

SYNTHÈSE, IDENTIFICATION ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU COMPLEXE DE MERCURE : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$

R. BEN HASSEN, A. BEN SALAH

Laboratoire de l'état solide,

École nationale d'ingénieurs de Sfax, BP.W. 3038 Sfax, Tunisie.

(Soumis en janvier 1993, accepté en avril 1994)

RESUME.

La synthèse du complexe de mercure $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ a été réalisée, comme dans le composé ferroélectrique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$, par substitution partielle du chlore par du brome. La formule chimique de ce composé a été confirmée par différentes méthodes physico-chimiques.

L'étude radiocristallographique à la température ambiante montre un caractère d'isotypie structurale avec la phase paraélectrique du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$. Un modèle de structure a été proposé pour ce nouveau complexe qui cristallise dans le système monoclinique (C2, $a = 14.213(9)\text{Å}$, $b = 8.057(9)\text{Å}$, $c = 9.841(6)\text{Å}$, $\beta = 90.77^\circ$, $Z = 6$). Des spectres Raman ont été enregistrés sur poudre pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgBr}_3$. Une attribution des différentes bandes observées a été proposée. Une étude comparative de ces différents spectres confirme la structure proposée.

ABSTRACT

A new mercury complex $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ was prepared with partial substitution of chlorine by bromine in the ferroelectric compound $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$. The complex has been characterized by different physico-chemical methods. X-ray studies of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ showed an isomorphous character with the paraelectric phase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$. A structure for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ is proposed. Raman spectra of polycrystalline samples of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgBr}_3$ have been recorded. Assignments of most the observed bands are proposed. A comparative study of the spectra confirms the proposed structure.

INTRODUCTION

Les composés de formule générale $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{HgX}_3$ (R : radical aliphatique, X : Cl, Br, I) présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés ferroélectriques (1,2,3). Nous nous intéressons plus particulièrement à la famille des composés du type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgX}_3$ (X : Cl, Br, I). La structure peut être décrite comme formée de chaînes $(\text{HgX}_3)_n^{n-}$ entre lesquelles se placent les cations méthylammoniums. L'origine de la ferroélectricité dans ce type de matériau est due au passage d'une structure à

une autre de polarité inverse et s'explique par le déplacement de chaque atome de mercure d'une position à la position symétrique par rapport au plan formé par les trois halogènes qui lui sont liés (4). La détermination de la structure du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ (5) montre l'existence d'un axe polaire réversible en raison du groupe spatial polaire $P3_2$. Une étude antérieure montre la présence d'une transition ferro-paraélectrique vers $T_c = 328 \text{ K}$ (2).

Le but de ce travail consiste à étudier l'effet de la substitution du chlore par un autre halogène, tel que le brome, sur les propriétés physiques, ainsi que la coordination du mercure dans ce métaux. Nous décrivons la méthode de préparation du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$, ses caractéristiques cristallographiques et spectroscopiques. La détermination d'un modèle de structure de ce composé a été réalisée à partir d'une étude comparative avec les deux composés trichlorés et tribromés dont les structures sont déjà connues (5, 6, 7).

PREPARATION CHIMIQUE

La préparation du dibromo-monochloromercurate (II) de méthylammonium a été réalisée par mélange dans des proportions stœchiométriques du chlorure de méthylammonium et de bromure mercurique dans le méthanol selon la réaction suivante :



L'évaporation lente, à la température ambiante de la solution limpide obtenue donne naissance à des monocristaux incolores, transparents, sous forme de plaquettes de dimensions $0,5 \times 0,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$.

L'analyse chimique du mercure a été effectuée par absorptiométrie avec la dithizone. Les halogènes ont été séparés par échangeurs d'ions puis dosés lors d'un titrage potentiométrique par argentimétrie. La teneur en azote a été déterminée par la méthode de KJELDAHL (8). Les résultats obtenus confirment la formule chimique proposée et sont récapitulés dans le tableau I.

