Acta Cryst. (1972). B28, 2104

Structure Cristalline du Solvate du Bromure Mercurique avec l'Acetonitrile: 3HgBr₂.CH₃CN

PAR H. LELIGNY, M. FREY ET J.C. MONIER

Groupe de Cristallographie et de Chimie du Solide, Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Faculté des Sciences, 14-Caen, France

(Reçu le 28 janvier 1972)

The crystal structure of a solvate of mercuric bromide with methyl cyanide, $3HgBr_2$. CH_3CN , was determined from very careful measurements of the 735 integrated intensities of the *hkl* (l=0 to 6) levels, registered with a Weissenberg camera and a Rimsky retigraph. The computation of the transmission factors was made by taking the shape and size of the crystals into account. The final *R* index was 0.068. The geometries of the HgBr₂ and CH₃CN molecules correspond to those which have been found in previous works. The cohesion of the crystal structure arises from a combination of Hg...Br and Hg...N contacts whose lengths are less than the van der Waals distances. A Br...Br contact with a much shorter length than the corresponding Van der Waals distance has been noticed. The mercury atoms are surrounded either by six bromide atoms or by six bromide atoms and an additional nitrogen atom.

Introduction

Les études concernant les composés d'addition de sels mercuriques ont été entreprises dans différents buts: (a) l'interprétation de certains phénomènes de croissance, par la mise en évidence de relations structurales pouvant exister entre les solvates cristallisés et les sels purs; (b) la comparaison de la trame des molécules minérales dans les structures des composés purs et dans celles de leurs solvates, suivant le nombre de molécules organiques de ces dernières; (c) la coordination du mercure.

Parmi tous les composés d'addition étudiés au laboratoire, celui correspondant aux cristaux de bromure mercurique acétonitrile s'est avéré être le moins solvaté. Nous avons donc effectué la détermination de sa structure cristalline, pour savoir si elle présentait une trame de molécules $HgBr_2$ possèdant des analogies plus étroites avec l'arrangement des molécules du bromure pur que celles constatées principalement entre les composés $HgBr_2 \cdot C_4H_8O$ et $HgBr_2$ (Frey, Leligny & Ledesert, 1971). De plus, ce travail nous permettait d'obtenir de nouvelles informations à la fois sur la géométrie des molécules $HgBr_2$ et les liaisons mercurebrome assez peu étudiées, comme sur la coordinance des atomes de mercure.

Partie expérimentale

Les cristaux du solvate bromure mercurique acétonitrile ont été obtenus en évaporant, à la température ambiante, une solution saturée de bromure mercurique dans l'acétonitrile. Ces cristaux sont instables en dehors de leur solution ou de l'atmosphère de la vapeur saturante de celle-ci. Leur faciès est compatible avec le groupe de symétrie monoclinique 2/m (Fig. 1). Les formes les plus développées sont {110} {111} {T11}, puis {100} et {021}. Les formes {010} et {310} sont relativement peu importantes. Les cristaux sont toujours allongés suivant [001].

La formule chimique a été établie en mesurant les pertes de masses subies par dix cristaux, après chauffage à l'étuve pendant plusieurs jours. Les paramètres de la maille que nous avons choisie, ont été mesurés sur des clichés de précession, réalisés avec une chambre étalonnée. La densité a été mesurée au picnomètre en utilisant l'o-xylène. Tous ces résultats figurent dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallochimiques

Formule chimique: $3HgBr_2.CH_3CN$ [HgBr₂, 0,33(±0,02)CH₃CN] Paramètres de la maille: [λ (Mo K α)=0,7107 Å]

 $a = 18,685 \pm 0,015 \text{ Å}$ $b = 11,228 \pm 0,011$ $c = 6,875 \pm 0,010$ $\beta = 92,5 \pm 0,2^{\circ}$ $V = 1440 \text{ Å}^{3}$ $d_{mes} = 5,48 \pm 0,3 (20^{\circ}\text{C})$ $d_{ca1} = 5,15$ $Z = 4 (3\text{HgBr}_2.\text{CH}_3\text{CN})$ G.S. C2/cExtinctions: h + k = 2n + 1 (hkl) l = 2n + 1 (hol)

