

Structure et étude Raman du composé $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$

A. BEN SALAH ET A. DAUD

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie

ET J. W. BATS ET H. FUESS

Institut für Kristallographie und Mineralogie, Frankfurt, République Fédéral de l'Allemagne

Received July 29, 1985; in revised form February 6, 1986

La structure du $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$ est orthorhombique, $M = 462.6$ groupe d'espace $Abma$, $a = 7.991(2)$, $b = 7.779(2)$, $c = 23.519(2)$ Å, $Z = 4$, $V = 1462(1)$ Å³, $D_m = 2.10$ mg m⁻³, $\lambda(AgK\alpha) = 0.56083$ Å, $\mu(AgK\alpha) = 61.02$ cm⁻¹, $T = 300$ K, $R = 0.032$, $R_w = 0.027$ pour 1188 réflexions avec $I > 0.5\sigma(I)$. La structure est du type de K_2NiF_4 et constituée par d'octaédres de $HgCl_6$ connectés par des atomes Cl équatoriaux. Des couches $[HgCl_4]^{2-}$ sont formées perpendiculaires à l'axe c ($Hg-Cl_{ax}$ est plus court que $Hg-Cl_{eq}$). Les cations $C_3H_7NH_3^+$ se trouvent entre les couches et ils sont désordonnés. Des liaisons d'hydrogène possibles sont discutés. Les spectres Raman ont été enregistrés entre 10 et 400 cm⁻¹ et quelques raies ont été attribuées. L'analyse thermique montre des anomalies vers 195 et 205 K.

© 1986 Academic Press, Inc.

The structure of $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$ is orthorhombic, $M_r = 462.6$, $Abma$, $a = 7.991(2)$ Å, $b = 7.779(2)$ Å, $c = 23.519(2)$ Å, $Z = 4$, $V = 1462(1)$ Å³, $D_m = 2.05(2)$, $D_x = 2.10$ mg/m⁻³, $\lambda(AgK\alpha) = 0.56083$ Å, $\mu(AgK\alpha) = 61.02$ cm⁻¹, $T = 300$ K, $R = 0.032$, $R_2 = 0.027$ for 1188 reflections with $I < 0.5\sigma(I)$. The structure is of the K_2NiF_4 type and consists of $HgCl_6$ octahedra which are held together through equatorial Cl atoms forming a two-dimensional $(HgCl_4)_n^{2-}$ layer perpendicular to the c axis ($Hg-Cl_{ax}$ is shorter than the $Hg-Cl_{eq}$). The $C_3H_7NH_3^+$ cations inserted between these layers are disordered and joined to the layers by hydrogen bonding. The Raman spectra between 10 and 400 cm⁻¹ have been recorded and some characteristic $(HgCl_4)_n^{2-}$ layer frequencies assigned. Thermal analysis indicates two singularities at 195 and 205 K. © 1986 Academic Press, Inc.

1. Introduction

En raison de leurs propriétés physiques les composés du type A_2MX_4 ($A =$ alcalins, alcalino-terreux, groupes alkyl-ammoniums . . . , $M =$ métal divalent; $X =$ oxygène, halogènes) sont recherchés et certains d'entre eux ont été largement étudiés (1-3). Ils présentent tous une structure cristalline dérivant de la perovskite consistant en des feuillets d'octaédres MX_6 de composition

globale $|MX_4|_n^{2n-}$, mettant en commun leurs sommets équatoriaux.

Dans le cas de $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$, comme dans le composé homologue éthylé (2) le groupe propylammonium s'insère entre les feuillets $|HgCl_4|_n^{2n-}$ avec la possibilité de formation de liaisons hydrogène entre les groupes NH_3 et les atomes de chlore du feuillet. Ces composés présentent de nombreuses transitions de phase liées au mode d'intercalation des groupes ammoniums.