	N%	Hg%	Cl%	Br%
obs.	3,05	47,39	7,73	38,41
calc.	3,27	46,87	8,29	37,34

Tableau I. résultats de l'analyse chimique

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les diagrammes de precession réalisés avec la radiation K_α du Mo, complétés par des diagrammes de Bragg et de Weissenberg (K_α du Cu) à la température ambiante, montrent que le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ cristallise dans le système monoclinique.

h k l	d _{obs}	d _{calc}	I _{obs}
001	9.8415	9.8408	3
201	5.7242	5.7247	100
11 $\bar{1}$	5.7232	5.7273	100
11 $\bar{2}$	4.0425	4.0399	16
020	4.0280	4.0290	16
202	4.0172	4.0201	17
112	4.0101	4.0147	17
31 $\bar{1}$	3.7939	3.7876	4
311	3.7560	3.7566	3
400	3.5507	3.5531	4
40 $\bar{1}$	3.3534	3.3564	3
40 $\bar{2}$	2.8952	2.8992	4
222	2.8644	2.8637	51
31 $\bar{3}$	2.5730	2.5721	19
131	2.5475	2.5476	14
02 $\bar{3}$	2.5433	2.5438	15
132	2.3235	2.3234	5
33 $\bar{1}$	2.2763	2.2768	6
404	2.0095	2.0100	6
041	1.9731	1.9736	3
041	1.9141	1.9116	9
531	1.9034	1.9033	9
20 $\bar{5}$			

Tableau II. Attributions des raies du diagramme de poudre de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$

La détermination des paramètres cristallins, après affinement par moindres carrés à partir des diagrammes de poudre, a donné les résultats suivants :

$$a = 14,213(9)\text{Å}, \quad b = 8,057(9)\text{Å}, \quad c = 9,841(6)\text{Å}, \quad \beta = 90,77(1)^\circ.$$

Le diagramme indexé est reporté dans le tableau II.

Les réflexions observées obéissent aux conditions d'existence :

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

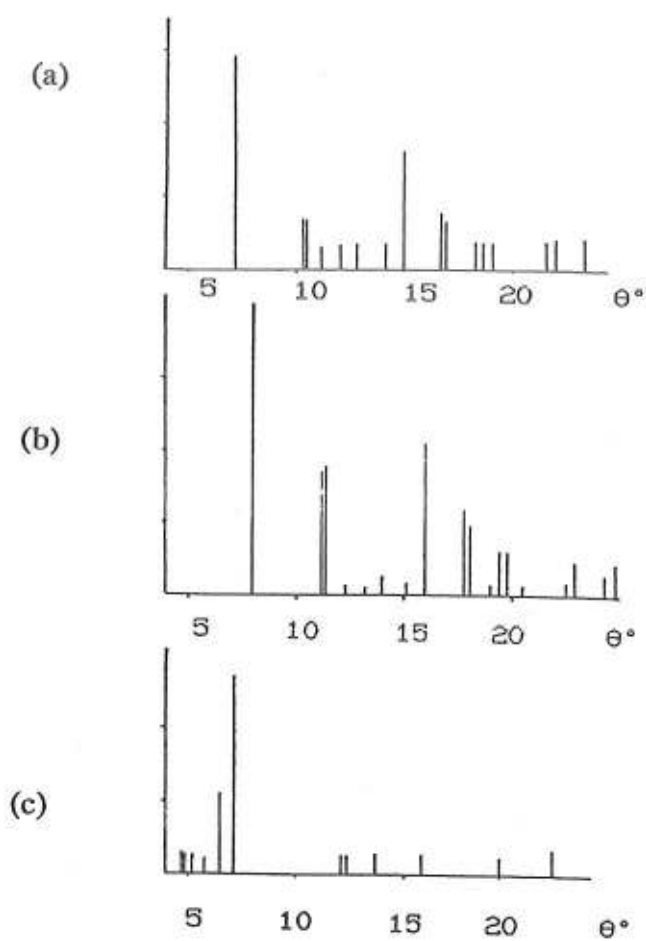


Figure 1a,b,c : spectres de poudre des composés (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$,
(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ (phase paraélectrique) et (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgBr}_3$

Elles conduisent aux groupes spatiaux C2, Cm ou C2/m. Il est hautement probable que par isotypie le groupe soit C2. La mesure de densité est effectuée par pycnométrie, le solvant étant le tétrachlorure de carbone. La densité moyenne mesurée $D_m = 3,78 \text{ g/cm}^3$ est en accord avec celle calculée $D_x = 3,70 \text{ g/cm}^3$ lorsque la maille élémentaire renferme six unités formulaires.