Enregistrement des intensités

Les facteurs de diffusion atomique des atomes de carbone et d'azote des molécules d'acétonitrile sont très faibles, vis-à-vis de ceux des atomes de mercure et de brome. La contribution des atomes légers aux intensités diffractées, par rapport à celle des atomes lourds, risquait d'être peu importante dans le cas de 3HgBr₂. CH₃CN. La localisation de la molécule organique est, de ce fait, délicate, car les perturbations, introduites par les erreurs commises sur l'estimation des facteurs de structure, jouent un rôle fondamental. Nous nous sommes appliqués à limiter ces erreurs au maximum:

(1) Nous avons réduit l'effet de l'absorption, qui est très élevée (μ_i Cu K α =880 cm⁻¹), en utilisant des cristaux en aiguilles de faible section, de l'ordre de 0,025 mm, obtenues par croissance rapide.

(2) Les calculs de l'absorption ont été réalisés en tenant compte du faciès des échantillons, dont les dimensions furent mesurées avec précision au microscope.

(3) Nous avons vérifié que l'altération des cristaux sous l'action des rayons X n'entraînait pas, pendant des temps d'exposition assez longs, et pour une strate donnée, de modifications sensibles des intensités relatives. Deux échantillons ont été employés pour enregistrer l'ensemble du spectre diffracté (Fig. 2).

(4) Toutes les réflexions hkl et $h\bar{k}l$ équivalentes ont été enregistrées et leurs intensités mesurées.

Ces réflexions furent recueillies à l'aide d'une chambre de Weissenberg (hk0 à hk2; en équi-inclinaison, avec intégration et films superposés) et à l'aide d'un rétigraphe Rimsky-Nonius (hk3 à hk6; en équiinclinaison, avec intégration et en effectuant des expositions de temps variables sur plusieurs films).

Toutes les intensités correspondant aux réflexions d'une même strate $(I_{hkl} \text{ et } I_{h\bar{k}l})$ furent mesurées avec un microphotomètre sur les différents films et mises à une échelle commune. Nous avons pris, comme valeur de chaque réflexion indépendante, la moyenne arithmétique des intensités des réflexions équivalentes. La valeur du rapport $(I_{hkl}-I_{h\bar{k}l})/I_{moyenne}$ est inférieure à 5%.

Les intensités obtenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; nous avons ensuite réalisé, suivant le programme GNABS (General absorption system), le calcul du facteur de transmission pour chaque réflexion. Ce programme, établi par J. Fischer, tient compte du faciès des cristaux en appliquant la méthode proposée par Burnham (1966). Sur les 1200 réflexions environ que l'on pouvait enregistrer, 744 seulement avaient une intensité suffisante pour être mesurées. Nous avons, en effet, écarté celles qui, tout en étant observables sur les films (environ 300), ne pouvaient être microphotométrées avec une bonne précision.

Determination de la structure

Un calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle a mis en évidence deux lignes et deux plans de Harker. Nous avons donc retenu, pour les atomes lourds, l'hypothèse du groupe centrosymétrique C2/c. Les positions des atomes de mercure de la maille ont été déterminées à partir de celles des pics de Harker. Un calcul de l'indice de confiance, $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, a donné la valeur R = 0,56 avec B_{Hg} pris égal à 1. Les atomes de brome ont été ensuite localisés à partir de la série de Fourier et de la série différence tridimensionnelles en attribuant aux amplitudes les signes donnés par les atomes de mercure; la valeur de l'indice de confiance s'est abaissée à R=0,28 avec B_{Hg} et B_{Br} pris égaux à l.

Les facteurs de diffusion atomique ont été calculés suivant le formalisme de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifié par Forsyth & Wells (1959). Les constantes sont celles qui ont été indiquées par Moore (1963) pour Hg^{2+} , Br^- , C(valence), N et C. On a tenu compte de la dispersion anomale des atomes de mercure et de brome (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Dans les calculs de moindres carrés on a attribué une pondération à chaque observation: w=0 pour $|F_o| > 700$, w=0.25 pour $|F_o| < 5$, w=1 pour $10 < |F_o| <$ 400 avec interpolation linéaire entre ces valeurs.