TABLEAU I
COORDONNÉES ATOMIQUES ET AGITATIONS THERMIQUES DANS $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$

Atomes	Sites	Occup.	x	y	z
Hg	4a	1.0	0.0	0.0	0.0
Cl(1)	8e	1.0	0.25	0.25	0.01582(7)
Cl(2)	8f	1.0	-0.0603(2)	0.0	0.10111(7)
N	8f	1.0	-0.0345(6)	0.5	0.0809(2)
C(1)	16g	0.5	0.013(1)	0.0454(2)	0.1391(5)
C(21)	16g	0.25	0.130(2)	0.551(3)	0.1728(9)
C(22)	16g	0.25	0.042(2)	0.584(3)	0.1768(6)
C(3)	8f	1.0	0.128(1)	0.5	0.2340(2)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg	0.0394(1)	0.0418(1)	0.0598(1)	0.0	0.0068(1)	0.0
Cl(1)	0.0504(6)	0.0465(6)	0.1031(9)	-0.0092(6)	0.0	0.0
Cl(2)	0.0576(7)	0.136(2)	0.0594(8)	0.0	0.0033(8)	0.0
N	0.067(3)	0.100(4)	0.052(3)	0.0	-0.001(2)	0.0
C(1)	0.23(1)	0.09(1)	0.065(4)	-0.001(7)	-0.042(5)	0.008(5)
C(21)	0.062(7)	0.11(2)	0.13(2)	0.005(9)	-0.019(9)	0.01(1)
C(22)	0.112(9)	0.17(2)	0.040(5)	0.072(9)	-0.002(6)	-0.017(8)
C(3)	0.147(5)	0.27(1)	0.066(2)	0.0	-0.054(2)	0.0

Note. Le facteur d'agitation thermique est donné par $\exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + k^2b^*U_{22} + l^2c^*U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation et détermination de la structure. La préparation du composé titre a été effectuée en dissolvant le chlorure de propylammonium $C_3H_7NH_3Cl$ dans le minimum d'alcool et le chlorure mercurique $HgCl_2$ dans le minimum d'acétone. Le mélange des deux solutions est laissé à évaporation lente à la température ambiante jusqu'à cristallisation. Les cristaux obtenus ont une forme de plaquettes carrées minces et transparentes dont les faces sont (110), $(\bar{1}\bar{1}0)$ et (001).

Les dimensions du cristal monodomaine sélectionné pour l'étude aux rayons-X sont $0,20 \times 0,35 \times 0,40$ mm. La maille cristalline de ce composé a été déterminée par les méthodes de Weissenberg et de précession, la densité mesurée par la méthode de flottation; les résultats sont indiqués dans le résumé. Les extinctions systematiques indi-

quent *Abma* (N° 64) et *Ac2a* (N° 41) comme groupe d'espace possible. Les paramètres réticulaires ont été affinés à l'aide de 25 réflexions mesurées sur une diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 ($\lambda(AgK\alpha) = 0.56083$ Å; monochromateur de graphite). En totalité 3441 réflexions ont été mesurées dans une hémisphère jusqu'à $2\theta = 50^\circ$ en utilisant le balayage ω .

Des raies équivalentes ont été moyennées et il en résultait 1396 observations dont 1188 avec une intensité supérieure à $0.5\sigma(I)$ ont été prises en compte pour l'affinement.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'absorption. Les trois réflexions de référence mesurées ne présentent pas de fluctuation. La consistance interne est $R(I) = 0.016$.