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (Å)	V(Å)	Z	D_{calc}	G.S.S	Réf
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgBr}_3$	7.986(2)	15.544(4)	6.384(1)		792.5(5)	4	3.95(6)	Cmcm	(7)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$	14.213(9)	8.057(9)	9.841(6)	90.77(1)	1127.09(8)	6	3.78(5)	C2	ce travail
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ para T = 75°C	13.816(2)	7.880(1)	9.734(3)	90.49(5)	1059.70	6	3.81	C2	(6)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ Ferro	7.817(3)	7.817(3)	9.826(3)	$\gamma = 120$	520.0(3)	3	3.24(3)	P3 ₂	(5)

Tableau III : Paramètres cristallins

En se reportant au tableau III, on constate que le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ présente une grande similitude avec le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ dans sa phase paraélectrique (6).

En effet, les spectres de diffraction des rayons x enregistrés pour ces deux composés présentent une même allure avec un faible décalage des raies. Les diagrammes de poudre des composés $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ (phase paraélectrique) et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgBr}_3$ ont été réalisés à l'aide d'un goniomètre de poudre PW 1390 pour la radiation K_α du cuivre muni d'un système de chauffage réalisé dans notre laboratoire et sont représentés sur les figures 1a, b, c.

HYPOTHESES DE STRUCTURE

Le dibromo-monochloromercurate (II) de méthylammonium cristallise dans le groupe C2 avec $Z = 6$ à la température ambiante. La structure proposée pour ce composé comporte des chaînes constituées d'une alternance d'octaédres et de tétraédres non réguliers. Les atomes de mercure présentent deux types de coordination (figure IIb). D'une part, l'atome de mercure Hg(1) présente une coordination octaédrique formée de quatre atomes de brome et de deux atomes de chlore. d'autre part l'atome de mercure Hg(2) contribue à la formation de deux liaisons Hg-Cl et de deux liaisons Hg-Br.

Les cations méthylammoniums se placent entre les chaînes $(\text{HgClBr}_2)_n^{2-}$. Ils sont repartis dans des sites C₁ et C₅ de la maille.

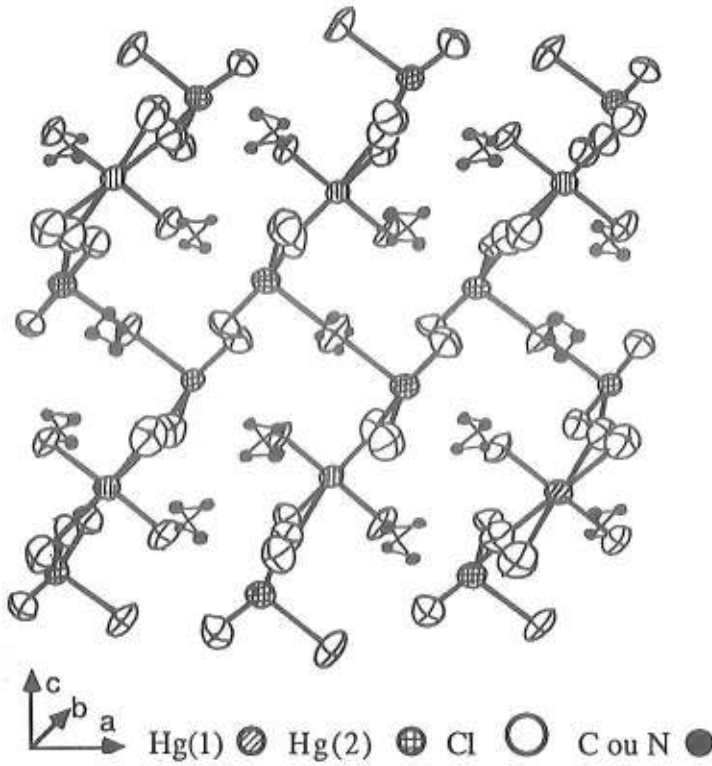


Figure IIa. Structure de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ à $T = 75^\circ\text{C}$ (paraélectrique)(6)