Localisation de la molécule d'acétonitrile et affinements

A partir de la série différence tridimensionnelle, réalisée avec les positions des atomes de mercure et de brome, nous n'avons pu localiser qu'un seul pic susceptible de correspondre à l'un des atomes de la molécule organique, en fonction de considérations d'encombrement moléculaire. A ce stade, nous avons donc affiné les coordonnées et les facteurs de température des atomes de brome et de mercure par série différence (Lipson & Cochran, 1953) l'indice de confiance a pris la valeur R=0,137. Un examen de la série différence tridimensionnelle, calculée à partir des paramètres ainsi affinés, n'a toujours pas permis de localiser la molécule organique, mais a révélé une agitation thermique anisotrope des atomes lourds. Nous avons donc ensuite affiné (3 cycles) les positions des atomes lourds et les facteurs d'agitation thermique anisotrope de ces atomes par une méthode de moindres carrés (Prewitt, 1962); l'indice de confiance a pris la valeur R = 0,106. A l'issue de ce calcul, nous avons constaté, que si les paramètres des atomes lourds étaient désormais connus avec précision on ne pouvait toujours pas repérer la molécule d'acétonitrile sur les séries de Fourier ou de Fourier différence tridimensionnelles. Un examen comparatif des F_o et F_c nous a montré alors que 9 réflexions de grandes intensités et correspondant à de faibles valeurs de sin θ/λ étaient affectées par une extinction très importante. On a pu, approximativement, rendre compte de ce phénomène en appliquant la formule de Jeffery & Rose (1968) déduite de la relation indiquée par Zachariasen (1963) pour l'extinction secondaire. En écartant ces réflexions des calculs, on obtient la réduction de la valeur de l'indice de confiance à R=0,084; nous avons alors déterminé, sans ambiguité, les positions des atomes de carbone et d'azote des molécules organiques, avec la série de Fourier différence tridimensionnelle. Les molécules d'acétonitrile sont situées sur les axes binaires du groupe C2/c et sont liées aux atomes de mercure par leurs atomes d'azote. Elles sont situées dans quatre cavités, laissées vacantes dans chaque maille par les douze molécules HgBr₂. La formule chimique se trouve donc ainsi confirmée, de même que le groupe spatial C2/c.

Dans les derniers cycles d'affinements, nous avons fait varier les paramètres des atomes lourds seuls (3 cycles) et les paramètres de l'ensemble des atomes (3 cycles) avec les facteurs de température isotropes pour les autres atomes: l'indice de confiance est devenu R = 0.068 et $R' = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2\}^{1/2} = 0.089$. Au cours des derniers cycles, les variations calculées des paramètres étaient toutes inférieures à $0,10\sigma$ ($0,2\sigma$ pour certains β anisotropes). Dans les Tableaux 2 et 3 figurent les résultats obtenus; les écarts types en Å ont été calculés à partir des formules des moindres carrés. Les écarts types relatifs aux positions des atomes légers sont élevés; ceci est essentiellement dû aux faibles valeurs des facteurs de diffusion des atomes légers, comparés à ceux des atomes de mercure et de brome, et dans une moindre mesure au nombre, relativement peu important de réflexions utilisées pour les calculs (Cruickshank, 1960). Il convient aussi de tenir compte du fait que nous avons éliminé 9 réflexions intenses affectées par l'extinction secondaire, ce qui a diminué, de façon notable, la hauteur des pics de densité électronique des atomes légers qui est relativement faible (\simeq 3e). Dans le Tableau 4 figurent les facteurs de structure calculés et observés.

Tableau 2. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et écarts types
en Å ($\times 10^3$) des atomes. Facteurs d'agitation
thermiques isotropes des atomes de carbone et d'azote

	x	σ_x	у	σ_y	Z	σ_z	B(Å ²)
Hg(11)	2222	2	1513	2	2429	2	
Hg(21)	0		1282	3	2500		
Br(11)	1508	6	2033	6	5165	5	
Br(11')	2950	6	0870	6	-0191	5	
Br(21)	0765	6	1195	4	-0261	4	
N(21)	0		3750	70	2500		5,75
C(21)	0		4708	81	2500		4,80
CH ₃ (21)	0		6080	76	2500		7,80

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes $(\times 10^4)$ des atomes de mercure et de brome

