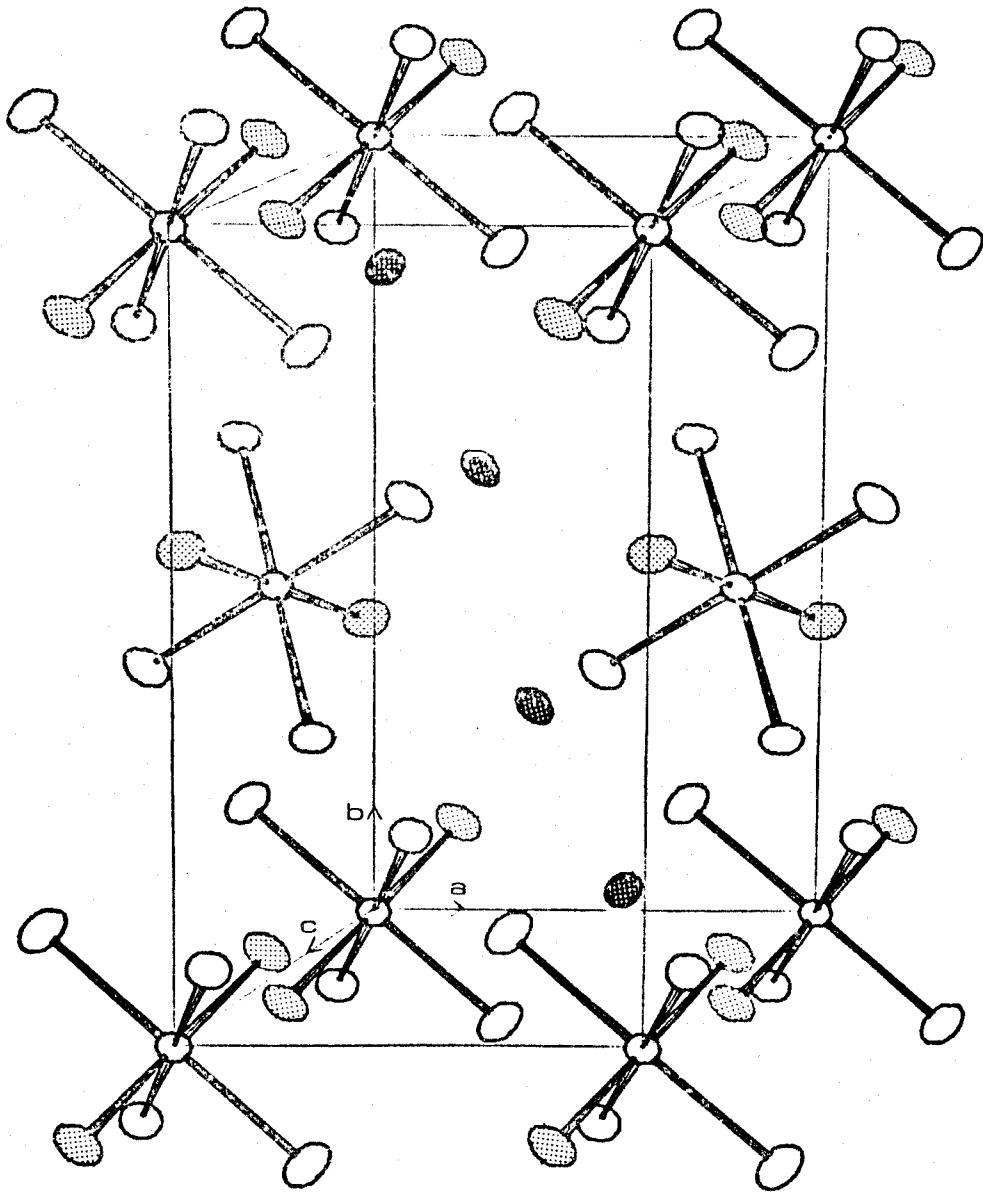
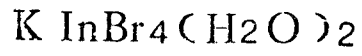


FIGURE IV-1 : Représentation tridimensionnelle de la maille



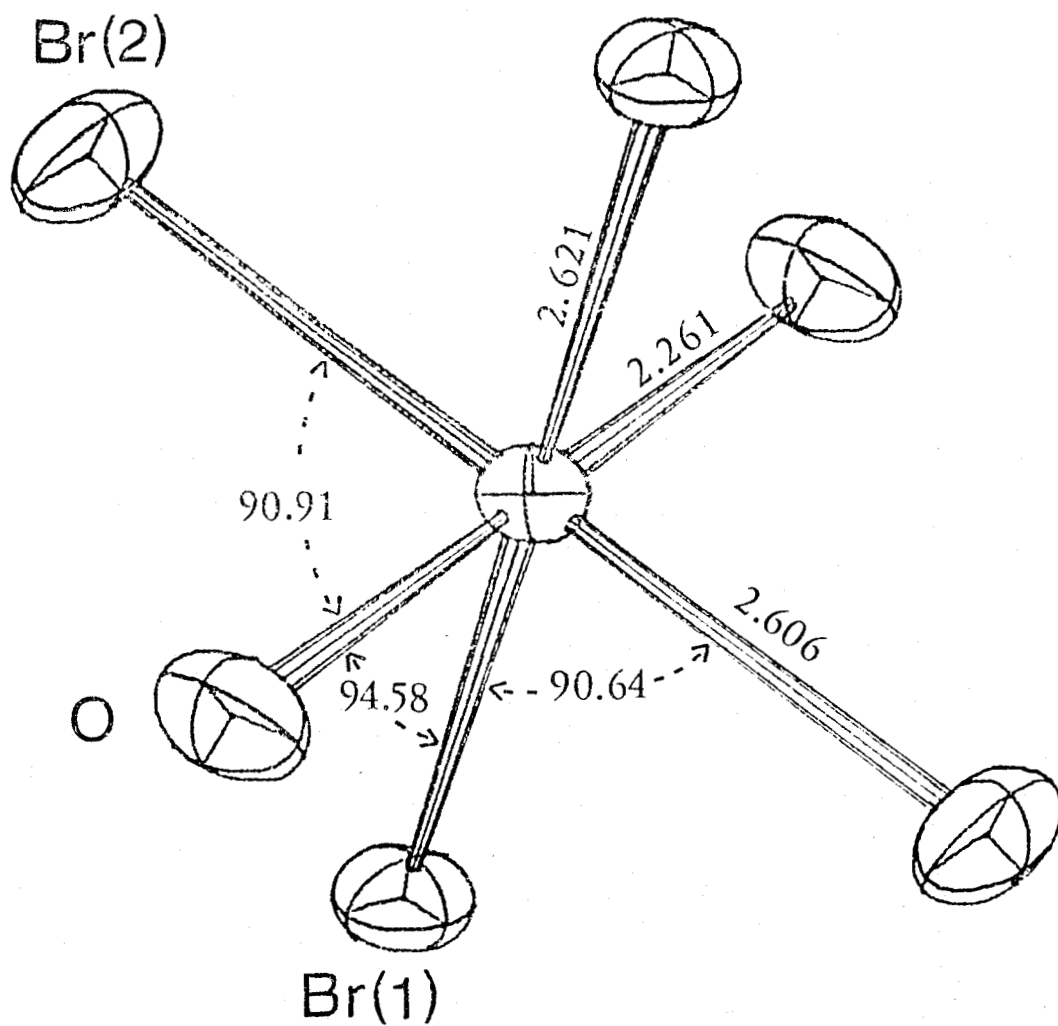


FIGURE IV-2 : Configuration de l'anion $(\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$

	x/a	y/b	z/c
In	100000	100000	100000
Br(1)	79670(3)	85202(6)	71425(12)
Br(2)	65924(14)	112370(7)	87100(14)
O	9082(10)	9224(4)	12471(9)
K	7169(5)	940(2)	3862(4)

TABLEAU IV-A-5 : Coordonnées atomiques (pour In, Br(1), Br(2) $\times 10^5$, pour O, K $\times 10^4$).

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Beq
In	1325(11)	264(4)	1169(14)	1(7)	490(12)	- 3(6)	1.853
Br(1)	1840(20)	320(5)	1790(19)	-105(7)	457(15)	-206(7)	2.701
Br(2)	1746(21)	503(6)	2397(24)	338(9)	249(17)	-129(9)	3.494
O	285(18)	45(4)	215(14)	- 26(7)	141(13)	- 6(6)	3.340
K	154(7)	39(2)	110(6)	24(3)	60(5)	8(3)	2.132

TABLEAU IV-A-6 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope dans $K \text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\times 10^5$ pour In, Br(1), Br(2); $\times 10^4$ pour O, K)

Beq est le coefficient d'agitation thermique isotrope issu des β_{ij}

Dans l'anion $(\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$ Fig IV-2, les atomes d'oxygène sont situés en trans par rapport à l'indium. C'est à notre connaissance le seul exemple d'une telle stéréochimie. En effet, dans les composés du type

$S_4N_3 (InCl_4 (H_2O)_2)^{24}$ ou $(dioxane)_3 (InCl_3 (H_2O)_3)^{25}$ les atomes d'oxygène sont situés en cis l'un par rapport à l'autre, c'est-à-dire en trans par rapport à un atome de chlore, tout comme dans $K_2(InCl_5.H_2O)$ d'ailleurs. Cette configuration se retrouve lorsque l'on remplace l'eau par un autre ligand tel que l'urée, la thiourée⁹⁶.

L'environnement des cations K^+ est résumé dans le tableau IV-A-7 ; il est constitué de deux Oxygène à 2,80 Å et six Br à des distances comprises entre 3,36 à 3,60 Å ; un septième atome de Br est localisé à 3,73 Å.

K^+	1/000	----	0	1/0 $\bar{1}\bar{1}$	2.812(7)
			0	2/212	2.826(7)
			Br(1)	2/111	3.366(3)
			Br(2)	4/01 $\bar{1}$	3.403(3)
			Br(2)	1/0 $\bar{1}\bar{1}$	3.485(3)
			Br(2)	1/0 $\bar{1}$ 0	3.584(3)
			Br(1)	1/0 $\bar{1}$ 0	3.602(3)
			Br(2)	2/111	3.606(3)
			Br(1)	2/211	3.726(4)

TABLEAU IV-A-7 : Distances interioniques (Å) autour des cations K^+

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

Br(2) 4/01 $\bar{1}$ signifie que Br(2) est en position 4, translaté de (0a, 1b, $\bar{1}$ c).

Cette structure a été publiée dans "Acta Crystallographica"⁹⁷

Bien que les atomes d'hydrogène n'aient pu être localisés, nous pouvons remarquer que la distance interanionique la plus courte $0\ 1/000$ -----
Br(1) 4/010 vaut $3,363\ \overset{\circ}{\text{Å}}$; elle est donc très voisine de la somme des rayons de Van der waals des atomes concernés ($3,37\ \overset{\circ}{\text{Å}}$), ce qui semble exclure la présence de liaisons H.

A- 2, ETUDE RAMAN :

Le spectre Raman d'un monocristal de $\text{K InBr}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ présente une raie intense à $165\ \text{cm}^{-1}$, attribuable sans ambiguïté à la vibration d'élongation totalement symétrique ν_s (In-Br). Les bandes relatives aux mouvements où participe la molécule d'eau sont identifiées par comparaison avec le spectre Raman de $\text{K InBr}_4 \cdot (\text{D}_2\text{O})_2$: la deutération du composé montre un glissement vers les basses fréquences des raies situées à 335, 304 et $270\ \text{cm}^{-1}$, et vers les hautes fréquences de celle à $181\ \text{cm}^{-1}$, ainsi qu'une modification du massif situé vers $100\ \text{cm}^{-1}$ (Fig IV-3). Ce dernier mis à part, ces différentes bandes subissent également un déplacement en fréquence de l'ordre de $10\ \text{cm}^{-1}$ lorsque nous abaissons la température au voisinage de celle de l'azote liquide.

L'attribution complète du spectre Raman de $\text{K InBr}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ nécessiterait une étude en lumière polarisée qui n'a pu être réalisée sur les échantillons obtenus jusqu'à présent.

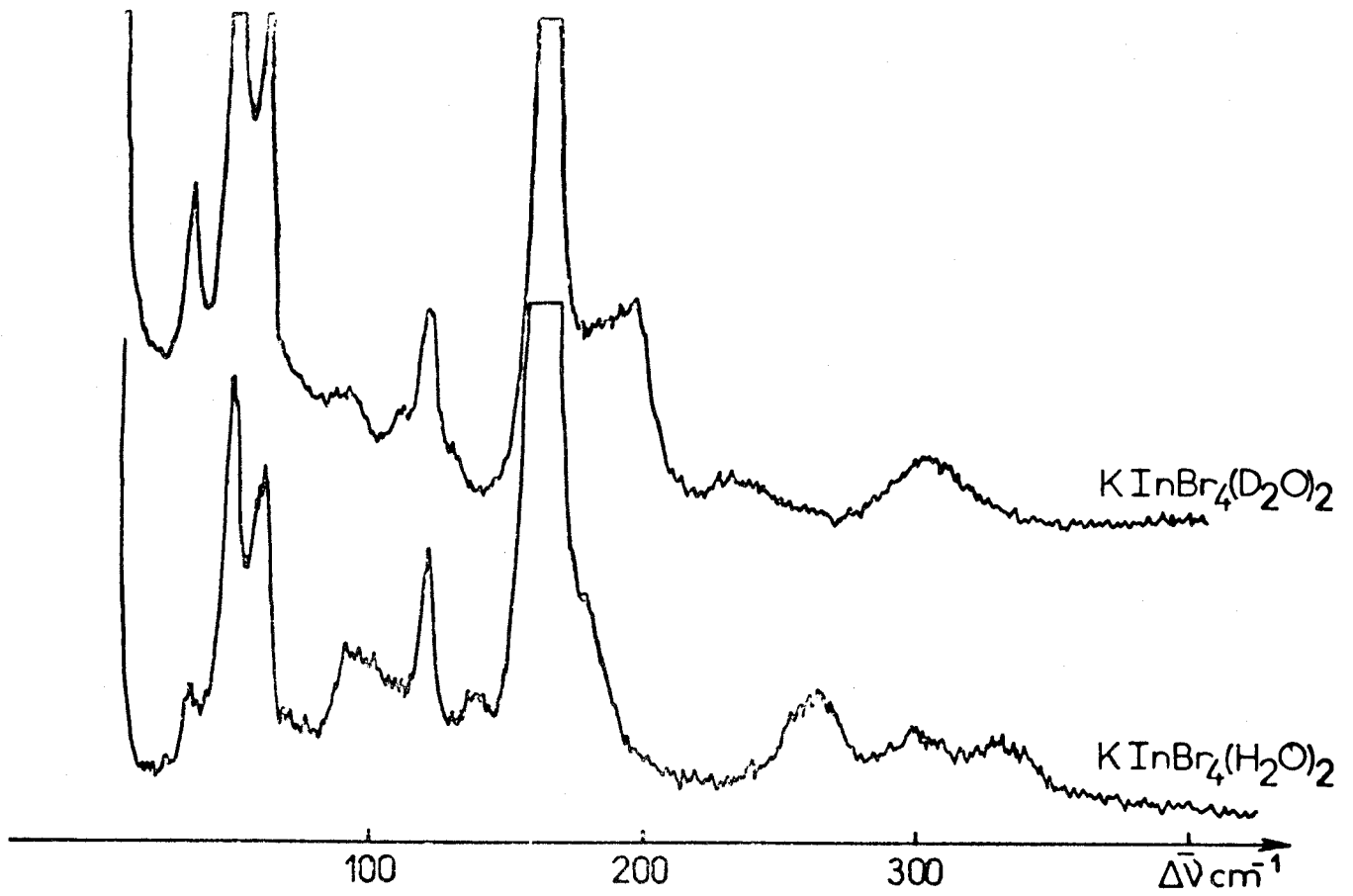


FIGURE IV-3 : Comparaison des spectres Raman de $\text{K}(\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2)$
et $\text{K}(\text{InBr}_4(\text{D}_2\text{O})_2)$.