La structure a été déterminée par les techniques de Patterson et de Fourier. L'affinement des coordonnées des atomes de

TABLEAU II
LONGUEURS (EN Å) ET ANGLES DE LIAISONS (EN °)
DANS $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$

$4 \times Hg-Cl(1)$	2.813(1)	Cl(1)- Hg -Cl(1)	180.00
$4 \times Hg-Cl(2)$	2.426(1)		92.51(1)
N-C(1)	1.47(1)		87.49(1)
C(1)-C(21)	1.44(3)	Cl(1)- Hg -Cl(2)	90.66(4)
C(1)-C(22)	1.37(3)		89.34(4)
C(21)-C(3)	1.49(3)	Cl(2)- Hg -Cl(2)	180.00
C(22)-C(3)	1.64(2)	Hg-Cl(1)- Hg	164.80(6)
		N-C(1)-C(21)	124(1)
		N-C(1)-C(22)	118(1)
		C(1)-C(21)-C(3)	112(2)
		C(1)-C(22)-C(3)	108(2)

mercure, d'azote et de chlore en utilisant les facteurs d'agitation thermiques anisotropes conduit à un facteur de reliabilité $R(F) = 0.067$. Une série de Fourier différence montre que le cation propylammonium est désordonné par rapport à un plan de miroir et a permis de proposer un modèle considérant l'occupation des différents sites.

Les atomes étant positionnés, un affinement est effectué en faisant varier la position et les facteurs d'agitation thermiques anisotropes de tous les atomes (Tableau I). L'indice résiduel s'abaisse à $R = \frac{\sum |kF_o - |F_c||}{\sum kF_o} = 0.032$, $R_w = \frac{[\sum w(|kF_o - |F_c||)^2]}{\sum w k^2 F_o^2}^{1/2} = 0.027$. Une série de Fourier différence ne laisse apparaître que des pics résiduels d'intensité très faible, aucun atome d'hydrogène n'a pu être localisé.

Les calculs ont été effectués par le système des programmes SDP (Structure Determination Package, Enraf-Nonius).

2.2. Mesures physiques. Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés à l'aide d'un triple monochromateur DILOR RT 30 couplé à un laser à argon ionisé Spectra physics Modèle 164. Les puissances utilisées sont de l'ordre de 400 mW avec la raie verte à 514.5 nm. La résolution spectrale de l'appareil est de l'ordre du cm^{-1} . Les cristaux ont été étudiés dans un domaine de fréquence de 10 à 400 cm^{-1} et ont été préalablement orientés parallèlement aux axes cristallographiques.

L'étude de l'évolution thermique de la chaleur spécifique a été réalisée en utilisant un analyseur enthalpique différentiel D.S.C. du type Mettler TA 3000.

3. Résultats et discussions

La structure de $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$ peut être décrite comme l'empilement suivant l'axe c de feuilletts $[HgCl_4]_n^{2-}$ constituées d'octaèdres $HgCl_6$ partageant leurs sommets équatoriaux. Cette structure dérive directement de la structure type K_2NiF_4 .

La mercure est entouré par six atomes chlore se trouvant au sommets d'un octaèdre déformé. La distance $Hg-Cl_{ax} = 2.426(1)$ est plus courte que les quatre distances $Hg-Cl_{eq}$, égales à 2.813 Å. Contrairement à $(C_2H_5NH_3)_2HgCl_4$ (2) les quatre liaisons $Hg-Cl$ équatoriales sont équivalentes (Tableau II).

Le cation $C_3H_7NH_3^+$ présente un désordre d'occupation (Fig. 1). L'atome C(1) occupe deux positions équivalentes au-dessous et au dessus du miroir. Le facteur d'agitation thermique U_{11} indique un désordre supplémentaire dans la direction a.

Les quatre positions pour C(2) ont une occupation d'un quart chacune. L'atome C(3) est presque localisé sur le miroir. La grande valeur de U_{22} révèle cependant une légère déviation par rapport au miroir. Le schéma que nous proposons ressemble à celui proposé par Steadman et Willet (7) pour le composé $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$; un seul site pour l'atome d'azote, le premier atome de carbone occupant statistiquement deux

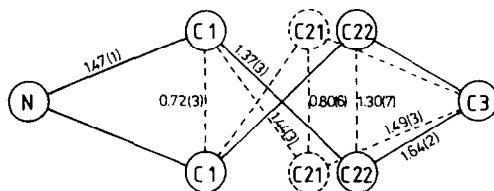


FIG. 1. Caractéristiques du cation propylammonium (distances en Å, angles en degrés).