$f = f_o \exp \left[- (h^2 \beta^{11} + k^2 \beta^{22} + l^2 \beta^{33} + 2hk\beta^{12} + 2hl\beta^{13} + 2kl\beta^{23}) \right]$								
	β ¹¹	β^{22}	β ³³	β ¹²	β ¹³	β ²³		
Hg(11)	26 (1)	78 (2)	180 (4)	- 6(1)	17 (1)	-16 (2)		
Hg(21)	22 (1)	65 (2)	184 (5)	0	15 (2)	0		
Br(11)	22 (2)	88 (5)	196 (9)	-11(2)	9 (3)	-20(5)		
Br(11)	30 (2)	65 (4)	206 (10)	-4(2)	18 (3)	-16(5)		
Br(21)	24 (1)	51 (4)	196 (9)	-5(2)	3 (3)	-5 (4)		

Description et discussion de la structure

Sur la Fig. 3, nous avons représenté une projection de la structure de 3HgBr₂. CH₃CN parallèlement à [001].

Liaisons intramoléculaires

Molécules HgBr₂

Du point de vue des symétries du groupe spatial, il existe dans cette structure deux types de molécules HgBr₂ auxquelles nous avons attribué la notation de leurs atomes de mercure. Les atomes de mercure des molécules (1n) se trouvent en position générale, ceux des molécules (2m) sur les axes binaires. Dans le Tableau 5 nous avons indiqué les caractéristiques des molécules HgBr₂ ainsi que leurs géométries obtenues pour le composé $3HgBr_2$. CH₃CN et lors de travaux