K InBr ₄ (H ₂ O) ₂		K InBr ₄ (D ₂ O) ₂
<u>température ambiante</u>	<u>basse température</u>	<u>température ambiante</u>
35	37	35
	44	
50	53	50
	63	
62	65	62
	97	
100	100	93
	108	
115	117	114
123	127	123
142	149	
165	166	165
	171	
181	192	201
270	277	
304	313	242
335	347	312

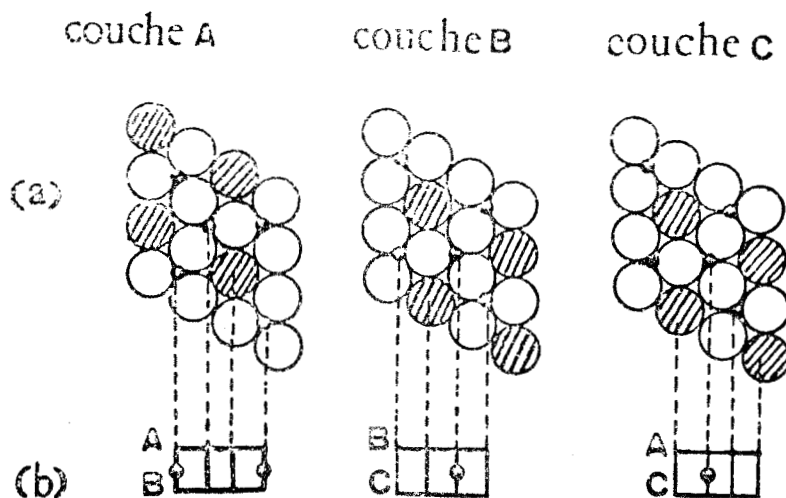
TABEAU IV-A-8 : Valeurs de fréquences en cm^{-1} de
 K InBr₄ (H₂O)₂ et K InBr₄ (D₂O)₂
 dans le domaine 0 - 400 cm^{-1} .



B - L'ENNEABROMODIINDATE DE POTASSIUM : $K_3In_2Br_9$

B-1. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE :

Bien que le composé $K_3In_2Br_9$ n'ait pas été signalé à ce jour, à notre connaissance, de nombreux complexes halogénés de formule générale $M^I_3M^{III}_2X_9$ ont été étudiés et leur classification structurale a été détaillée par A. F. WELLS⁸⁶. Quand les atomes M^I et X sont approximativement de même taille, ($M^I=Cs, X=Cl$) les composés correspondants cristallisent avec une structure type perovskite. Les cations M^I y sont entourés chacun de trois halogènes dans un arrangement très compact, en couches (M^IX_3) superposées ménageant des sites Octaédriques X_6 dans lesquels peuvent se loger les cations M^{III} . La superposition n'est possible qu'en évitant les contacts directs entre les cations M^I .



• lacune octaédrique entre deux couches

FIGURE IV-4 : (a) Configuration des couches M^IX_3

(b) Combinaisons possibles de ces couches.

Quand la totalité des sites octaédriques est occupée, la composition globale est $M^I M^{II} X_3$ (structures type $CsNiF_3$, $BaNiO_3$). Par contre la formulation $M^I_3 M^{III}_2 X_9$ correspond à l'occupation de 2/3 des sites octaédriques par des cations M^{III} lesquels ne peuvent s'entourer de 6 atomes d halogène X que si les couches $M^I X_3$ occupent les positions décrites à la figure IV-4 (A.F. WELLS)

Les différentes combinaisons des couches de type A, B, C permises sont : AB, BC, ou CA ; elles conduisent à distinguer les groupes structuraux suivants :

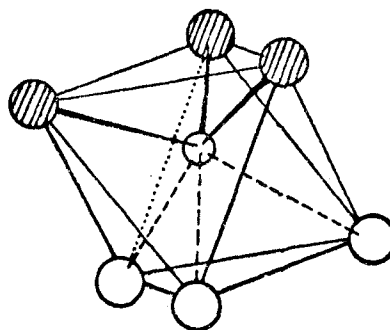
1°) La séquence la plus simple (ABAB...) engendre des structures caractérisées par l'existence de groupements anioniques $(M^{III}_2 X_9)^{3-}$, composés d'octaèdres partageant une face commune. La structure type est $Cs_3 Tl_2 Cl_9$ ^{26,27} dont le groupe d'espace est $R\bar{3}c$ (Z = 6) , Des travaux récents ont décrit la structure de composés isotypes tels que $Cs_3 Sc_2 Cl_9$ ⁹⁸ et surtout $M^I_3 In_2 Cl_9$ ($M^I = Cs, Rb, In, Tl$) ainsi que $Cs_3 In_2 BrCl_8$ et $Cs_3 In_2 Br_2 Cl_7(I)$ ²⁸.

2°) La structure type $K_3 W_2 Cl_9$ ⁹⁹ contient aussi l'édifice isolé $(W_2 Cl_9)^{3-}$, mais elle correspond à un empilement des couches $(K^+ + 3Cl^-)$ en séquence (ABC ACB...). Le groupe d'espace est $P6_3/m$, (Z = 3) . Ce modèle se retrouve dans les sels : $Cs_3 Cr_2 Cl_9$ ¹⁰⁰, $Cs_3 In_2 Br_9$, $Cs_3 In_2 Br_6 Cl_3$, $Cs_3 In_2 Br_3 Cl_6$, $Cs_3 In_2 Br_2 Cl_7(II)$ ²⁸, et de façon controversée dans $Cs_3 Fe_2 Cl_9$ ¹⁰¹.

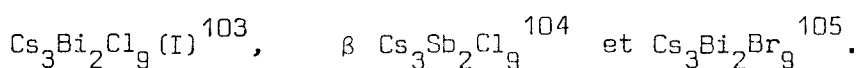
3°) Les composés du type $Cs_3 As_2 Cl_9$ ¹⁰², contiennent des octaèdres $(As^{III} Cl_6)^{3-}$ liés par des sommets . Dans ce groupe, correspondant à la séquence (ABACBC...) la déformation des octaèdres est telle que la structure peut être décrite par des pyramides $AsCl_3$ (Fig. IV-5) séparées par des couches d'ions Cl^- et Cs^+ .

FIGURE IV-5 : Octaèdre

As Cl_6^{3-} déformé.



Un certain nombre de composés satisfont à cet arrangement :



B-2, ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE $K_3In_2Br_9$:

Cette mise au point bibliographique fait apparaître l'isotypie des sels $Cs_3In_2Cl_9$ et $Cs_3Tl_2Cl_9$, qui cristallisent dans le système hexagonal, groupe d'espace $R\bar{3}c$, $Z = 6$. La substitution du chlore par du brome se traduit par une évolution structurale ; en effet, si $Cs_3In_2Br_9$ cristallise dans le système hexagonal, le groupe d'espace n'est plus $R\bar{3}c$ mais $P6_3/mnc$ avec $Z = 3$. La substitution progressive des ligands Cl^- par des ligands Br^- , dans l'édifice $In_2Cl_9^{3-}$, a été étudiée par MEYER¹⁰³. Tous les composés obtenus cristallisent dans l'un ou l'autre de ces deux systèmes, à l'exception de $Cs_3In_2Br_2Cl_7$ qui est dimorphique : la forme (I) est isotype de $Cs_3In_2Cl_9$ et la forme (II) possède la structure type $Cs_3In_2Br_9$. Tous ces composés sont caractérisés par l'existence d'édifices anioniques $(In_2X_9)^{3-}$.

Si l'on remplace les atomes de césium par des atomes de potassium moins volumineux, on observe également une évolution structurale sensible. En effet, l'étude radiocristallographique, par la méthode de WEISSENBURG, de monocristaux de $K_3In_2Br_9$ obtenus à partir de solutions aqueuses, fait apparaître la symétrie du système quadratique.

La maille affinée à partir de 25 réflexions indépendantes mesurées au diffractomètre automatique, a pour dimensions :

$$a = 10,395(5) \text{ \AA} \text{ et } c = 7,931(15) \text{ \AA}.$$

Les réflexions hkl et hhl étant toujours observées, les restrictions sur l'existence des réflexions $hk0$ ($h+k = 2n$) et $0k1$ ($k+l = 2n$) conduisent à sélectionner le groupe d'espace $P 4_2/nm$.

N'ayant pas obtenu de cristaux de taille et de qualité requises pour une étude au diffractomètre automatique, nous n'avons pu pour l'instant, déterminer la structure cristalline de ce sel.

C - ETUDE DES TRIHALOGENURES D'INDIUM HYDRATES : $InX_3 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, Br$)

C-1. $InCl_3 \cdot 4 H_2O$:

1°) Etude cristallographique :

L'hydrate $InCl_3 \cdot 4 H_2O$ n'a pu être obtenu sous forme de monocristaux. Cependant, ce composé est isotype du sel de Thallium correspondant, dont la structure a été déterminée en 1956 par ZVONKOVA¹⁰⁶. Nous avons pu ainsi indexer le cliché de diffraction X (tableau IV-C-1) dans le système orthorhombique, et affiner les paramètres de la maille cristalline à partir des angles de Bragg mesurés à l'aide d'un goniomètre. Les valeurs obtenues sont :

$$a = 12,053(13) \text{ \AA}, \quad b = 10,601(19) \text{ \AA} \text{ et } c = 6,463(11) \text{ \AA}.$$

Le groupe d'espace est $Pnma$ ($Z = 4$) et les atomes occupent les positions suivantes :

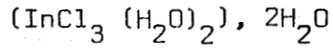
4 In	en 4c	4 O(2)	en 4c
4 Cl(1)	en 4c	8 Cl(2)	en 8d
4 O(1)	en 4c	8 O(3)	en 8d

InCl ₃ · 4H ₂ O			Tl Cl ₃ · 4H ₂ O	
d _{cal}	d _{obs}	I/I ₀	d	h k l
5,965	5,960	F	6,140	2 0 0
5,539	5,534	TF	5,501	0 1 1
5,292	5,290	m	5,290	0 2 0
5,024	5,020	m	5,020	1 1 1
			{ 4,087	{ 0 2 1
			{	{
4,049	4,045	F	{	{
			{	{
			{ 4,096	{ 3 0 0
3,951	3,948	F	4,009	2 2 0
3,142	3,139	f	3,115	1 0 2
2,848	2,846	f	2,852	2 0 2
				{ 0 2 2
				{
2,758	2,756	f	2,750	{
				{
				{ 2 1 2
2,514	2,512	tf	2,510	2 2 2
2,439	2,437	f	2,429	2 4 0
2,270	2,268	f	2,273	2 4 1
2,150	2,149	f	2,147	0 0 3
2,089	2,087	f	2,085	1 5 0
2,022	2,021	tf	2,026	2 0 3
				{ 1 5 1
				{
1,978	1,979	tf	1,983	{
				{
				{
				{ 1 2 3
1,869	1,868	m	1,880	3 5 0
1,820	1,019	f	1,828	3 4 2



TABLEAU IV-C-1 : Indexation du diffractogramme X de InCl₃ · 4H₂O.

ce qui permet d'écrire le composé sous la forme :



par analogie avec le sel de Thallium.