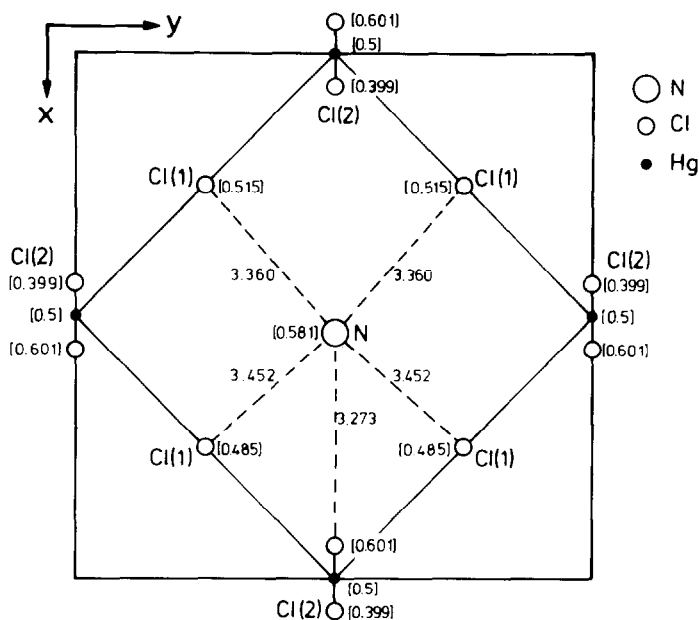


FIG. 2. Atomes proches du plan de cote $z = \frac{1}{2}$ dans $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$ montrant les liaisons hydrogènes possibles (les cotes sont notées entre []).

sites et le second quatre sites. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été localisés.

Les trois atomes d'hydrogène fixés à l'atome d'azote n'ont pas été localisés. Ces atomes doivent certainement occuper statistiquement plusieurs sites comme les atomes de carbone. Recherchant les atomes de chlore les plus proches d'un atome d'azote (Fig. 2), on dénombre cinq courtes distances N . . . Cl: 3.273; 3.360; 3.360; 3.452 et 3.452 Å. Par comparaison avec les résultats déjà trouvés dans $(C_2H_5NH_3)_2HgCl_4$ et $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$, il apparaît donc raisonnable de proposer que les trois atomes d'hydrogène fixés sur l'atome d'azote sont tous les trois engagés dans des liaisons hydrogène N-H . . . Cl. Comme la chaîne carbonée du groupement C_3H_7 occupe statistiquement quatre positions et comme on dénombre quatre courtes distances N . . . Cl égales deux à deux, en plus de la cinquième courte distance, ceci laisse penser que chacun des deux atomes d'hydrogène occupe deux positions avec

des distances N . . . Cl égales à 3.360 Å pour l'un et 3.452 Å pour l'autre, le troisième hydrogène restant relativement fixe à une distance plus faible 3.273 Å. Ces résultats sont proches de ceux rencontrés dans $(C_2H_5NH_3)_2HgCl_4$ (2) et de ceux de Chapuis *et al.* (8, 9) annoncés pour le composé $(CH_3NH_3)_2CdCl_4$ à 147 K où les distances N . . . Cl sont 3.262(5)–3.324(6) et 3.206 Å.