Tableau 4. Facteurs de structure calculés et observés

	0 1100 1150						L FC F0		L FC FO
10 0	0 2441 2430	12	1 1000 1320	10	2 1101 1298	::	3 24A2 2847	-3 11	4 -1021 862
16 0	0 -1421 1175		1 -1929 2055	12 -	2 -575 75A -		3 -919 959	5 1	5 -4104 3480
22 3	0 557 RAR	11 2	->17A 2245	-2 -	-7-7 1005	5	3 -2562 2899		5 -13-1 1369
	0 1740 2005	17 4	1 1102 1119		2 1902 2150	\$ \$	3 -2886 3020		5 -1599 1656
ii i	0 016 044		1 1917 2154	-1	2 1440 1424	6	3 -2769 2443	-7 1	5 -44+1 4083
	0 -2-10 2712		1 1445 1991	12.2		13	1 -1642 2079	-11 I	5 -1292 1262
A 2	0 -459 RAG		1 4114 4302	- 2 - 2	2 2013 2144 -	\$ 3	1 - 1254 3540	22	5 900 941
10 2	0 1478 1474		1.127 1443		> 460 Kar	2 2	1 -1321 1324	: ;	5 -4091 3875 5 -553 672
10.2	0 1135 1100	2 2	1 1715 3451	-1 5	> 5103 2030 -1	12	1 1467 1968 1 -2597 2736		5 -1106 1141
- j j	0 1474 2042	, ; ; ;	1 -453 AAA		> 1005 1551	22	1 -1277 3774	::;	5 -199- 2140
	0 1414 2051		1 910 9147	-0 5	2 2270 2445 1	5	1 -10-4 1010	-10 2	5 -1383 1502 5 -704 76A
	0 1519 1751	-2 .	1 -2552 2751	-15.5	2 10-1 1107 1	2 .	3 -1535 1505	21	5 -2191 2164
14 1	0 -104 1014		1 314 3446	2.2	2 2073 1100	: :	1 -1154 1117	7 1	5 -679 732
::	0 -2115 1464	-10	1 1411 1744	12.2	2 -15-2 1-151-	::	1 -2145 2145	-1	5 783 860
12 5	0 -1219 1144	-12 4	1 1896 2114	12 .	> 1407 1474	; ;	1 423 944	-9 1	5 -21+3 2244
	0 -1174 1219	;;	1 2217 2190 1 2016 2009		> 456 337 0 > -500 000 11	;;	3 -1367 1157	•	5 1030 1578
22	0 -449 400	;;	1 1017 2000		2 1170 1111 -:	: ;	1 -2101 2757	1 1	5 929 1031
12	0 -1042 1110	15 7	1 -1044 944		2 1140 1260 -	; ;	1 -1174 1313	10 4	5 1215 1084
	0 1414 1747 0 -1970 2082	-1 7	1 -1123 1321	-12 2	2 -1411 1774 -11	: ;	1 -1002 954	-	5 206+ 207A
17 5	0 -1+5+ 1580	-7 7	1 1444 1518	-1	2 -1		1 1-56 1490		5 120- 1247
14 5	0 1514 1914	-11 7	1 1404 1610	-14 .	2 -1118 1552 -1		1 21AN 21AN		5 1201 1244
11	0 -1481 1482 0 1433 1944	10 4	1 -1040 -1091	27	AUNT 140 4	9	1 1104 1374	55	5 2332 2347
<u>,</u> 2, 2,	0 -414 70>	12 H	1 944 911	;;	2 -964 417 4		1130 1024	- <u>1</u> _ 2	5 -975 ANA
12 2	0 -1013 1113		1 - 1645 3674	11 1	2 -1865 1896 -		1 1235 1285		5 244.3 2507
14 4	0 1321 1347 0 -474 845	-14 8	1 -1412 1471	15 7	2 -147 416 -		1 -923 916		5 1538 1598
\$ 7	0 1070 2144	-17 8	1 -1417 1574	-1 1	2 -1104 1229 -11		1 -12-0 1138		5 1484 1327
4,	0 -3395 3345		1 -1610 1688 1 -1685 1576	-7 7	2 -440 970 -	10	1 1799 1463		5 1477 1485
13 7	0 1367 1511	11 0	1 -2642 2626 1 1822 1886	-11 /	2 1457 1420 2	Ś	+ -1445 1468	-4 6	5 1372 1434
10 7	0 755 912	17 9	1 -1551 1514	-15 7	2 415 715 7	ŏ	4 440 704 4 1058 1164	-12 1	5 896 945
0 A 2 A	0 2104 2143	-1 0	1 -1241 1421	-10 7	2 -614 740 1	ě	• 33+7 3074		5 692 707
	0 1459 1940		1 -1742 1529	2 4	2 417 743 -	š	A 2216 2257		5 -1913 1829
10	0 781 1078	-11 8	1 -1096 1375	A 9	2 -2093 2079 -10	ěě	+ 2158 2097 + 1675 1350	-	5 1963 1831
12 4	0 1450 1443	-17 9	1 -462 645	10	> -748 788	i i	* ZAZA 3357		5 974 1013
12 2	0 479 575	2 10	1 -1140 1474	1. 1	2 -101 +96	i	4 1413 1534		6 -360 391
1 9	0 1195 1347	6 10 - 10	1 -1446 1517	-	2 -2384 2307 -	i i	4 952 1342	10 0	A -1734 1652
5 0	0 -1344 1343	-10 10	1 -1715 1615	-14 2	2 -820 629 -0	ii	1 2011 2532	-	6 -4702 4141
11 0	0 -1042 1071	-12 10	1 -1718 1568	1 0	2 1003 959 C	į,	A -1392 1565		6 -1855 1914
15 0	0 140 740 0 783 786	511		1	2 -1497 14 16	3	4 -935 987	21	6 559 527
2 10	0 484 454 0 -1778 1774	111	1 1156 1022	11 2	2 447 554 -1	į	-1112 1139	11	6 565 505
6 10 8 10	0 414 923 0 -ARG 451	-5 11	1 1210 1211		2 -697 772 -14		4 -944 968	-11	6 -778 956