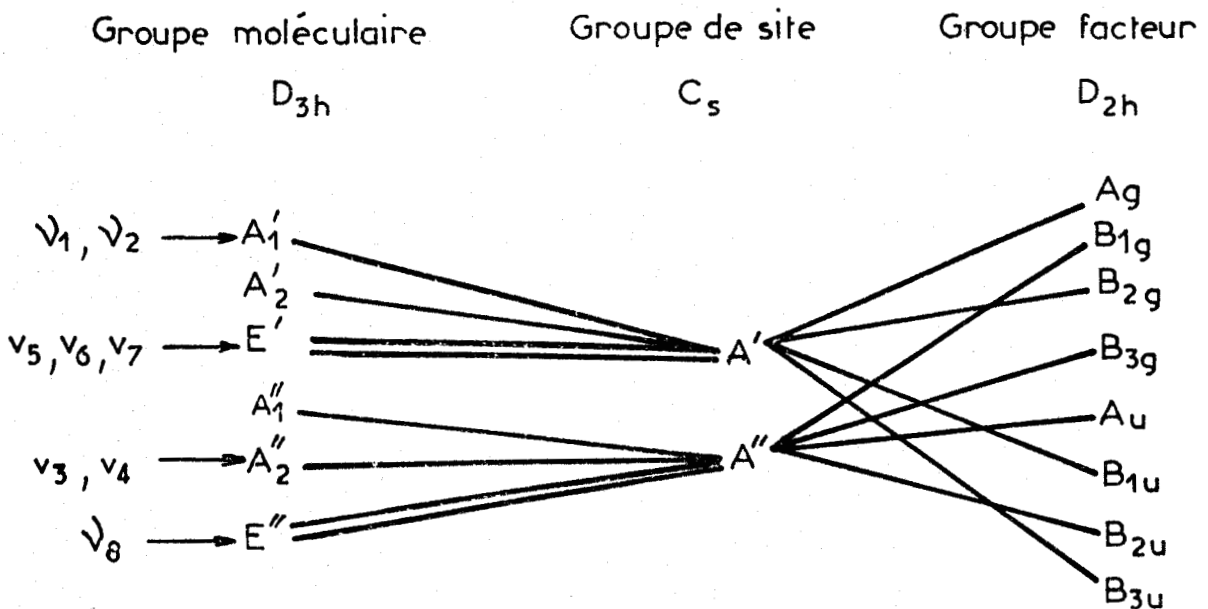
2°) Etude par spectroscopie Raman :

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 :

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

Six vibrations sont actives en Raman et cinq en Infrarouge.

La corrélation suivante (tableau IV-C-2) montre que, dans le cristal, tous les modes internes sont rendus actifs en diffusion Raman.



TABEAU IV-C-2.

BIIS
LILLE

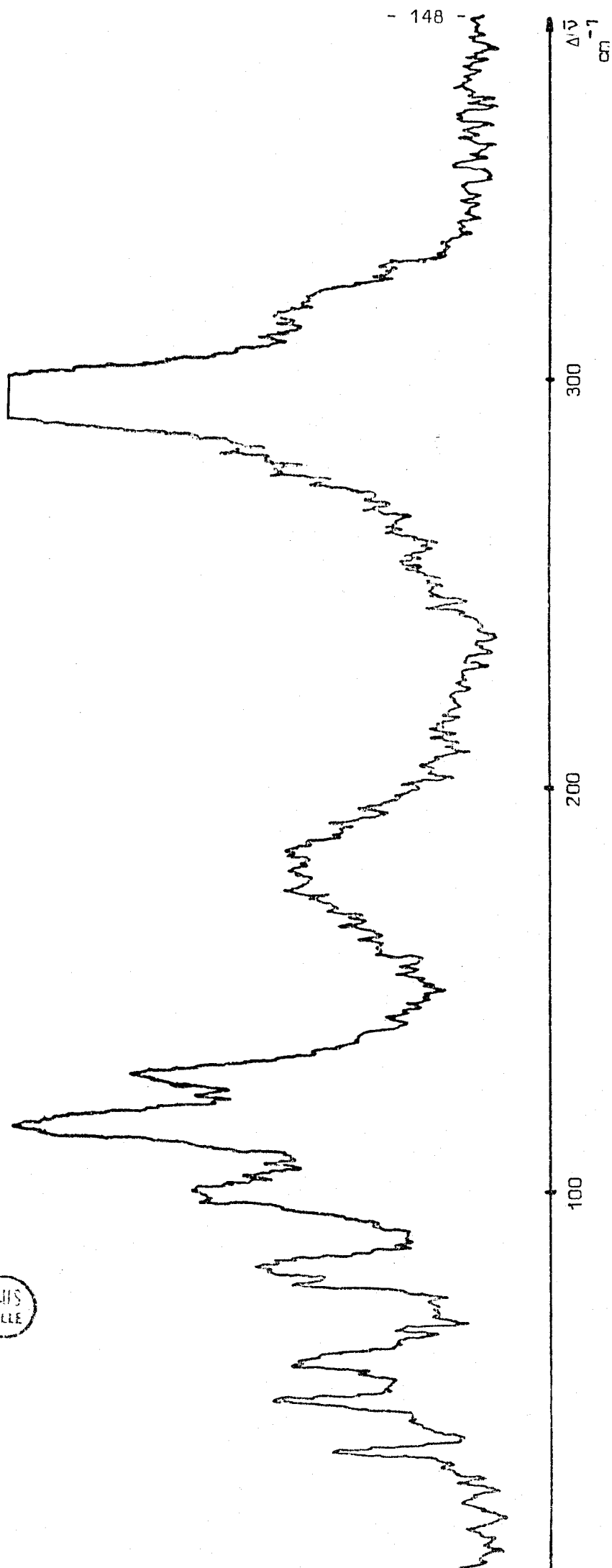


FIGURE IV-6 = Spectre Raman de $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à la température ambiante.

Attribution proposée	135 K	300 K	320 K	335 K
$\nu_3 (A_2'') : \nu_{(In-O)as}$	416	411	399	disparait
$\nu_1 (A_1') : \nu_{(In-O)s}$	394		385 ep	
$\nu_5 (E') : \nu_{(In-Cl)as}$	324 m	316 ep large		
$\nu_2 (A_1') : \nu_{(In-Cl)s}$	295 TF	296 TF	296 TF	296 TF
$\nu_4 (A_2'') : \pi_{(In-Cl)s}$	275 m			
$\nu_6 (E') : \delta_{(In-O)}$	(264	259 m		
	{ 254 m		250 large	250 large
	226			
				214
$\nu_7 (E') ; \nu_8 (E'') : \delta_{(In-O)}$	{ 189	181		
	{ 176 m		174 m	179 m
	{ 169	168	161	157
	{ 154			
	137			
	134	129	124	125
	117	116		112
	104	102		
	90	82		

ANIS
LILLE

TABLEAU IV-C-3 : Spectre Raman de $InCl_3 \cdot 4H_2O$ en fonction de la température.

L'étude d'un échantillon polycristallin (Fig IV-C-1) 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 In - O. Entre 300K et 135K ces mêmes bandes glissent vers les hautes fréquences tandis que celles relatives aux modes de vibration In-Cl sont peu affectées.

Le tableau IV-C-3 résume les attributions proposées, par analogie avec des composés du type $P Cl_3 F_2^{107}$ de symétrie D_{3h} également, sans tenir compte des couplages intermoléculaires.

C-2. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $INBr_3 \cdot 2H_2O$

$InBr_3 \cdot 2H_2O$ cristallise sous forme d'aiguilles déliquescentes très fragiles ; malgré un échantillonnage en tubes de quartz scellés, leur durée de vie est relativement brève. Nous avons pu néanmoins réaliser une étude photographique par la méthode de Weissenberg, en utilisant plusieurs cristaux successivement. La maille a la symétrie du système orthorhombique, et les paramètres ont pour valeur :

$$a = 33,11 \text{ \AA} ; \quad b = 6,49 \text{ \AA} \text{ et } c = 5,90 \text{ \AA}.$$

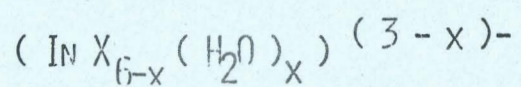
Nous n'avons pu affiner ces valeurs, étant dans l'impossibilité, pour l'instant, de réaliser un cliché de poudre correct.

L'examen des conditions d'existence des réflexions sur les différentes strates : $0k1$, $hk0$ quelconques et $h0l$ telles que $l = 2n$, laisse le choix entre les groupes d'espace $P mcm$; $P mc2_1$ et $P 2cm$.

CHAPITRE V

COMPARAISON DES LIAISONS INDIUM-HALOGENE

ET INDIUM-OXYGENE DANS LES EDIFICES



A - CORRECTION DES EFFETS DE L'AGITATION THERMIQUE :

A-1, ANALYSE PAR LES TENSEURS T.L.S. :

Les résultats de l'analyse des mouvements d'agitation thermique individuels des atomes appartenant aux différents édifices étudiés $(\text{In} X_{6-x} (\text{H}_2\text{O})_x)^{(3-x)-}$, par la méthode des tenseurs T.L.S., sont rassemblés dans les tableaux V-A-1 et V-A-2. Si l'accord obtenu est généralement meilleur pour les chlorures que pour les bromures, il faut souligner les excellents résultats caractérisant les édifices $(\text{In}(3)X_5)^{2-}$ dans les composés $K_3 \text{In}X_6, n \text{H}_2\text{O}$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$).

Le modèle de bloc rigide, qui semble donc bien adapté pour ces édifices, n'est plus valable lorsque l'oxygène O(1) est inclus dans l'octaèdre de coordination de l'indium.

Pour les édifices $(\text{In}X_6)^{3-}$, l'accord qui est encore satisfaisant, est significatif de l'importance de la contribution du mouvement de bloc rigide. La comparaison des cosinus directeurs des axes principaux d'inertie, avec ceux des liaisons In-X souligne la différence de comportement entre les différents édifices anioniques : s'il n'y a pas de correspondance entre ces directions pour les édifices $(\text{In}(1)X_6)^{3-}$, elles sont identiques et assimilées aux directions des axes cristallographiques pour les anions $(\text{In}(2)X_6)^{3-}$ et $(\text{In}(3)X_5)^{2-}$.

Cette analyse T.L.S. de l'agitation thermique dans les complexes $K_2(\text{In}X_5, \text{H}_2\text{O})$ est encore cohérente, bien que l'accord soit moins bon (ΔU_{ij} plus élevés). L'axe b apparaît, dans le cas présent, comme une direction privilégiée, aussi bien pour les cosinus directeurs des axes d'inertie,



édifices	liaisons	cosinus directeurs des liaisons In-Cl		cosinus directeurs des axes d'inertie		$(\Delta I_j^2)^{1/2}$ en A	Ecart type	axes principaux de translation		axes principaux de libration								
		In(1)-Cl(1-1)	In(1)-Cl(1-2)	In(1)-Cl(1-3)	In(1)-Cl(1-4)			In(1)-Cl(1-5)	(A.Q.M.) ^{1/2} en A	(A.Q.M.) ^{1/2} en degrés	cosinus directeurs	cosinus directeurs						
In(1)E1 ³⁻⁶	In(1)-Cl(1-1)	.7114	-.7027	.6699	.3199	0.0020	0.0028	0.027	.9073	.4010	.1267	10.89	-.9269	.3732	-.0402			
	In(1)-Cl(1-2)	-.7027	.7114	-.7071	.0			0.024	.4113	-.9089	-.0689	8.55	-.3736	-.9276	.0049			
	In(1)-Cl(1-3)	-.5684	-.5684	.3967	.8277			0.019	.0876	.1146	-.9895	7.27	-.0355	.0199	.9992			
	In(1)-Cl(1-4)	.3967	.3967	.5646	-.6019			0.020	.0	.0	-1.0	11.11	.0	1.0	.0			
	In(1)-Cl(1-5)	-.3987	-.3987	-.3987	-.8258			0.019	-1.0	.0	.0	6.55	.0	.0	-1.0	.0		
In(2)E1 ³⁻⁶	In(2)-Cl(2-1)	.0	.0	1.0	.0	0.0015	0.0021	0.018	.0	.0	-1.0	4.80	-1.0	.0	.0			
	In(2)-Cl(2-2)	.0	.0	.0	.0			0.019	-1.0	.0	.0	6.55	.0	.0	.0	-1.0	.0	
	In(2)-Cl(2-3)	.7026	.7116	.0	.0			0.018	.0	1.0	.0	4.80	.0	.0	.0	.0	.0	
	In(2)-Cl(2-3)	-.7026	-.7116	.0	1.0			0.018	.0	.0	.0	7.78	.0	1.0	.0	.0	-1.0	.0
	In(2)-Cl(2-3)	-.7026	-.7116	.0	.0			0.018	.0	1.0	.0	6.55	.0	.0	.0	.0	.0	.0
In(3)E1 ²⁻⁵	In(3)-Cl(3-1)	.0	.0	1.0	.0	0.0006	0.0009	0.018	.0	.0	1.0	6.55	1.0	.0	.0			
	In(3)-Cl(3-2)	.0	.9955	.0	.0			0.018	1.0	.0	.0	6.55	.0	.0	.0	.0	.0	
	In(3)-Cl(3-2)	.9955	-.0943	.0	.0			0.018	.0	1.0	.0	6.55	.0	.0	.0	.0	.0	
	In(3)-Cl(3-2)	.0	-.9955	.0	.0			0.018	.0	.0	.0	6.55	.0	.0	.0	.0	.0	
	In(3)-Cl(3-2)	-.9955	.0	.0	1.0			0.018	.0	.0	.0	6.55	.0	.0	.0	-1.0	.0	
InCl ₅ H ₂ O ²	In - Cl (1)	.5872	.0	.7964	.0	.0032	.0044	.030	.5316	.0	.8470	38.32	.6921	.0	-.7218			
	In - Cl (2)	.7984	.0	.0	.0			.018	.0	-1.0	.0	20.02	.0	1.0	.0	.0		
	In - Cl (3)	-.6212	.0	.0	.0			.017	.8470	.0	.5316	12.02	.0	.7218	.0	.6921		
	In - Cl (4)	-.0444	-.9989	.6048	.0													
	In - Cl (4)	-.0444	-.9989	.6048	.0													

A.Q.M. = Amplitude quadratique moyenne

TABLEAU V-A-1 : Analyse T.L.S. des chlorocomplexes de In³⁺.