L'examen des spectres de diffusion Raman de $(C_3H_7NH_3)HgCl_4$ (Fig. 3) montre l'existence de deux raies très intenses à 240 et 85 cm^{-1} . La bande de haute fréquence peut être attribuée à la vibration ν_1 (A_g) qui correspond à une elongation des liaisons axiales Hg-Cl; sa fréquence varie peu sous l'influence du cation. Elle vaut 102 cm^{-1} dans le cas de $(C_2H_5NH_3)_2HgCl_4$ (3). Cette bande peut être donc décrite comme due principalement à un mode de vibration translatore des cations parallèlement à l'axe c , peu couplé avec le mode de l'édifice anionique. Une large bande à 150 cm^{-1} (α_{yy})

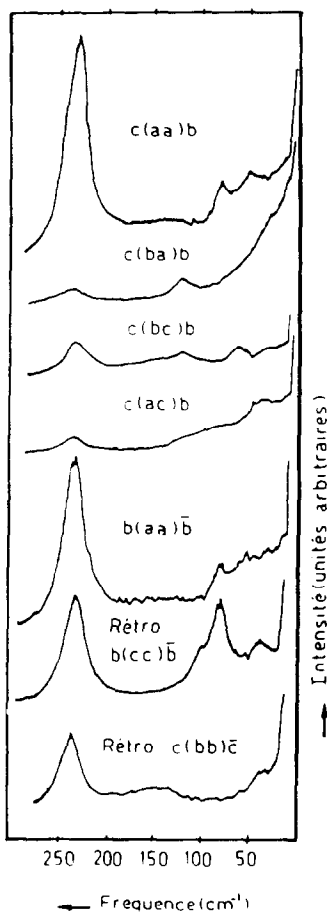


FIG. 3. Spectres Raman polarisés sur monocristal de $(C_3H_7NH_3)_2HgCl_4$.

peut être attribuée à la déformation Cl–Hg–Cl'. Les raies à 70 et 45 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux rotations des octaédres $HgCl_6$ et aux modes de vibration des cations. On note également la présence d'une aile de diffusion au pied de la raie Rayleigh sur le spectre α_{yy} , ce signal est complètement absent sur tous les autres spectres. Ce comportement est identique à ce qui a été signalé pour les phases *Abma* des composés du cadmium où l'aile de diffusion était également présente sur les spectres α_{xy} (10).

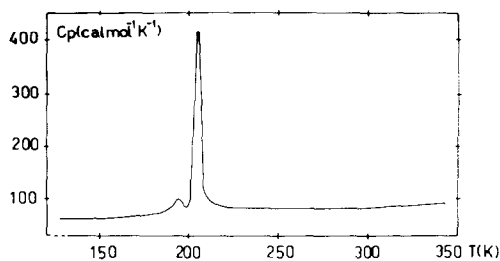


FIG. 4. Evolution thermique de la chaleur spécifique.

L'étude par microcalorimétrie et micro-A.T.D. a permis de mettre en évidence deux anomalies à 195 et 205 K , qui peuvent correspondre à des transitions de phases. Les enthalpies correspondantes sont respectivement 12.4 et 0.1 J/g . La Fig. 4 montre l'évolution thermique de la chaleur spécifique.

Remerciements

Le travail a été effectué grâce à une bourse du Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) de la République Fédérale d'Allemagne à un de nous (A.B.S.).

Références

1. A. DAUD, Thèse d'état, Dijon (1976).
2. A. BEN SALAH, A. DAUD, G. CONSTANT, J. JAUD, ET J. GALY, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39**, 63 (1983).
3. A. BEN SALAH, Thèse d'état, Tunis (1984).
4. J. WERWEL, *Philips Res. Rep.* **20**, 404 (1965).
5. J. A. OSBORN, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).
6. M. E. LINES ET A. M. GLASS, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials," Oxford, Univ. Press (Clarendon), London/New York (1977).
7. J. P. STEADMAN ET R. D. WILLET, *Inorg. Chem. Acta* **4**(3), 367 (1970).
8. G. CHAPUIS, R. KIND, ET H. AREND, *Phys. Status Solidi A* **31**, 449 (1975).
9. G. CHAPUIS, R. KIND, ET H. AREND, *Phys. Status Solidi A* **36**, 285 (1976).
10. R. MOKHLISSE, Thèse de spécialité, Bordeaux (1981).