\$ 11	0 -1201 1227	-11 11	1 -1210 1470	-11 \$	2 -942 GIA	į	4 1093 1095	-	6 641 54R
2 11	0 73A 744 0 -120A 1283	-212	1 -802 842 1 -757 1075	-15 9	2 -45A 6RA 1		* 1301 1387		6 701 834
1012	0 -767 414	-113	1 1121 1571	2 10	2 -1758 1696 11	3	4 -2091 1949	19 3	6 639 593
2 12	0 -1744 1414 0 109 591	-1 13	1 755 747 1 849 874	-7 10	2 -1626 1581 -1		A 483 758		6 1108 1243
313	0 -737 444	: 3	2 -5945 4618 2 -745 871	-12 10	2 1220 1110 -1	3	4 805 914 4 -3252 3239	-8 2	6 -472 557
\$	1 -2780 2455	10 0	2 -4145 2010 2 +1087 3040	: !!	2 649 473 -11	3	 1373 1379 -3275 3327 	11	6 966 1064
4	1 -1441 1803	12 3	2 342 404 2 -587 551	211	2 442 648 C		4 -4764 4501 4 -3799 3825	1 1	6 -728 733
() (1 -1020 2051 1 -1626 1675		2 -2296 2371 2 440 596	:5 11	2 A95 A06 4 2 A84 555 10	::	+ 718 795 + -1389 1291	- 1	6 863 1029
-1 1	1 -1205 1449 1 -2204 2144	-10 0	2 44653 4088 2 -1727 1928	-13 11	2 840 817 14 2 847 1044 -2	::	4 -2018 1901 4 1045 1137	-7]	6 -1078 1109
-5 }	1 1200 1191	-1: 1	2 -917 10-4	10 12	2 A15 74A -4 2 A5A 713 -4	::	2714 2622 - 759 956	31 3	6 -751 851
-11	1 2320 2244	21	2 1111 1414 2 -5049 4205	-2 12	2 578 676 -8 2 996 970 -10	::	4 -946 937	9:	6 1760 1904 6 -733 791
·!; ;	1 -2715 2904		> 1475 1501 > -4610 4390	-1 13	2 1228 1229 -12 2 -558 580 -14	: :	+ -1452 1489	::	6 647 666
10 2	1 -453 577	10	2 -441 1510	33	2 773 750 1 2 -675 679 3	5	+ -1464 1625 + -2799 2668	18 1	6 1090 1119
::;	1 -3015 1130 1 -534 ARZ	31.	-911 105A - 449 719	23	2 940 923 -3 2 1194 1090 -9	5	+ -19AR 2072 + -912 998	-	6 2625 2669
20 2	1 -1326 3663	51.	-A169 5526 2 1594 1404	13	1 3242 3524 -11	ŝ	1583 1440 - 407 008	-15 2	6 1240 1194
22 2	1 -518 755 1 1710 1945	-9 1	2 -1854 4148 2 1040 1044	51	1 018 1171 0 1 -751 419 2	1	+ 10+5 115+ + -824 898	3 2	6 81- 849 6 617 A72
:: ;	1 -1454 2184 1 -716 975	45	- +74 747	• i	1 -1 170 1444		+ -1177 120A	-1 -5	6 605 595 A 162A 1787
-10	- 1070 107A	;;;	-1202 1404	11	2011 2013	: :	* -1321 1371 * 1605 1683		5 11-2 1332 5 10 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
32.3	1 -1946 213A 1 51# 74A	: ;	> 2172 2391 -1901 1944	5 1	1 5120 4517 -10			9	6 -1637 1665
-14 2		10 3	- 144 A11	-11	1 1000 1012 -14	;	4 -904 877 4 1500 1574		A -974 963
7 1	1 -2457 1040	23	-1341 1157 144 457	·ijj	1 1517 1A19 5 1 -111A 1207 7	;	+055 5155 +	10 6 -2 A	6 -529 420 6 1378 1394
15	1 -1794 1940	14 3	11A 541 -541 745	: 3	1 A07 919 9 1 1517 1706 13	;	* 217* 2055 710 731		A -1020 1043
11 3	1 -10A+ 1241 1 -61A 689	-2 2	-1941 2442	10 2	1 11 16 1125 -1 1 2248 2311 -5	;	A71 1021	-10 7	6 -531 571 6 -809 842
33	1 2168 2705 1 -2775 3117		-1449 1747		1 -2216 2145 -7 3 2745 4918 -9	;	1977 P105- +	33	6 800 775 6 -1103 1076
-15	-3424 4074	:19 3	1948 2143		-110# 1747 -13 -120# 1747 -0	2	1135 1159	.; ;	6 -742 645 6 -492 491
	-1110 1111	53	-1919 2091	11 3	1 1603 1401 2 1 2000 2004 4	Â	· 1493 1490	33	6 -486 50A 6 -869 971
	1576 1892	11 1 2	-1092 1177	13	-1011 1247	B	1229 1173	-11 7	6 -1318 127A 6 1211 1127
	-1793 1407	17 3	R14 1010 907 963	> 5 3	1 036 048 -14 1 7541 7427 1		- 79- 1032 79- 721	2 A	6 -955 835 6 604 569
16 4	1 -714 1515	-1 }	ANG 742 RA 774	13	3 4370 4274 1	3	1172 1137	6 8	6 -605 561 6 -578 533
	1 -1407 1702		1144 1522 5545 5274	33	1044 3320 0		• •93) 764 • 858 859		
	1 -3305 3574		-72A4 2373 4955 49A4	-15 3	1296 1114 -7		100- 960		6 -929 854 6 -608 624
-12	1 -1987 2122	-13 3 4	-1458 1561 1371 1613	ş :	-2149 2355 -11	10	4 940 817	-1 8	6 -336 356
-16	-935 1027	2	3316 3850	::	1441 1502 -6	10	4 842 841	-3. 9	6 -632 546
-18 +	1				- 1704 1736 1	3.6	0-1 573		