	édifices	liaisons	cosinus directeurs des liaisons In-Br			cosinus directeurs des axes d'inertie			$(\overline{\Delta U_{ij}^2})^{1/2}$ en Å	Ecart type	axes principaux de translation				axes principaux de libration													
											(A.Q.M.) ^{1/2} en Å		cosinus directeurs		(A.Q.M.) ^{1/2} en degrés		cosinus directeurs											
$K_2InBr_6 \cdot 1.5H_2O$	In(1)Br ₆ ³⁻	In(1)-Br(1-1)	.7118	-.7023	.0081	.6196	.6230	.4774	0.0027	0.0038	.031	.9605	.2747	.0452	9.83	-.9964	-.0695	-.0491										
		In(1)-Br(1-1)	-.7023	.7118	.0081																							
		In(1)-Br(1-2)	-.5783	-.5783	.5753	-.7084	.70577	-.0015			0.0027	0.0038	.025	.2755	-.9611	-.0152	8.06	-.0355	-.1439	.9889								
		In(1)-Br(1-3)	.3984	.3984	.8261																							
		In(1)-Br(1-4)	.5717	.5717	-.5884										.021	.0393	.0271	-.9989	6.37	-.0760	.9871	.1408						
		In(1)-Br(1-5)	-.3859	-.3859	-.8379	-.3379	-.3373	.8786																				
	In(2)Er ₆ ³⁻	In(2)-Er(2-1)	.0	.0	-1.0				1.0	.0			.0	.0048	.0066	.027	1.0	.0	.0	9.07	.0	1.0	.0					
		In(2)-Er(2-2)	.0	.0	1.0																							
		In(2)-Er(2-3)	.7043	.7099	.0017	.0	1.0	.0			.026	.0	.0											1.0	7.91	.0	.0	1.0
		In(2)-Er(2-3)	.7043	-.7099	.0017																							
		In(2)-Er(2-3)	-.7043	.7099	.0017	.0	.0	1.0			.023	.0	-1.0											.0	4.43	1.0	.0	.0
	In(2)-Er(2-3)	-.7043	-.7099	.0017																								
	In(3)Er ₅ ²⁻	In(3)-Er(3-1)	.0	.0	1.0	1.0	.0	.0	0.0015	0.0023	.023	.0964	.0955	.9307	8.80	.0243	.0252	.9994										
		In(3)-Er(3-2)	.0	.9939	-.1106	.0	1.0	.0													.019	.7067	-.7075	.0001	2.51	.6973	-.7163	.0005
		In(3)-Er(3-2)	.9939	.0	-.1106																							
In(3)-Er(3-2)		.0	-.9939	-.1106	.0	.0	1.0													.019	.7007	.7003	-.1363	2.50	.7081	.7053	-.0344	
In(3)-Er(3-2)		-.9939	.0	-.1106																								
$K_2InEr_5H_2O$	InBr ₅ .H ₂ O ²⁻	In-Br(1)	.5640	.0	.8256	.80394	.0	-.5947	0.0043	0.0060	.030	.3306	.0	.9438	26.94	.6506	.0	-.7594										
		In-Br(2)	.8073	.0	-.5901	.0144	.9997	.0194																				
		In-Br(3)	-.6148	.0	-.7887																							
		In-Br(4)	-.0565	-.9983	.0115	.5945	-.0242	.8037													.024	.0	-1.0	.0	16.50	.0	1.0	.0
		In-Br(4)'	-.0565	.9983	.0114																							
		In-0	-.7973	.0	.6036																	.018	.9438	.0	-.3306	12.50	.7594	.0

A.Q.M. = Amplitude quadratique moyenne



TABLEAU V-A-2 : Analyse T.L.S. des Bromocomplexes de In³⁺

que pour les axes principaux de translation et de libration (0, 1, 0). Cet axe b est en fait parallèle à celui qui relie les atomes X(4)-In-X(4'), dans l'édifice anionique $(\text{InX}_5, \text{H}_2\text{O})^{2-}$, et l'on remarque que les atomes d'halogène correspondants sont ceux qui sont impliqués dans des liaisons hydrogène caractéristiques de ce type de structure. L'examen des autres cosinus directeurs, dans cette analyse, ne laisse apparaître aucune autre direction privilégiée spécifique d'interactions de type $\text{K}^+ \text{---} \text{X}^-$ par exemple. Ces résultats sont en accord avec ceux de MOULTON, CARR et GARRETT⁴⁹ relatifs à une étude par R.Q.N. du composé isotype $(\text{NH}_4)_2 (\text{InCl}_5, \text{H}_2\text{O})$. Les auteurs mettent en évidence par mesure des fréquences de résonance de ⁴⁵In et ³⁵Cl, le caractère ionique prédominant de cette structure.

Signalons enfin que les atomes de l'anion octaédrique $(\text{In Br}_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$ possèdent une agitation thermique telle qu'il n'est pas possible de la décrire par une analyse en bloc rigide.

A-2, CORRECTION DES DISTANCES INDIUM-HALOGÈNE.

Les résultats de l'analyse T.L.S. permettent de corriger les distances In - Cl et In - Br des effets de l'agitation thermique. Parallèlement, et à titre de comparaison, nous avons appliqué la méthode de correction de BUSING et LEVY (décrite en annexe) impliquant le mouvement de "chevauchement" des atomes d'halogène sur l'atome central ; ceci est justifié par le fait que dans la description des structures rencontrées, l'agitation thermique de l'indium est toujours inférieure à celle des atomes d'halogène, et éventuellement d'oxygène, qui lui sont associés. Nous reportons les résultats dans les tableaux V-A-3 et V-A-4 pour les chloroindates et bromoindates respectivement, en faisant apparaître les valeurs limites inférieures et supérieures définies par BUSING et LEVY.

		Distances observées	Valeurs corrigées		Valeurs limites	
			Bloc rigide	mouvement de chevauchement	inférieures	supérieures
K ₃ INC16,020	In(1)-C1(1-1)	2.495	2.503	2.501	2.496	2.543
	In(1)-C1(1-2)	2.572	2.580	2.579	2.573	2.624
	In(1)-C1(1-3)	2.516	2.524	2.526	2.518	2.569
	In(1)-C1(1-4)	2.523	2.531	2.528	2.523	2.571
	In(1)-C1(1-5)	2.505	2.513	2.516	2.507	2.559
	In(2)-C1(2-1)	2.427	2.435	2.432	2.427	2.467
	In(2)-C1(2-2)	2.439	2.447	2.445	2.440	2.482
	In(2)-C1(2-3)	2.552	2.560	2.557	2.552	2.593
	In(3)-C1(3-1)	2.424	2.432	2.430	2.425	2.463
	In(3)-C1(3-2)	2.525	2.533	2.531	2.526	2.563
K ₂ INC15,020	In-C1(1)	2.465	2.492	2.488	2.471	2.535
	In-C1(2)	2.471	2.497	2.479	2.472	2.524
	In-C1(3)	2.486	2.513	2.504	2.490	2.550
	In-C1(4)	2.485	2.511	2.505	2.491	2.559



TABLEAU V-A-3 : Distances In-C1 observées et corrigées (Å)

		Distances observées	Valeurs corrigées		Valeurs limites	
			Bloc rigide	mouvement de chevauchement	inférieures	supérieures
K ₃ InBr ₆ ·1,5H ₂ O	In(1)-Br(1-1)	2.658	2.668	2.664	2.658	2.708
	In(1)-Br(1-2)	2.740	2.750	2.745	2.740	2.786
	In(1)-Br(1-3)	2.639	2.649	2.644	2.639	2.691
	In(1)-Br(1-4)	2.691	2.701	2.699	2.692	2.742
	In(1)-Br(1-5)	2.662	2.672	2.669	2.663	2.718
	In(2)-Br(2-1)	2.580	2.588	2.587	2.581	2.635
	In(2)-Br(2-2)	2.581	2.589	2.581	2.581	2.623
	In(2)-Br(2-3)	2.713	2.721	2.719	2.714	2.763
	In(3)-Cl(3-1)	2.500	2.505	2.504	2.500	2.540
	In(3)-Cl(3-2)	2.677	2.683	2.681	2.677	2.715
K ₂ (InBr ₅ ·H ₂ O)	In-Br(1)	2.618	2.640	2.636	2.623	2.684
	In-Br(2)	2.620	2.642	2.628	2.621	2.675
	In-Br(3)	2.647	2.669	2.661	2.650	2.707
	In-Br(4)	2.633	2.655	2.650	2.637	2.698
KInBr ₄ ·(H ₂ O) ₂	In-Br(1)	2.621		2.627	2.621	2.669
	In-Br(2)	2.606		2.611	2.606	2.650

BUS
LILLE

TABLEAU V-A-4 : Distances In-Br observées et corrigées (Å)

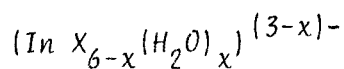
Pour chacune des méthodes envisagées : bloc rigide, ou "chevauchement", les distances corrigées appartiennent à l'intervalle ainsi défini.

Dans les structures $K_3InX_6 \cdot n H_2O$ ($X=Cl, Br$) nous remarquons qu'à l'intérieur de chacun des édifices anioniques les distances In-X sont affectées d'un même terme correctif dans le modèle de bloc rigide, à cause de leur symétrie. Les corrections effectuées dans le modèle du "chevauchement" sont du même ordre de grandeur ; nous pouvons donc considérer les deux méthodes comme également valables. Il faut toutefois noter qu'elles ne réduisent pas les écarts entre les liaisons (In-X) axiales et (In-X) non axiales.

Les coefficients d'agitation thermique des atomes constituant les sels $K_2(InX_5 \cdot H_2O)$ ($X=Cl, Br$) sont plus élevés que dans $K_3InX_6 \cdot n H_2O$, ce qui a pour conséquence la mise en oeuvre de corrections plus importantes dans le modèle de bloc rigide. Comme nous l'avons vu, celui-ci est moins bien adapté pour les halogénoindates de potassium pour lesquels il nous semble donc préférable de retenir le modèle de mouvement de "chevauchement". Il est intéressant de constater, dans cette hypothèse, que dans l'anion octaédrique $(In X_5 \cdot H_2O)^{2-}$ la liaison In-X située en trans par rapport à l'oxygène ($In-Cl = 2.479 \text{ \AA}$ et $In-Br = 2.621 \text{ \AA}$) est plus courte, après correction, que la moyenne des quatre autres : $(In-Cl) \text{ cis/O} = 2.501 \text{ \AA}$ et $(In-Br) \text{ cis/O} = 2.640 \text{ \AA}$.

Enfin nous avons appliqué à $K (In Br_4 \cdot (H_2O)_2)$ le modèle de correction du mouvement de "chevauchement" : les distances In-Br sont allongées d'une valeur comparable à celle des différents anions de l'hexabromoindate de potassium hydraté.

B - COMPARAISON DES DISTANCES INDIUM-LIGAND DANS LES EDIFICES ANIONIQUES



B-1, LIAISONS INDIUM-HALOGENES :

Le tableau V-B-1 rassemble les longueurs des liaisons In-Cl déterminées dans cette étude, comparées aux quelques données bibliographiques les concernant. Il apparaît tout d'abord que dans les hexachloroindates, la liaison In-Cl est remarquablement constante, quelle que soit la nature du cation associé (si l'on considère comme représentatives les liaisons non axiales dans $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Cette comparaison fait apparaître une relation entre la longueur de la liaison In-Cl et la coordinence de l'atome central: elle subit un raccourcissement régulier lorsqu'on passe de InCl_6^{3-} à InCl_5^{2-} puis à InCl_4^- .

D'après CONTRERAS et TUCK¹⁰⁸, qui ont constaté une propriété identique pour les sels isoélectroniques^(d¹⁰) de Sn^{IV} et Cd^{II} , ceci est en relation avec le caractère hautement ionique de la liaison Indium-Chlore, caractérisé par la dépendance étroite entre longueurs de liaison et constantes de force.

Dans notre étude, plusieurs indices confirment le caractère principalement ionique des liaisons métal-halogène : tout d'abord K_3InCl_6 devient conducteur à haute température ; par ailleurs, l'analyse de l'agitation thermique des édifices $(\text{In}(1)\text{X}_6)^{3-}$ (prépondérants dans les sels $\text{K}_3\text{InX}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en bloc rigide ne montre l'existence d'aucune direction privilégiée commune entre les cosinus directeurs des liaisons In-X et les axes de libration des blocs ; la signification en est qu'aucune liaison In-X ne joue un rôle prédominant, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune interaction particulière $\text{X} \cdots \text{M}^+$

Références Composés	Anions	Valeur moyenne des liaisons In-Cl (Å)
$K_3InCl_6 \cdot H_2O$	In(1) Cl_6^{3-} In(2) Cl_6^{3-} In(3) Cl_5^{2-}	2.529 (non axiales) 2.430 (axiales)
$((CH_3)NH)_3 InCl_6$ ¹⁶	$InCl_6^{3-}$	2.521
$(NH_3CH_3)_3 InCl_6 (NH_3CH_3)Cl$ ¹⁵	$InCl_6^{3-}$	2.523
$K_2(InCl_5 \cdot H_2O)$	$(InCl_5 \cdot H_2O)^{2-}$	2.471 (trans/O) 2.400 (cis/O)
$(NH_4)_2(InCl_5 \cdot H_2O)$ ²²	$(InCl_5 \cdot H_2O)^{2-}$	2.71 (trans/O) 2.55 (cis/O)
$S_4N_3(InCl_4 \cdot (H_2O)_2)$ ²⁴	$(InCl_4(H_2O)_2)^-$	2.425 (trans/O) 2.465 (cis/O)
$InCl_3 \cdot 3H_2O \cdot 3(C_4H_8O_2)$ ²⁵	$InCl_3 \cdot (H_2O)_3$	2.422 (trans/O)
$Cs_3In_2Cl_9$ ²⁸	$(In_2Cl_9)^{3-}$	2.416 2.652 2.495
$((C_2H_4)_4N)_2 InCl_5$ ²⁹	$(InCl_5)^{2-}$	2.415 (axiales) 2.495 (non axiales)
$(Et_4N) InCl_4$ ³⁰	$InCl_4^-$	2.33



TABLEAU V-B-1 : Comparaison des longueurs des liaisons In-Cl

Composés	Anions	Valeur moyenne des liaisons In-Br
$K_3InBr_6 \cdot 1.5H_2O$	In(1) Br_6^{3-} In(2) Br_6^{3-} In(3) Br_5^{2-}	2.553 axiales 2.686 non-axiales
$K_2InBr_5 \cdot H_2O$	$(InBr_5 \cdot H_2O)^{2-}$	2.620 (trans/O) 2.632 (cis/O)
$K (InBr_4 \cdot (H_2O)_2)$	$(InBr_4 \cdot H_2O)^-$	2.613 (cis/O)

TABLEAU V-B-2 : Comparaison des distances In-Br

Dans le tableau V-B-2, nous résumons les longueurs des liaisons In-Br rencontrées dans les divers sels étudiés. Ces valeurs sont originales, car nous ne disposons d'aucune donnée bibliographique.