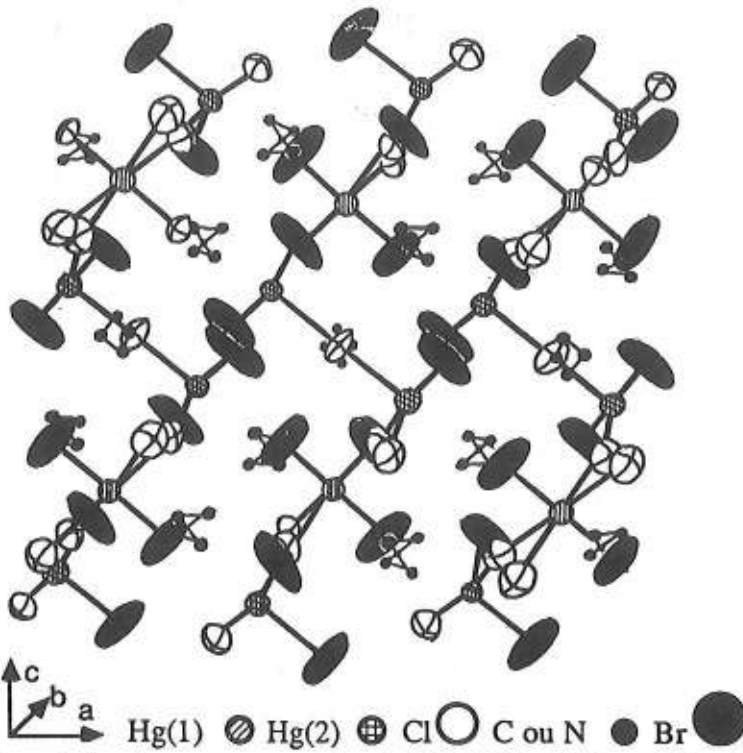


Figure IIb. Structure proposée de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ à l'ambiante.

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur poudre à la température ambiante entre 20 et 400 cm^{-1} 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.

Les résultats trouvés en radiocristallographie pour le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ montrent une isotypie avec le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ dans sa phase paraélectrique. Par conséquent nous nous sommes proposés de vérifier cette analogie structurale par les méthodes de spectroscopie vibrationnelle.

Cette étude est restreinte à l'intervalle spectral (20 - 400 cm^{-1}) qui contient les modes de vibration du réseau et les modes internes de valence ν (Hg - X). Ces derniers donnent les bandes les plus intenses et peuvent nous renseigner sur les différentes coordinations du mercure. Notons que ce domaine spectral est caractérisé par un grand nombre de bandes assez larges. Nous ne prétendons pas donc, de donner une attribution détaillée et nous nous contentons d'identifier les modes de valence ν (Hg - X).

En effet, en comparant les spectres de ce composé avec ceux de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgBr}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$, il est facile de constater que les bandes au dessous de 50 cm^{-1} sont déplacées en passant d'un composé à un autre et nous pouvons à priori les attribuer aux mouvements des chaînes $(\text{HgClBr}_2)_n^{n-}$. Quant aux bandes associées aux mouvements du cation, elles ne sont pas déplacées par effet de substitution. Il est facile de les attribuer en détails par analogie avec les spectres de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ (9,10). Les pics qui apparaissent vers 20 cm^{-1} et 32,2 cm^{-1} sont attribués respectivement aux mouvements de translation et de rotation de la chaîne $(\text{HgClBr}_2)_n^{n-}$.