antérieurs. On constate qu'il y a de légères variations suivant les composés.

→ [010]



Fig. 1. 3HgBr₂.CH₃CN: Projection stéréographique.





Molécules CH₃CN

Les longueurs des liaisons C-C et C \equiv N (Tableau 6) sont en accord avec celles indiquées dans de précédentes mesures, soit pour CH₃CN 'libre' étudié par diffraction des électrons (1), soit pour CH₃CN inclus dans des composés cristallisés, étudiés par diffraction des rayons X (2, 3, 4, 5).

Tableau 6. Distances interatomiques dans la molécule CH₃CN

	Références	C-C	C≡N
3HgBr ₂ .CH ₃ CN		1,54 (10) Å	1,07 (10) Å
CH ₃ CN	(1)	1,46 (2)	1,15 (3)
CuCl.CH ₃ CN	(2)	1,52*	1,14*
SbCl ₅ . CH ₃ CN	(3)	1,42*	1,18*
SnCl ₄ .2CH ₃ CN	(4)	1,43 (4)	1,09 (4)
		1,45 (4)	1,11 (4)
2CH ₃ CN.Br ₂	(5)	1,442 (5)	1,138 (6)

*Les écarts type ne sont pas mentionnés.

(1) Danford & Livingstone (1955)

(2) Massaux et. al. (1969)

(3) Von Horst Binas (1966)

(4) Webster (1969)

(5) Marstokk & Strømme (1968)

Liaisons intermoléculaires

La cohésion de l'édifice cristallin est assuré essentiellement par deux types de liaisons intermoléculaires $Hg \cdots Br$ et $Hg \cdots N$ qui figurent dans le Tableau 7 où nous donnons les distances de van der Waals correspondantes.

Toutes les autres liaisons intermoléculaires possè-

Tableau 7. Liaisons intermoléculaires

Molécules $HgBr_2 \cdots HgBr_2$ Distance de van der Waals $Hg \cdots Br = 3,45$ Å

 $\begin{array}{ll} Hg(11)\cdots Br(21) &= 3,243 \ (5) \ Å \\ Hg(11)\cdots Br(12) &= 3,270 \ (5) \\ Hg(11)\cdots Br(12', [00\overline{1}]) = 3,326 \ (5) \\ Hg(11)\cdots Br(14', [0\overline{1}0]) = 3,390 \ (5) \\ Hg(21)\cdots Br(11) &= 3,400 \ (5) \\ Hg(21)\cdots Br(22, [0\overline{1}0]) = 3,457 \ (5) \end{array}$

Molecules $HgBr_2 \cdots CH_3CN$ Distance de van der Waals $Hg \cdots N = 3,07$ Å $Hg(21) \cdots N(21) = 2,77$ (7) Å

Tableau 5. Géométrie des molécules HgBr₂

	Références	Distances	Hg–Br	Br–Hg–Br
3HgBr ₂ .CH ₃ CN		Hg(11)–Br(11) Hg(11)–Br(11')	2,424 (5) Å 2,415 (5)	176,2 (2)°
		Hg(21) - Br(21)	2,428 (5)	175,4 (2)
HgBr ₂	(1)	Hg–Br	2,490 (100)	180
$HgBr_2.C_4H_8O$	(2)	Hg-Br (1) Hg-Br(2)	2,473 (12) 2,477 (12)	174,6 (4)
$HgBr_2.2C_4H_8O_2$	(3)	Hg-Br	2,433 (5)	180°*

*Molécule sur un axe de symétrie

(1) Braekken (1932)

(2) Frey et al. (1971)

(3) Frey & Monier (1971)



Fig. 3. Projection parallèle à [001] de 3HgBr₂.CH₃CN. Grands cercles: atomes de brome. Petits cercles: atomes de carbone. Grands cercles en pointillé: groupements méthyles. Cercles noirs: atomes de mercure. Cercles hachurés: atomes d'azote.