Comme pour les chlorures, nous pouvons considérer que, dans l'édifice $(In-Br_6)^{3-}$ la valeur moyenne de la liaison In-Br est 2.682 \AA , et qu'elle est caractéristique de ce type d'anion.

L'aspect le plus intéressant de la comparaison établie aux tableaux V-B-1 et 2, est l'évolution de la longueur de liaison Indium-Halogène en fonction du degré de substitution des ligands halogène par des ligands neutres H₂O dans l'octaèdre de coordination de l'indium. On se basant sur un modèle ionique, cette substitution devrait conduire à un raccourcissement des liaisons In-X conservées. C'est effectivement ce que nous constatons dans la série (InCl₆)³⁻ - (InCl₃(H₂O)₃) aussi bien que pour (InBr₆)³⁻ - (InBr₄(H₂O)₂)⁻. On observe néanmoins un raccourcissement plus important pour les liaisons In-X situées en trans par rapport aux liaisons In-(OH₂) qui présenteraient donc un caractère ionique plus marqué.

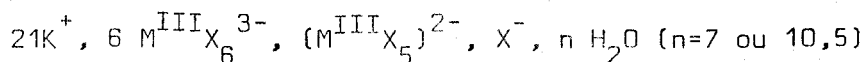
B-2, LIAISONS INDIUM-OXYGENE :

1) Comparaison dans les édifices substitués (In X_{6-x}(H₂O)_x)^{(3-x)-}

Le tableau V-B-3 fait apparaître une remarquable constance de la liaison In-O dans les édifices substitués (In X_{6-x}(H₂O)_x)^{(3-x)-} ; cette observation semble indiquer que cette liaison présente un caractère plus covalent que la liaison In-X, qui a été constaté par CARR, GARRETT et MOULTON⁴⁹ dans l'étude R.Q.N. de (NH₄)₂ (InCl₅ H₂O) :

Un calcul de la contribution du réseau aux gradients champ électrique pour les sites de l'indium et des atomes de chlore, a conduit ces auteurs à proposer la distribution de charges : (NH₄¹⁺)₂ (In^{2,45+} Cl₅^{0,91-} H₂O^{0,1+})

- Par contre la variation importante notée pour la distance M^{III}(3)-O(1) dans les sels K₃M^{III}X₆ · n H₂O, ainsi que l'échec de l'analyse par bloc rigide des mouvements thermiques de l'édifice halogéné correspondant (M^{III}(3) X₅ O(1))²⁻, nous incitent à retenir, pour cette famille de composés isotypes la formulation :



Références Composés	Anions	Valeur (moyenne) des liaisons In-O (Å)
$\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)^{25}$	$\text{InCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	2.440 (trans/Cl)
$\text{S}_4\text{N}_3(\text{InCl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)^{34}$	$(\text{InCl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)^-$	2.234 (trans/Cl)
$\text{K}(\text{InBr}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$	$(\text{InBr}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)^-$	2.261 (cis/Br)
$(\text{NH}_4)_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})^{22}$ $\text{K}_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$	$(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})^{2-}$	2.23 (trans/Cl) 2.210 (trans/Cl)
$\text{K}_2(\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$	$(\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})^{2-}$	2.256 (trans/Cl)
$\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{In}(3)\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})^{2-}$	2.278
$\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{In}(3)\text{Br}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})^{2-}$	2.36



TABLEAU V-B-3 : Comparaison des longueurs des liaisons In-O

2) Rôle du ligand H_2O

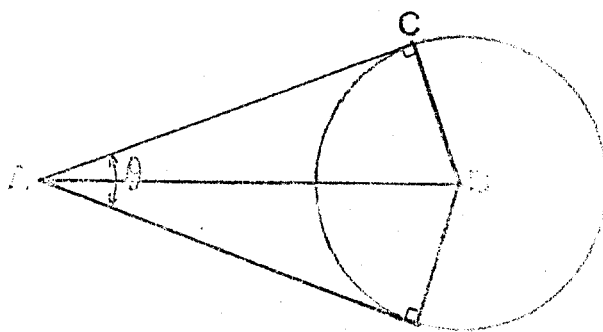
CARTY et TUCK¹⁰³, dans une monographie récente portant sur la chimie de coordination de l'indium ont tenté d'établir une prévision systématique de la stéréochimie des complexes hexacoordinés de l'indium de type InX_3L_3 , $InX_4L_2^-$ ou $InX_2L_4^+$, L étant un ligand donneur (N ou O). Ils utilisent un modèle semi quantitatif basé sur les interactions de répulsion du type Van der waals, mis au point par ZAROBKY¹¹⁰. Cette méthode est moins utilisée que la V.S.E.P.R. de GILLESPIE et NYLHOM¹¹¹, généralisée récemment par JENKINS et WADDINGTON¹¹², qui est limitée quand elle est appliquée aux complexes contenant à la fois des ligands anioniques X, et des ligands neutres car par exemple il est difficile d'évaluer l'E.N. de H_2O par rapport à celle de ligands halogènes.

La méthode de ZAROBKY utilise la définition d'un angle stérique θ mesuré comme suit :

θ : angle stérique d'un ligand B
attaché à un métal A

AB : distance interatomique

BC : rayon de Van der Waals
de l'atome ligand donneur.



on a donc

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{BC}{AB}$$

$$\text{ou } \theta = 2 \text{ Arc sin } \frac{BC}{AB}$$

La prédiction de la stéréochimie d'un complexe octaédrique est alors basée sur le critère suivant : la somme des angles stériques dans chacun des trois plans contenant 4 atomes donneurs et l'atome central, doit être minimum ; l'isomère ayant la plus grande somme dans un plan particulier a des chances d'être déstabilisé par la répulsion provenant de contacts entre atomes non liés.

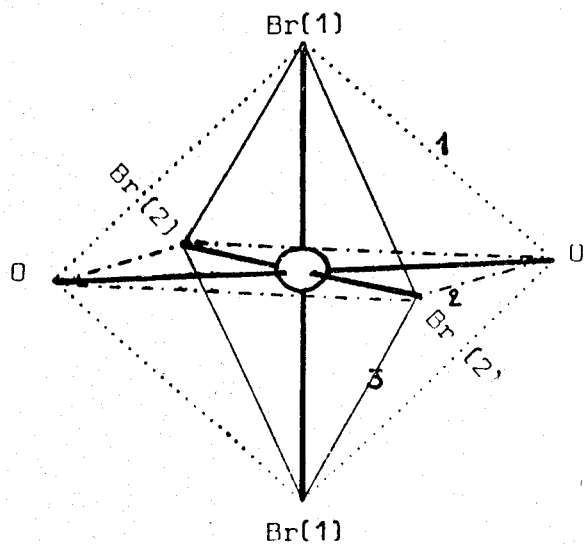
Cette théorie s'étant révélée exacte pour les édifices $\text{InCl}_3, (\text{H}_2\text{O})_3$ et $(\text{InCl}_4, (\text{H}_2\text{O})_2)^-$ dont la structure a été établie par diffraction X, il était intéressant de l'appliquer à l'édifice $(\text{InBr}_4, (\text{H}_2\text{O})_2)^-$ dont on a vu la géométrie au chapitre IV.

A partir des distances mesurées $\text{In-Br}(1) = 2,621 \text{ \AA}$; $\text{In-Br}(2) = 2,606 \text{ \AA}$ et $\text{In-O} = 2,261 \text{ \AA}$, et des rayons de Van der Waals⁹⁴ du Brome (1,85) et de l'Oxygène (1,52), nous avons calculé les angles stériques :

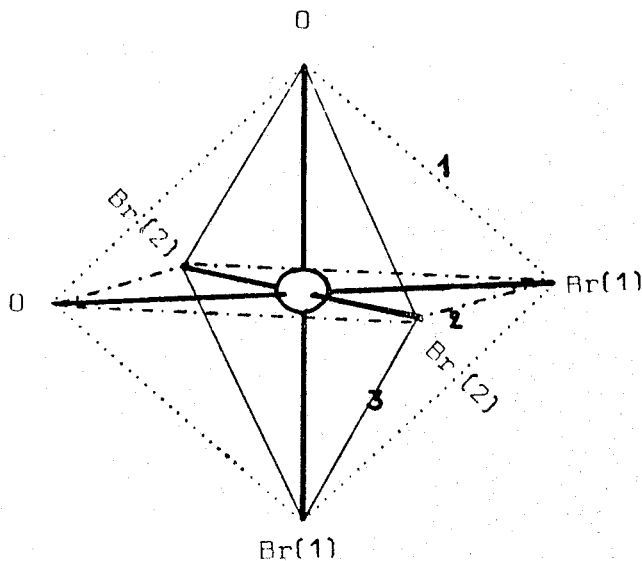
pour O $\theta = 84,48^\circ$

Br(1) $\theta = 89,79^\circ$

Br(2) $\theta = 90,45^\circ$



trans



cis

La somme de ces angles dans chacun des plans 1,2,3 est évaluée suivant la configuration cis ou trans

	Plan 1	Plan 2	Plan 3
Configuration trans	348,54	349,86	360,48
Configuration cis	348,54	355,17	355,17

D'après ces résultats, l'isomère trans devrait être déstabilisé par la répulsion des quatre brome non liés situés dans le plan 3, et ceci est formellement contredit par la structure X.

De plus, la stéréochimie de l'anion $(\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$ est en désaccord avec la prédiction basée sur la théorie de la V.S.E.P.R. d'après laquelle les ligands les plus électronégatifs (H_2O) seraient positionnés en cis, argument précédemment utilisé par TUCK⁹⁶ pour l'édifice $(\text{InCl}_4(\text{L})_2)^-$ (avec L = urée).

L'utilisation de telles méthodes semi-quantitatives, bien que vérifiée pour un certain nombre de complexes chlorés, trouve ici une exception qui souligne la complexité de la stéréochimie dans de tels édifices ioniques.

B-3, CONCLUSION :

Les éléments d'information apportés par cette étude structurale ont permis de souligner le caractère principalement ionique des liaisons Indium-halogène. Par ailleurs, le comportement de l'élément central M^{3+} (M = In, Tl) est original en ce sens qu'il semblerait plus proche de celui

d'un élément de transition que de celui des autres métaux ; ceci est mis en lumière d'une part, par l'existence d'un ion $(MX_5)^{2-}$ pyramidal à base carrée qui semble exister en association avec plusieurs cations⁶⁶, et d'autre part, par une distorsion des octaèdres $(M(2)X_6)^{3-}$ dans les sels $K_3 MX_6 \cdot n H_2O$ qui rappelle les déformations du type JAHN-TELLER pour les éléments en d^n ($n < 10$)

RESUME

ET

CONCLUSION

La littérature relative aux halogénoindates de potassium présentant des imprécisions et des divergences en ce qui concerne l'existence et les méthodes de préparation des divers complexes, nous en avons précisé les conditions rigoureuses d'obtention à partir de solutions aqueuses. Nous avons donc établi, à 21°C, les diagrammes ternaires de solubilité des systèmes $\text{InX}_3 - \text{KX} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Les sels doubles sont identifiés sans ambiguïté par la méthode des restes, par diffraction X et par diffusion Raman. Ils ont pour formules : $\text{K}_3\text{InX}_6, n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ ou $1,5$) et $\text{K}_2(\text{InX}_5, \text{H}_2\text{O})$, rencontrés dans les deux systèmes, ainsi que $\text{K InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{K}_3\text{In}_2\text{Br}_9$ mis en évidence dans le seul système des Bromures ; ils sont tous à solubilité non congruente.

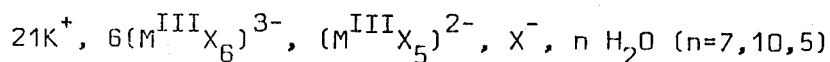
L'utilisation de ces données nous a permis de préparer des monocristaux, par évaporation isotherme de solutions adéquates, et d'entreprendre ainsi une étude structurale par diffraction X et diffusion Raman.

La détermination de la structure cristalline des sels $\text{K}_3\text{InCl}_6, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_3\text{InBr}_6, 1,5\text{H}_2\text{O}$ a nécessité la préparation de $\text{K}_3\text{TlCl}_6, 1,5\text{H}_2\text{O}$ ainsi que la recherche de sa structure. Ces trois composés $\text{K}_3 \text{MX}_6, n \text{H}_2\text{O}$ sont isotypes et cristallisent dans le système quadratique, groupe d'espace non centrosymétrique I4mm , avec 14 motifs par maille. L'originalité de leur structure réside dans l'existence simultanée d'octaèdres $(\text{M}^{\text{III}}\text{X}_6)^{3-}$, d'ions halogénures X^- libres et d'anions $(\text{M}^{\text{III}}\text{X}_5)^{2-}$. Ces derniers proviennent vraisemblablement de l'isomérisation ionique :



L'analyse, par les tenseurs T.L.S. des mouvements d'agitation thermique des atomes des différents anions, confirme que le modèle de bloc rigide est particulièrement bien adapté dans le cas des édifices InX_5^{2-} .

Nous proposons donc pour cette famille de composés isotypes, la formulation :



La superposition des domaines des fréquences caractéristiques des ions $(M^{III}X_6)^{3-}$ et $(M^{III}X_5)^{2-}$ ne permet pas, par diffusion Raman, une confirmation nette de cette isomérisation ionique. Par contre, l'attribution des bandes relatives aux vibrations d'élongations symétriques des liaisons $(M^{III}-X)$, dans les trois cas étudiés, est en accord avec les taux d'occupation des sites anioniques.