L'épaule qui apparaît vers 172 cm^{-1} peut être attribué aux mouvements de rotation de CH_3NH_3^+ . Le pic vers 79 cm^{-1} est dû aux mouvements de translation du cation CH_3NH_3^+ .

La bande Raman observée vers 278 cm^{-1} dans le spectre du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ peut être attribuée par comparaison avec celle qui apparaît vers 294 cm^{-1} dans le spectre du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$ à $\nu(\text{Hg} - \text{Cl})_{\text{ponté}}$. Un calcul de la racine carrée des rapports des masses réduites et des rapports des fréquences confirme bien notre attribution de $\nu(\text{Hg} - \text{Br})_{\text{libre}}$ et $\nu(\text{Hg} - \text{Cl})_{\text{ponté}}$ respectivement vers 200 cm^{-1} et 278 cm^{-1} :

$$\frac{\nu(\text{Hg} - \text{Cl})}{\nu(\text{Hg} - \text{Br})} = 1,389$$

$$\sqrt{\frac{\mu \text{ HgBr}}{\mu \text{ Hg} - \text{Cl}}} = 1,377 \text{ avec } \mu \text{ HgX} = m_{\text{Hg}} \cdot m_{\text{X}} / (m_{\text{Hg}} + m_{\text{X}})$$

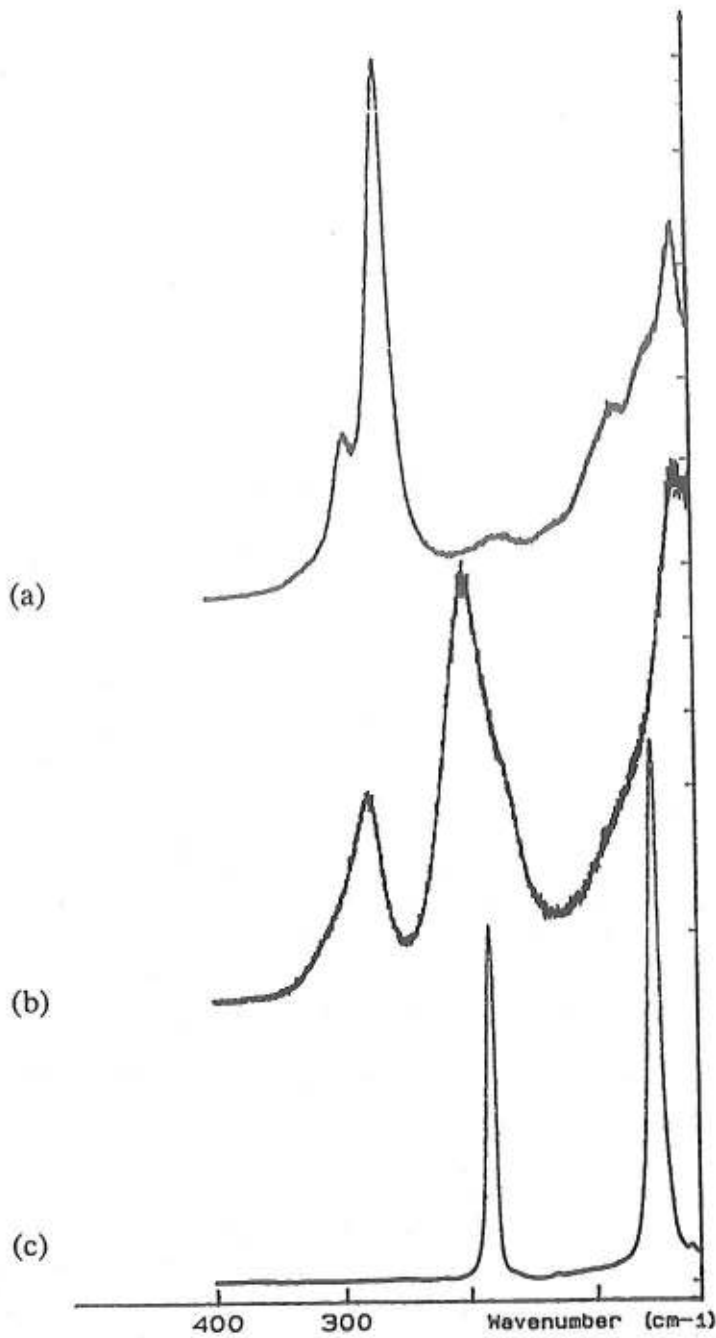


Figure III . Spectres Raman sur poudre (de 20 à 400 cm⁻¹) des composés :