Les pentahalogénoindates de potassium hydratés ont la symétrie du système orthorhombique, groupe d'espace $Pnma$, $Z = 4$. La mise en évidence de liaisons hydrogène du type $O-H---X$, confirmée par les études spectroscopiques permet de décrire la structure par des enchainements en zig zag d'octaèdres anioniques $(InX_5, H_2O)^{2-}$. Nous proposons une attribution complète du spectre Raman de basses fréquences par une comparaison des édifices hexacoordinés de l'indium $(InCl_5, H_2O)^{2-}$ de symétrie C_{2v} , et $(InCl_6)^{3-}$ de symétrie Oh .

Le composé $K (InBr_4(H_2O)_2)$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$, avec 2 molécules par maille. Dans l'anion centrosymétrique $(InBr_4(H_2O)_2)^-$, les deux molécules d'eau sont situées en trans par rapport à l'élément central.

C'est la première fois, semble-t-il, qu'une telle configuration soit rencontrée dans la stéréochimie des complexes octaédriques de l'indium ; c'est un exemple de configuration non prévisible par les méthodes de ZAROSKY ou la V.S.E.P.R.

Nous signalons enfin quelques données structurales obtenues par radiocristallographie ou diffusion Raman, sur le sel $K_3In_2Br_9$, non signalé auparavant, ainsi que sur $InCl_3 \cdot 4 H_2O$ et $InBr_3 \cdot 2H_2O$.

La comparaison des édifices $(InX_{6-x}(H_2O)_x)^{(3-x)-}$ souligne le caractère ionique prédominant de la liaison Indium-Halogène, et le caractère plus covalent de la liaison Indium-Oxygène.

Si les données bibliographiques, apportent des renseignements structuraux concernant ces anions associés à des cations du type ammonium substitués, notre étude met en évidence leur comportement singulier lorsqu'ils sont associés au cation K^+ .

L'investigation des structures cristallines des composés $A_3M^{III}X_6$ ($M^{III} = In, Tl$) ou $A_2BM^{III}X_6$, ($A, B =$ alcalins) apporterait un complément d'information sur ce comportement, ne serait-ce par exemple qu'en permettant l'évaluation des énergies réticulaires de ces sels.

BIBLIOGRAPHIE

- B I B L I O G R A P H I E -

- 1 - P. BARBIER, Thèse de doctorat d'Etat, Lille, (1976)
- 2 - G. MAIRESSE, Thèse de doctorat d'Etat, Lille, (1978)
- 3 - MEYER, Ann. d. chem. U. Pharm. , (1869), 150,49
- 4 - R.C. WALLACE, Z. Kryst , (1911), 49,421
- 5 - F. ENSSLINN, B. ZIEMECK, L. De SCHAPDRYVER, Z. Anorg. Allg. Chem , (1942), 249,119
- 6 - E.M. KARTZMARK, Can. J. Chem , (1977), 55, 2792.
- 7 - E.M. KARTZMARK, Can. J. Chem , (1976), 54, 1884.
- 8 - A.P. VOVKOGEN, YU.A. FIALKOV, J. Gen. Chem. USSR, (1945), 15,903.
- 9 - P.I. FEDOROV, N.I. IL'INA, Zh. Neorg. Khim, (1964), 9,1207.
- 10 - V.A. SRYVTSEV, E.S. PETROV, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. Nauk , (1968), 67.
- 11 -A.G. DUDAREVA, YU.E. BOGATOV, B.N. IVANOV-EMIN, P.I. FEDOROV, Russ. J. Inorg. Chem, (1971), 16-9, 1378.
- 12 - A.G. DUDAREVA, K. GLADIS, P.I. FEDOROV, A.I. EZHOV, V.M. AKIMOV, Russ. J. Inorg. Chem, (1973), 18-1, 109.
- 13 - J.L. HOARD, L. GOLDSTEIN, J. Chem. Phys , (1935), 3,654.
- 14-I.WATANABE, M. ATOJI, C. OKAZAKI, Acta. Cryst , (1950),3, 405.
- 15 - H.U. SCHLIMPER, M.L. ZIEGLER, Z. Naturforsch., (1972), 27b, 377.
- 16 - J.G. CONTRERAS, F.W.B. EINSTEIN, M.M. GILBERT, D.G. TUCK, Acta Cryst., (1977), B33, 1648.
- 17 - J. GLASER, Acta Chem. Scand., (1980), A 34, 141.
- 18 - G. BAUD, L. BARADUC, P. GAILLE, J.C. COUSSEINS, C.R. Acad. Sci., (1971), C272, 1328.
- 19 - L.R. MORSS, M. SIEGAL, L. STENGER, N. EDELSTEIN, Inorg. Chem., (1970), 9-7, 1771.
- 20 - G. MEYER, H.C. GAEBELL, Z. Naturforsch., (1978), 33b, 1476.
- 21 - G. MEYER, E. DIETZEL, Rev. Chim. Miné ., (1979),16,189.

- 22 - H.P. KLUG, E. KUMMER, L. ALEXANDER, J.A.C.S., (1948), 70, 3064.
- 23 - T. WATANABE, M. ATOJI, J.A.C.S.,(1950), 72, 3819.
- 24 - M.L. ZIEGLER, H.U. SCHLIMPER, B. NUBER, J. WEISS, G. ERTL, Z. Anorg. Allg. Chem. , (1975), 415,193.
- 25 - S.H. WHITLOW, E.J. GABE, Acta Cryst.,(1975), B 31, 2534.
- 26 - J.L. HOARD, L. GOLDSTEIN, J. Chem. Phys., (1935), 3, 199.
- 27 - H.M. POWELL, A.F. WELLS, J. Chem. Soc., (1935), 1008.
- 28 - G. MEYER, Z. Anorg. Allg. Chem., (1978), 445, 140.
- 29 - D.S. BROWN, F.W.B. EINSTEIN, D.G. TUCK, Inorg. Chem., (1969), 8, 14.
- 30 - J. TROTTER, F.W.B. EINSTEIN, D.G. TUCK, Acta Cryst., (1969), B25, 603.
- 31 - G. THIELE, W.Z. RINK, Z. Anorg. Allg. Chem., (1975), 414, 231.
- 32 - J. GLASER, Acta. Chem. Scand.,(1980), A34, 75.
- 33 - A.W. ATKINSON, J.R. CHADWICK, E. KINSELLA , J. Inorg. Nucl. Chem., (1966), 30, 401.
- 34 - A.W. ATKINSON, B.O. FIELD, J. Inorg. Nucl. Chem., (1968), 30, 3177.
- 35 - A.W. ATKINSON, B.O. FIELD, J. Inorg. Nucl. Chem., (1970), 32, 2615.
- 36 - T. BARROWCLIFFE, I.R. BEATTIE, P. DAY, K. LIVINGSTONE, J. Chem. Soc., (1967), A, 1810.
- 37 - D.M. ADAMS, D.M. MORRIS, J. Chem. Soc , (1968), A, 694.
- 38 - M.N. AVATSHI, M.L. MEHTA, Spect. Letters, (1969), 2-12, 383.
- 39 - A.K. DUBLISH, D.K. SHARMA, Spect. Letters, (1972), 5-11, 387.
- 40 - G.P. BAHVSAR, K. SATHIANANDAN, Indian J. Pure Appl. Phys. (1973), 11-6, 429.
- 41 - J.G. CONTRERAS, D.G. TUCK, Inorg. Chem., (1972), 11, 2967.
- 42 - K. SANYAL, B.N. VERMA, Spect. Letters, (1974), 43-16, 508.
- 43 - J. E. DAVIES, L.G. WATERWORTH, I.J. WORRALL, J. Inorg. Nucl. Chem., (1974), 36-805.
- 44 - J. GISLASON, M.H. LLOYD, D.G. TUCK, Inorg. Chem., (1971), 10, 1907.
- 45 - S.A. COTTON, J.F. GIBSON, J. Chem. Soc. , (1971), A, 1693.

- 46 - A.W. ATKINSON, B.O. FIELD, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1970), 32, 2601.
- 47 - D.M. ADAMS, P.J. LOCK, *J. Chem. Soc.*, (1971), A, 2801.
- 48 - D.M. ADAMS, D.G. NEWTON, *J.C.S. DALTON*, (1972), 681.
- 49 - S.L. CARR, B.B. GARRETT, W.G. MOULTON, *J. Chem. Phys.*, (1967), 47, 1170.
- 50 - T. JARV, J.T. BULMER, D.E. IRISH, *J. Phys. Chem.*, (1977), 81, 649.
- 51 - F.J. BRINKMANN, Ph. D. Thesis, Amsterdam, (1971).
- 52 - T.G. SPIRO, *Inorg. Chem.*, (1965), 4-9, 1290.
- 53 - I.R. BEATTIE, T.R. GILSON, G.A. OZIN, *J. Chem. Soc.*, (1968), A, 2765.
- 54 - I. WHARF, D.F. SHRIVER, *Chem. Comm.*, (1968), 526.
- 55 - D.M. ADAMS, R.R. SMARDEWSKI, *J. Chem. Soc.*, (1971), A, 714.
- 56 - G. JOY, P. GAUGHAM, I. WHARF, D.F. SHRIVER, J.P. DOUGHERTY, *Inorg. Chem.*, (1975), 14-8, 1795.
- 57 - L.A. WOODWARD, M.J. TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, (1960), 4473.
- 58 - H.A. ØYE, E. RYTTER, P. KLABOE, (1974), 36, 1920.
- 59 - V.P. SPIRIDONOV, YU. A. BREZGIN, M.I. SHAKHPARONOV, *Zh. Strukt. Khim.*, (1972), 13, 320.
- 60 - J.E. DRAKE, J.L. HENCKER, L.N. KASROU, D.G. TUCK, L. VICTORIANO, *Inorg. Chem.*, (1980), 19, 34.
- 61 - E. CORNEC, H. KROMBACH, *Annales de Chimie*, (1932), 10, 18.
- 62 - MEUSSER, *Z. Anorg. Chem.*, (1905), 44, 88.
- 63 - SCOTT, DURHAM, *J. Phys. Chem.*, (1930), 34, 1435.
- 64 - A. CHRETIEN, Thèse - Paris - (1929).
- 65 - SCHREINEMAKERS, *Z. Phys. Chem.*, (1893), 11, 76.
- 66 - J. P. WIGNACOURT, Thèse 3ème cycle, Lille, (1974).
- 67 - E.M. KARTZMARK, *Can. J. Chem.*, (1974), 52, 3459.
- 68 - E.M. KARTZMARK, *Can. J. Chem.*, (1975), 53, 2995.
- 69 - G. MALQUORI, *Gaz. Chim. Ital.*, (1926), 56, 37.
- 70 - W. ALCOCK, *Acta Cryst.*, (1969), A25, 518.
- 71 - L. LESSINGER, *Acta Cryst.*, (1976), A32, 538.

- 72 - P.S. WHITE, M.M. WOOLFSON, *Acta Cryst.*, (1975), A31, 53.
- 73 - J.P. DECLERCQ, G. GERMAIN, M.M. WOOLFSON, *Acta Cryst.*, (1975), A31, 367.
- 74 - F.F. BENTLEY, A. FINCH, P.N. GATES, F.J. RYAN, K.B. BILLON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1974), 36, 457.
- 75 - R. CAHAY, E. WHALLEY, *J. Chem. Phys.*, (1979), 70, 5534.
- 76 - R. CAHAY, P.T.T. WONG, E. WHALLEY, *J. Chem. Phys.*, (1979), 70, 5539.
- 77 - A. FINCH, P.N. GATES, H.D.B. JENKINS, K.P. THAKUR, *Chem. Comm.*, (1980), 12, 579.
- 78 - J.P. WIGNACOURT, A. LORRIAUX-RUBBENS, P. BARBIER, G. MAIRESSE, F. WALLART, *Spectrochim. Acta*, (1980), 36A, 403.
- 79 - S.P.S. PORTO, G.J.A. Gordmaire, *Phys. Rev.*, (1966), 147, 608.
- 80 - R.S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, (1946), 14, 8.
- 81 - K. NAKAMOTO, "IR Spectra of Inorg. and Coordination compounds", WILEY, (1970)
- 82 - Ph. DEMONCHY, D.E.A., Lille, (1979).
- 83 - J.J. AVERY, C.D. BRUBRIDGE, B.L. GOODGAME, *Spect. Acta*, (1968), 24a, 1721.
- 84 - V. SCHOEMACKER, K.N. TRUEBLOOD, *Acta Cryst.*, (1958), B24, 63.
- 85 - H. BUSING, A. LEVY, *Acta Cryst.*, (1964), 17, 142.
- 86 - A.F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, (1975), IVème édition, 387.
- 87 - J.N. MAC ELEARNEY, S. MERCHANT, *Inorg. Chem.*, (1978), 17, 1207.
- 88 - J.N. MAC ELEARNEY, H. FORSTAT, P.T. BAILEY, I.R. RICKS, *Phys. Rev.* (1976) 13B, 1277.
- 89 - I. TAESSLER, J.O. LUNDGREEN, *Acta Cryst.*, (1978), 34B, 2424.
- 90 - G.M. COLE, B.B. GARETT, *Inorg. Chem.*, (1974), 13, 2680.
- 91 - J. SCHIFFER, Ph. D. Thesis, Princetown University, (1963).
- 92 - M. FALK, C.H. HUANG, O. KNOP, *Can. J. Chem.*, (1975), 51, 53.
- 93 - J.P. FERRARO, *Low frequency vibration of Inorganic and coordination compounds*, plenum press, New York (1971).

- 94 - J. VAN DER ELSKEN, D.W. ROBINSON, *Spectrochimica Acta* , (1961), 17, 1249.
- 95 -A. BONDI, *J. Phys. Chem.*, (1964), 68(3), 441.
- 96 - D.G. TUCK, E.J. WOODHOUSE, *Chem. Ind.*, (1964), 1363.
- 97 - J.P. WIGNACOURT, G. MAIRESSE, P. BARBIER, *Acta Cryst.*, (1980), B36, 669.
- 98 - K.R. POEPELMEIER, J.D. CORBETT, T.P. Mc MULLEN, D.A. TORGESON, R.G. BARNES, *Inorg. Chem.*, (1980), 19, 129.
- 99 - W.H. WATSON, J. WASER, *Acta Cryst.*, (1958), 11,689.
- 100 -G.J.WESSEL, D.J.W. IJDO, *Acta Cryst.*, (1957), 10, 466.
- 101 - M.T. KOVSARNECHAN, J. ROSIERE, B. MASHERPA-CORRAL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1978),40,2009.
- 102 - J.L. HOARD, L. GOLDSTEIN, *J. Chem. Phys.*, (1935), 3,117.
- 103 - G. MEYER, A. SCHONEMUND, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1980),468,185.
- 104 - K. KIHARA, T. SUDO, *Acta Cryst.*, (1974), B30, 1088.
- 105 - F. LAZARINI, *Acta Cryst.*, (1977), B33, 2961.
- 106 - B. ZVONKOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, (1956), 30, 340.
- 107 -R.R. HOLMES, *J. Chem. Phys.*, (1967), 46,3718.
- 108 - J.G. CONTRERAS, D.G. TUCK, *Can. J. Chem.*, (1975), 53, 3487.
- 109 - A.J. CARTY, D.G. TUCK, *Prog. Inorg. Chem.*, (1975), 19, 243.
- 110 - R.F. ZAHROBSKY, *J.A.C.S.*, (1971), 93, 3313.
- 111 - R.I. GILLESPIE, R.S. NYLHOM, *Quart. Rev.*, (1957),11, 339.
- 112 -H.D.B. JENKINS, T.C. WADDINGTON, *Nature* , (1975), 255, 5510,623.
- 113 - R. LYDEN, *Finsk. Kem. Meddel.*, (1932),41,44.
- 114 - J. DE MEULENAER, H. TOMPA, *Acta Cryst.*, (1965), 19, 1014.
- 115 - HARKER, KASPERS, *Acta Cryst.*, (1948),1,70.
- 116 - D. SAYRE, *Acta Cryst.*, (1952), 5,60.
- 117 -J. KARLE, H. HAUPTMAN, "Solution of the phase problem" ACA monograph 3 New York polycrystal book service , (1953).

- 118 - W. CODRAN, Acta Cryst., (1955), 8, 473.
- 119 - J.L. KARLE, J. KARLE, Acta Cryst., (1966), 21, 849.
- 120 - P.S. WHITE, M.M. WOOLFSON, Acta Cryst., (1975), A31, 53.
- 121 - J.P. DECLERQ, G. GERMAIN, M.M. WOOLFSON, Acta Cryst., (1975), A31, 367.
- 122 - G. NOWOGROCKI, J. TREHOUX, programme non publié (1972).
- 123 - C.T. PREWITT, SFLS-5, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM 305, (1966).
- 124 - H.A. LEVY, Acta Cryst., (1956), 9, 679.
- 125 - W.J.A.M. PETERSE, J.H. PALM, Acta Cryst., (1966), 20, 147.
- 126 - D.T. CROMER, J.B. WABER, Acta Cryst., (1965), 18, 104.
- 127 - D.T. CROMER, P. LIBERMAN, J. Chem. Phys., (1970), 53, 1891.
- 128 - D.W.T. GRUICKSHANK, Acta Cryst., (1956), 9, 757.
- 129 - F.L. HIRSFIELD, S. SANDLER, G.M.J. SMIDT, J. Chem. Soc., (1963), 2108.
- 130 - G.S. PAWLEY, Acta Cryst., (1963), 16, 1204.
- 131 - D.W.J. GRUICKSHANK, B.W. JONES, G. WALKER, J. Chem. Soc., (1964), 1303.
- 132 - A. LEVY, Acta Cryst., (1956), 9, 679.
- 133 - H. BUSING, A. LEVY, Acta Cryst., (1958), 11, 450.

ANNEXE

A - SYNTHÈSES :

A-1, InX_3 (X=Cl, Br)

La synthèse directe de trichlorure d'indium à partir des éléments est réalisée dans un appareil en quartz (fig A-1) : l'indium métal est introduit en (1), ballon où s'opère la chloruration. La réaction débute vers 160°C , température de fusion de In métal. La formation intermédiaire d' InCl nécessite l'emploi de chlore comme gaz vecteur lors d'une première sublimation (500°C) de (1) en (2). Les sublimations suivantes sont effectuées sous courant d'Helium sec et conduisent au trichlorure pur. Ce dernier est recueilli et stocké dans un ballon rodé (6).

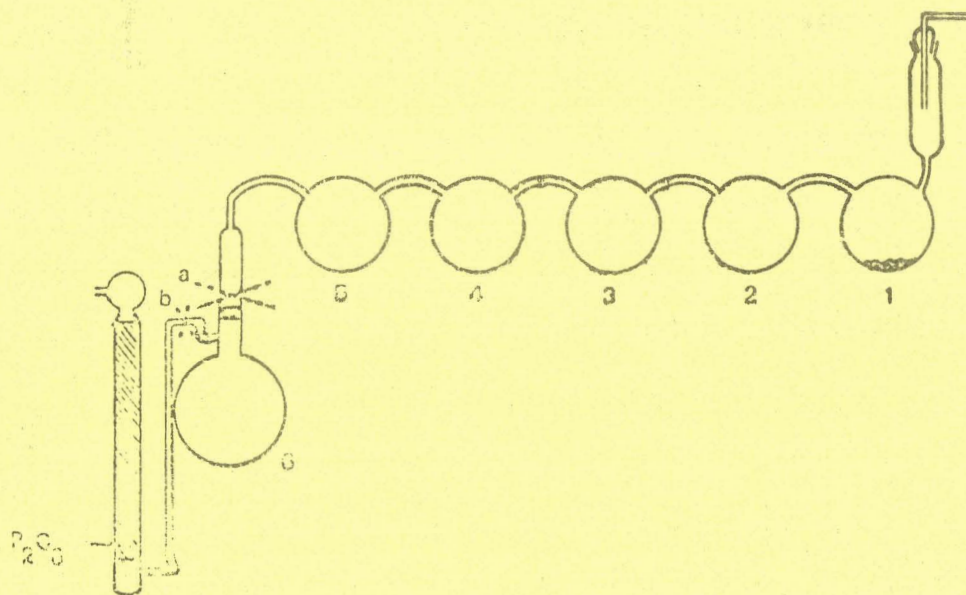


FIGURE A-1

La préparation du tribromure d'indium nécessite l'adjonction d'une ampoule à brome permettant l'introduction de réactif ; la bromuration du métal est exothermique (flamme rouge orangée) et doit être conduite lentement. Après élimination de l'excès de brome, le produit est sublimé 5 fois ce qui permet de l'obtenir à l'état très poudreux, et bien blanc.

A-2, $K_3TlCl_6 \cdot 1.5H_2O$:

La méthode préparative décrite par LYNDEN¹¹³ a été utilisée : un mélange 1 $TlCl$ + 3 $KClO_3$ dissous dans un milieu chlorhydrique concentré, conduit par évaporation à la température de 25°C, à l'obtention de cristaux translucides de $K_3TlCl_6 \cdot 1.5H_2O$.

A-3, SYNTHÈSE DES COMPOSÉS DEUTÉRIÉS :

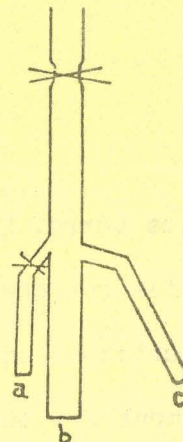
Les sels $K_2(InX_5, D_2O)$ et $K(InBr_4(D_2O)_2)$ sont obtenus en utilisant les mesures de solubilité faites dans l'eau : nous réalisons un mélange de composition déterminée par le diagramme correspondant. Ce mélange est introduit dans un réacteur (figure A-2) en boîte sèche, puis est dissous dans l'eau lourde ; on isole le réacteur par scellement sous vide. Un léger chauffage permet de distiller 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 (c) que l'on scelle.

FIGURE A-2

L'échantillon ainsi réalisé est étudié en spectroscopie Raman.



B - METHODES ANALYTIQUES.

Les différents éléments rencontrés 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 en milieu tampon acétique.

- Chlorure et Bromure : les ions Cl^- et Br^- sont dosés par mercurimétrie. L'indicateur de fin de réaction est le nitroprusiate.

- Potassium : K^+ est dosé par absorption atomique.

C - TECHNIQUES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES :

C-1, DIAGRAMMES DE POUDRE :

Les clichés d'identification sont obtenus sur chambre Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence. La mesure précise des distances interréticulaires nécessaire aux affinements de paramètres est faite soit à l'aide d'un goniomètre horizontal PW 1050/25, avec compteur proportionnel relié à une baie Phillips, soit sur films d'une chambre à focalisation de type Guinier.

C-2, ETUDE DE MONOCRISTAUX :

$\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ étant stable à l'air, les monocristaux étudiés par les méthodes photographiques classiques (Laue, cristal tournant, Weissenberg) puis au diffractomètre automatique, sont collés à l'extrémité d'une baguette

de verre. Les autres sels étudiés étant tous plus ou moins hygroscopiques, ils ont été échantillonnés à l'intérieur de tubes de quartz scellés. Ces cristaux contiennent des éléments absorbant de façon importante le rayonnement X ; le choix des paramètres, lors de la collecte des intensités, a donc été fait dans le but d'appliquer aux mesures, des corrections d'absorption aussi rigoureuses que possibles, et de vérifier la reliabilité de ces dernières en comparant les intensités corrigées de réflexions équivalentes. Les cristaux étudiés ont donc été choisis dans la mesure du possible, en fonction de leurs dimensions et de la régularité de leur faciés, la qualité de la définition de la géométrie du cristal déterminant la qualité des corrections d'absorption.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur le diffractomètre Phillips PW 1100 de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dont nous rappelons brièvement les principes d'utilisation :

- La radiation est issue d'un tube à anticathode de molybdène dont le rayonnement MoK_α est isolé par un monochromateur à cristal de graphite ($\lambda_{\text{MoK}_\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$)

- La recherche automatique d'un nombre de réflexions jugé suffisant (au maximum 25) permet le calcul d'une matrice d'orientation et des paramètres de la maille ; les réflexions sont alors indexées. Il est souvent nécessaire de modifier les résultats obtenus de façon à définir une maille conventionnelle ; cette modification est réalisée à l'aide de la réduction de DIRICHLET. Les éléments de la matrice d'orientation et les paramètres de la maille sont ensuite affinés.

- Les intensités sont mesurées par un balayage ω -2 θ ; afin d'obtenir plus de précision sur les réflexions faibles, on définit un seuil minimum

de coups à mesurer et un nombre maximum de balayages à effectuer ; de la sorte les réflexions faibles sont enregistrées plus longtemps que les fortes, le fond continu, est mesuré de part et d'autre de la raie durant un temps adapté à l'intensité de la raie : $t_b = \frac{t_s}{2} \sqrt{I_b/I_s}$

t_s = temps de comptage de la raie

I_b = intensité moyenne par seconde du fond continu

I_s = intensité moyenne par seconde de la raie.

- Le nombre de réflexions collectées est imposé par les valeurs minimale et maximale de θ et des indices h, k, l maximum .

- Les données sont recueillies sur bande magnétique.

Lors du décodage, le programme applique les corrections de Lorentz et de polarisation, et calcule également les écarts types des intensités mesurées. Le traitement des données débute par le calcul des corrections d'absorption ; nous avons utilisé une adaptation locale du programme écrit par W. ALCOCK⁷⁰ pour le diffractomètre à quatre cercles, selon la méthode analytique de J.DE MEULENAER et H. TOMPA¹¹⁴. Ce calcul nécessite la connaissance des dimensions et de la géométrie du cristal, (détermination des indices des faces).

Le coefficient d'absorption linéaire se calcule par la relation :

$$\mu \text{ cm}^{-1} = \rho \sum_A (\mu/\rho)_A P_A$$

où ρ est la masse spécifique du composé (g.cm^{-3}), la sommation est effectuée sur les différentes natures chimiques d'atomes constituant le composé, $(\mu/\rho)_A$ est le coefficient d'absorption massique, pour la longueur d'onde $\lambda \text{ MoK}_\alpha$, exprimé en $\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ et P_A le taux massique de l'élément A.

La moyenne est ensuite effectuée sur les réflexions équivalentes. Le nombre de plans subsistants est alors utilisé pour la détermination de la structure.

C-3, DETERMINATION DES STRUCTURES.

Les intensités mesurées ne correspondent qu'au module des facteurs de structure par la relation $I_{\vec{h}} = |F_{\vec{h}}|^2$; comme la connaissance des phases des facteurs de structure $F_{\vec{h}}$ permet d'atteindre la densité électronique, dont la localisation en tout point de la maille est le but recherché, cette connaissance constitue donc le problème fondamental de la détermination de la structure.

1°) Fonction de Patterson

Un moyen de contourner le problème des phases consiste à utiliser la fonction de Patterson qui est proportionnelle à un développement en série de FOURIER dont les coefficients sont les intensités des réflexions. L'utilisation de cette fonction est surtout intéressante s'il existe un petit nombre d'atomes lourds à côté d'un plus grand nombre d'atomes légers. Les pics de Patterson unissant ces atomes lourds sont aisément repérables et la contribution de ces atomes étant généralement prépondérante dans la valeur de la phase, on obtient ainsi la localisation des autres atomes par synthèse de FOURIER.

La déconvolution de la fonction de Patterson est beaucoup plus délicate lorsque la majorité des atomes sont identiques, ou lorsque la plupart sont répartis en motifs géométriques (comme les octaèdres InCl_6^{3-} par exemple), ce qui introduit de nombreuses superpositions de pics.

2°) Chaîne de programmes MULTAN.

Une autre approche du problème des phases est développée dans les méthodes "directes" et ce en exploitant les relations nécessaires d'inégalité entre facteurs de structure (inégalités de HARKER et KASPER¹¹⁵) sur les relations entre phases ayant un certain degré de probabilité (équations de SAYRE¹¹⁶, relations de KARLE et HAUPTMANN¹¹⁷).