(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$

(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$

(c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgBr}_3$

Les bandes correspondantes $\nu_a(\text{Hg} - \text{X}_2)$, $\delta_s(\text{Hg} - \text{X}_2)$ et $\delta_a(\text{Hg} - \text{X}_2)$ n'apparaissent pas sur les spectres du fait que leurs intensités relatives sont trop faibles par rapport à l'intensité de la bande de vibration $\nu_s(\text{Hg} - \text{X}_2)$. Dans le tableau V nous avons regroupé les différents modes observés.

Le spectre Raman obtenu à la température ambiante du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ montre l'existence de bandes larges centrées respectivement à 32 cm^{-1} , 200 cm^{-1} et 278 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux différents modes internes et externes de la chaîne $(\text{HgClBr}_2)_n^{n-}$. Cet élargissement confirme bien l'existence de familles d'anions cristallographiquement inéquivalents.

Fréquences en cm^{-1}		Tentative d'attribution
20	T.F.	Translation de la chaîne $(\text{HgClBr}_2)_n^{n-}$
32,2	T.F.	Rotation de la chaîne $(\text{HgClBr}_2)_n^{n-}$
78,1	F.	Translation CH_3NH_3^+
172	m.	Rotation CH_3NH_3^+
200	T.F.	$\nu(\text{HgBr})$ libre
277,8	F.	$\nu(\text{HgCl})$ ponté

Tableau V. Attributions des spectres Raman du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$

CONCLUSION

Les résultats trouvés en radiocristallographie pour le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgClBr}_2$ montrent un caractère d'isotypie structurale avec les composés unidimensionnels du type RHgCl_3 . L'étude vibrationnelle confirme bien le modèle de structure proposé qui est similaire à la structure de la phase paraélectrique du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HgCl}_3$. Par ailleurs, il paraît que la substitution partielle du chlore par du brome aurait pour effet d'abaisser la température de transition ferro-paraélectrique de ce composé.

REFERENCES

- (1) J. RAVEZ et F. MICHERON, *l'Actualité Chimique*, t.1. 1979, p 9.
- (2) A. BEN SALAH, A.DAOU, J.L.MIANE, J.RAVAZ, *Revue de Chim. Min.* t. 21, 1984, p 34.
- (3) A. BEN SLAH, A. DAOU, J.L. MIANE, J. RAVEZ, P. HAGENMULLER, *Revue de Chim. Min.* t. 21 1984, p 795.
- (4) J.G. WHITE, *Acta Cryst.* , t. 16, 1963, p. 397.
- (5) A. BEN SALAH, J.W. BATS, R. KALLUS, H. FUESS et A. DAOU, *Z. anorg. all.Chem*, t. 493, 1982, p 179.
- (6) H. FUESS, M. KOERFER, H. AREND, R. KIND. *Solid State Commun.* 1985, 56 (1) , p 137.
- (7) M. KOERFER, H. FUESS, J.W. BATS und G. KLEBE. *Z. Anorg.Allg.Chem.* , 525, (1985), p. 23.
- (8) G. CHARLOT. *Chimie analytique quantitative*. II MASSON et Cie, Paris, 1975.
- (9) S. FUESS, G. BERGSTROM, N. MEINANDER and F. STENMAN, *Comment. Phys. Math. Soc. Sci. Fenn.* , 48, (1978) p 115.
- (10) M. MYLRAJAN and T.K.K. SRINIVASAN. *Journal of Raman Spectroscopy* Vol 16, 1985. p 412