Dans les méthodes directes on utilise le facteur de structure normalisé $E_{\vec{h}}$ à la place du facteur de structure $F_{\vec{h}}$ (avec $|E_{\vec{h}}|^2 = \frac{|F_{\vec{h}}|^2}{\sum_{i,j} f_i^2}$).

Certaines combinaisons linéaires de phases ont la propriété d'être indépendantes de l'origine choisie par le réseau et sont appelées "invariants de structure". La plus utilisée dans les méthodes directes, est l'invariant de structure universel qui s'écrit :

$$\theta_{\vec{h}_1} + \theta_{\vec{h}_2} + \theta_{\vec{h}_3} = \delta$$

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

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

La connaissance de deux phases $\theta_{\vec{h}_1}$ et $\theta_{\vec{h}_2}$ permet alors d'en calculer une troisième $\theta_{\vec{h}_3}$.

Enfin on essaie d'estimer la probabilité de distribution de cette combinaison linéaire de phases autour d'une valeur particulière. Si les invariants universels sont supposés égaux à zéro, ce qui est d'autant plus probable que les modules des $E_{\vec{h}}$ sont élevés, on obtient alors une relation connue sous le nom de "relation SIGMA 2"^{118, 119}.

MULTAN est un programme "automatique" de détermination des structures dont le fondement théorique consiste à déterminer l'ensemble des phases grâce à la relation Σ_2 et à la formule de la tangente, en attribuant des valeurs explicites à quelques phases qui sont combinées successivement de toutes les manières possibles. La série de phases issue de chacune de ces combinaisons est ensuite testée, d'où le nom de méthode multirésolution.

Les trois parties successives de ce programme : SIGMA 2, CONVERGE et FASTAN ont été détaillées dans la thèse de G. MAIRESSE². Une variante de ce programme permet la recherche de solutions dans le cas de structures comportant un nombre élevé d'atomes dans l'unité asymétrique, par la mise en oeuvre de la procédure "MAGIC INTEGERS" qui s'intercale entre les sous programmes CONVERGE et FASTAN.

Quand des phases sont exprimées en cycle ($0 \leq \phi < 1$) plusieurs d'entre elles : m peuvent être représentées à l'aide d'un simple symbole x ($0 \leq x < 1$) sous la forme :

$$\phi_i = n_i \times \text{mod}(1) \quad 1 \leq i \leq m$$

où n_i = nombre entier magique ou "magic integer".

Un ensemble de départ peut être constitué par des phases comprenant celles fixant l'origine et l'énantiomorphe, plus celles connues par les relations Σ_1 par exemple, et d'autres représentées en termes "d'entiers magiques" par x , y et z .

Si, par exemple, les "entiers magiques" sont 3, 4 et 5 des phases sont représentées par :

$$\begin{array}{lll} \phi_1 = 3x & \text{mod}(1) & \phi_4 = 3y & \text{mod}(1) & \phi_7 = 3z & \text{mod}(1) \\ \phi_2 = 4x & \text{mod}(1) & \phi_5 = 4y & \text{mod}(1) & \phi_8 = 4z & \text{mod}(1) \\ \phi_3 = 5x & \text{mod}(1) & \phi_6 = 5y & \text{mod}(1) & \phi_9 = 5z & \text{mod}(1) \end{array}$$

Alors une triple relation de phase $\phi_1 + \phi_3 + \phi_6 + \pi \approx 0 \text{ mod}(1)$
 est représenté par $3x + 5x + 5y + \pi \approx 0 \text{ mod}(1)$
 soit $8x + 5y + \pi \approx 0 \text{ mod}(1)$

Donc toute relation entre des phases représentées par des "entiers magiques" et par des phases fixées, peut être exprimée par $Hx + Ky + Lz + b \approx 0 \text{ mod}(1)$

Les phases représentées par les "magic integers" sont alors inclues dans un certain nombre de relations $\Sigma 2$, qui peuvent s'écrire sous la forme

$$\cos (2\pi(Hx + Ky + Lz + b)) \hat{=} 1$$

($\hat{=}$: très peu différent mais inférieur à).

Cette condition est vérifiée pour les plus fortes interactions, en cherchant les maxima de la fonction de FOURIER.

$$\psi_{(xyz)} = \sum_r |E_{1r} \cdot E_{2r} \cdot E_{3r}| / \cos (2\pi(Hr \cdot x + Lr \cdot y + Kr \cdot z + b_r))$$

$x, y, z \in [0,1)$; ceux-ci conduisent à des ensembles de valeurs possibles pour les phases inconnues de l'ensemble de départ. Par ce biais les structures complexes nécessitant l'utilisation de grands ensembles de départ, peuvent être abordées.

La mise en oeuvre dans la chaîne MULTAN est donc la suivante :

à la suite des traitements Σ_2 et CONVERGE, on sélectionne les 100 plus fortes triples relations de phases (ou invariants structuraux) ; les réflexions dont les phases sont connues constituent l'ensemble primaire P. Les réflexions dépendantes, dont les phases probables sont données en termes de paires de phases des réflexions de l'ensemble P, sont appelées ensemble secondaire S.

La synthèse de FOURIER est calculée par le sous programme F.F.T. de MULTAN, qui donne automatiquement les 50 pics les plus forts. Les valeurs (x, y, z,) de chacun de ces pics conduisent à une évaluation des valeurs des phases des ensembles S et P, par substitution dans leur représentation symbolique en "entiers magiques".

3°) Programme d'affinement.

Lorsque la localisation de la densité électronique en tout point de la maille est résolue, les coordonnées de position et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont affinés par moindres carrés en utilisant la matrice complète. Le programme est une adaptation de G. NOWOGROCKI et J. TREHOUX¹²² du programme SFLS-5 de C.T. PREWITT.¹²³

L'introduction de la vibration thermique anisotrope, définie par

$$\exp^{-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)}$$

conduit toujours à un abaissement des facteurs résiduels.

Lorsque les atomes sont en position générale, la détermination de

l'ellipsoïde de vibration thermique nécessite l'affinement des six termes β_{ij} qui le définissent. Par contre, si un atome occupe une position particulière, le nombre de paramètres à affiner est inférieur à six en raison de contraintes sur les coefficients β_{ij} dues aux éléments de symétrie. Celles-ci sont déterminées par application des règles de H.A. LEVY¹²⁵ et programmation de la séquence de calcul correspondante parmi les 18 possibilités mises en évidence par W.J. PETERSE et J.H. PALM¹²⁵.

Les facteurs de diffusion atomique f_0 utilisés sont ceux répertoriés par D.T. CROMER et J.B. WABER¹²⁶.

(pour In^{3+} , Tl^{3+} , Cl^- , Br^- , K^+ et O) et corrigés de la dispersion anormale (D.T. CROMER et P. LIBERMAN¹²⁷). d'après l'expression $f = f_0 + \Delta f' + \Delta f''$.

Les indices conventionnels de fin d'affinement ont pour expression

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

et $R_w = \left(\frac{\sum \omega (|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2}{\sum \omega F_{\text{obs}}^2} \right)^{1/2}$, la fonction minimisée étant $\sum \omega (|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2$, et ω la pondération appliquée. Quand il est utilisé, le schéma de pondération résultant de la statistique de comptage lors de l'enregistrement des intensités diffractées, est donnée par $\omega = 1/\sigma^2(F_{\text{obs}})$. avec $\sigma(F_{\text{obs}}) = \sigma(I)/2F$ (F : module du facteur de structure).

Les figures représentant les structures ont été tracées à l'aide d'un programme écrit par G. NOWOGROCKI (d'après l'ORTEP de JOHNSON) pour un ordinateur Hewlett Packard 9825. Les ellipsoïdes sont tracés pour un niveau de probabilité de 50 %.

C-4, CORRECTION DES DISTANCES INTERATOMIQUES DES EFFETS DE L'AGITATION THERMIQUE

BUSING et LEVY (1964)⁸⁵ ont examiné de façon assez générale les effets de l'agitation thermique des atomes sur les longueurs de liaisons estimées à partir des coordonnées atomiques déduites de l'affinement. Ils ont montré tout d'abord qu'en dehors de toute hypothèse sur les mouvements relatifs de deux atomes, on pouvait définir de façon rigoureuse les bornes inférieure et supérieure de la distance interatomique considérée. De plus ces auteurs ont formulé la fonction permettant d'exprimer la relation entre les déplacements de deux atomes individuels ("the joint distribution") dans trois cas particuliers assez simples :

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

Ceci leur permet ensuite d'effectuer les corrections nécessaires.

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

1°) Mouvement de bloc rigide d'une molécule dans un cristal

128

CRUICKSHANK dès 1956 a tout d'abord exprimé le mouvement de bloc rigide d'une molécule dans le cristal à l'aide de deux tenseurs symétriques : l'un pour la libration L et l'autre pour la translation T , les 3 axes de libration étant supposés cosécants. Plusieurs publications (dont celles de HIRSHFELD, SANDLER et SCHMIDT en 1963¹²⁹, PAWLEY en 1963¹³⁰, CRUICKSHANK, JONES et WALKER en 1964¹³¹) ont signalé que ce traitement s'avérait souvent inadéquat et la raison en a été donnée par SCHOMAKER et TRUEBLOOD⁸⁴ en 1968. Ces auteurs ont montré qu'il était nécessaire d'introduire un tenseur supplémentaire appelé S (screw) afin de rendre compte des corrélations entre libration et translation. Dans le cas le plus

général si le site occupé par la molécule dans le cristal est suffisamment peu symétrique, S possède huit composantes (l'un de ses éléments diagonaux étant arbitraire), et le mouvement complexe de la molécule considérée comme bloc rigide, est décrit à l'aide de six mouvements simples non corrélés : les trois translations usuelles, plus trois mouvements hélicoïdaux suivant trois autres axes mutuellement perpendiculaires mais non sécants. Si le site occupé par la molécule possède une certaine symétrie, les composantes de S , en totalité ou en partie, sont sujettes à des restrictions, comme les composantes de L et T qui elles sont soumises aux mêmes restrictions que celles de U (donc de β) (LEVY¹³²). Ainsi, pour un site de symétrie $\bar{1}$ (centre de symétrie) S est nul et le traitement est identique à celui de CRUICKSHANK.

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

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

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

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

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

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

		G_{ijkl}						H_{ijkl}									
		k1	11	22	33	23	31	12	11	22	33	23	31	12	32	13	21
ij																	
11		0	z^2	y^2	$-2yz$	0	0	0	0	0	0	0	$-2y$	0	0	0	$2z$
12		0	0	$-xy$	xz	yz	$-z^2$	$-z$	z	0	0	x	0	$-y$	0	0	0

ce qui conduit à

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

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

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

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

façon univoque, le tenseur ξ est ensuite symétrisé par un changement d'origine.

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

2°) Corrections de distances interatomiques selon BUSING et LEVY

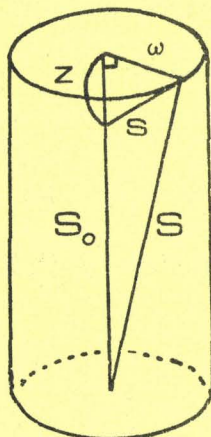
Soit \vec{s} la séparation instantanée de 2 atomes

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

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

On considère un système de coordonnées cylindriques dont l'origine est en $s = 0$, l'axe z du cylindre étant la direction de \vec{s}_0 . (Fig A-3).

FIGURE A-3



$$\vec{s} = \vec{s}_0 + \vec{s} \quad (1)$$

$$s = \{(\vec{s}_0+z)^2 + w^2\}^{1/2} \quad (2)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

et par suite

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

expression qui est le produit de convolution de ρ_A avec ρ

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

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

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

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

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

b) Mouvement non corrélé

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

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

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

La distribution de \vec{s} est donnée par

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

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

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

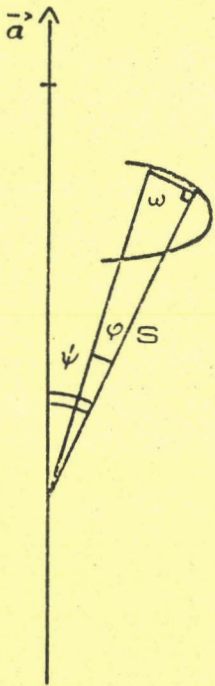
$$\text{et par suite : } \bar{S} = S_0 + (\bar{\omega}_A^2 + \bar{\omega}_B^2) / 2 S_0 \quad (18)$$

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

c) Mouvement de libration moléculaire d'une molécule rigide

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

FIGURE A-4



unitaire \vec{a} . Autour de cet axe, un groupe d'atomes oscille (Fig A-4). Désignons par \vec{S} un vecteur interatomique de ce groupe d'atomes. $\overline{\varphi^2}$ est l'amplitude quadratique moyenne de libration autour de cet axe \vec{a} , S_0 la valeur "observée" de la distance interatomique considérée. La "vraie" distance interatomique S est supérieure à S_0 d'une certaine quantité qui dépend de $\overline{\omega^2}$, $\vec{\omega}$ étant la composante perpendiculaire à \vec{S} , du changement de \vec{S} produit par la faible rotation φ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

avec $h_i = h, k, l$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{D'où } \vec{z}^2 = (g \tilde{S}_0) \beta (g S_0) / 2 \pi^2 \tilde{S}_0 g S_0 \quad (29) \text{ en notation matricielle}$$

ce qui s'écrit également

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

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

La valeur de \bar{r}^{-2} quant à elle est proportionnelle à la somme des valeurs propres, c'est-à-dire à la trace, de la matrice produit βg (BUSING et LEVY 1958¹³³) soit :

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

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

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

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

D- TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES :

1) Pour enregistrer les spectres de diffusion Raman, nous avons utilisé un spectromètre prototype à triple monochromateur. Ces trois monochromateurs de montage additif ont une focale de 800 mm ; les réseaux possèdent 1800 traits/mm et sont blazés à 500 nm.

Un photomultiplicateur EMI 9558 A, muni d'une photocathode de type S.20 assure la détection du signal.

Ce spectromètre est muni d'un laser à argon ionisé de marque Spectra Physis, dont nous utilisons la raie excitatrice à 514,5 nm.

- 2) en absorption infrarouge, 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} .