Fig. 4. Coordination des atomes de mercure. (a) Hg(11). (b) Hg(21). Les angles sont connus en moyenne à 2/10 de degré près.

dent des longueurs égales ou supérieures aux distances de van der Waals, à l'exception de la longueur de la liaison Br(21)-Br(11, [00]) qui est significativement inférieure [3,617 (7) Å]. Il faut noter aussi deux distances CH₃(21)-C(22) [3,55 (10) Å] et Br(21, [001]-CH₃(22) [3,69 (6) Å].

Coordination des atomes de mercure

La coordination des atomes de mercure est de deux types suivant qu'ils se trouvent en position générale ou en position particulière [Fig. 4(a) et (b)].

Chaque atome de mercure, Hg(1n), en position générale, possède une coordinance six [Fig. 4(a)]; l'octaèdre correspondant est très déformé par rapport à ceux que l'on rencontre dans des structures comparables. La coordinance de cet atome de mercure, Hg(1n) est assurée par quatre atomes de brome appartenant aux molécules voisines et situés approximativement dans le même plan ainsi que par les deux atomes de brome formant la molécule Br-Hg(1n)-Br'. Toutes les liaisons $Hg \cdots Br$ possèdent des longueurs inférieures à la distance de van der Waals.

Chaque atome de mercure Hg(2m), en position particulière, possède un environnement à sept plus proches voisins [Fig. 4(b)] qui sont un atome d'azote N(2m), reliant le mercure Hg(2m) à la molécule d'acétonitrile, quatre atomes de brome appartenant aux molécules voisines et les deux atomes de brome formant la molécule Br-Hg(2m)-Br'. L'atome de mercure Hg(2m) et l'atome d'azote N(2m) sont situés sur un axe binaire. Deux liaisons $Hg\cdots$ Br équivalentes par cet élément de symétrie ont des longueurs égales à la distance de van der Waals. La bipyramide pentagonale correspondant à ce polyèdre de coordination est remarquablement régulière par rapport au polyèdre correspondant à la coordinance six des atomes Hg(1n).

Dans les différents travaux relatifs aux composés du mercure que nous avons consultés, nous n'avons pas trouvé de mention relative à un environnement du mercure par sept atomes mais les coordinances quatre ou six. Notons en plus que Baker & Pauling (1970) ont découvert, lors de la détermination de la structure du composé $Fe(CO)_4$. HgCl(C_5H_5N)₂, une coordinance qui pourrait être cinq en considérant une liaison Hg-Hg; le polyèdre de coordination est alors une bipyramide trigonale déformée.

Conclusion

La structure du solvate 3HgBr₂.CH₃CN peut se décrire comme un arrangement de molécules HgBr₂

délimitant des canaux parallèles à [001] et dans lesquels se trouvent les molécules d'acétonitrile. La cohésion de l'édifice est, comme dans le sel pur (Braekken, 1932) et le solvate cristallisé HgBr₂. C₄H₈O (Frey et al., 1971), assurée par des liaisons mercurebrome notablement inférieures à la distance de van der Waals. Les molécules d'acétonitrile sont liées à un type d'atome de mercure par leur azote. Bien que la proportion du nombre des molécules organiques soit faible par rapport à celui des molécules HgBr₂ la trame des molécules minérales est très différente de celles qui existent dans le sel pur ou le solvate cristallisé HgBr₂. C₄H₈O. Les atomes de mercure liés aux molécules d'acétonitrile présentent, au point de vue géométrique, une coordinance sept, dont nous n'avons pas trouvé l'équivalent dans la littérature.

Nous remercions le Professeur R. Weiss et le Dr J. Fischer de l'Université de Strasbourg pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la réalisation des calculs.

Références

- BAKER, R. W. & PAULING, P. (1970). J. Chem. Soc. (D), p. 573.
- BRAEKKEN, H. (1932). Z. Kristallogr. 81, 152.
- BURNHAM, W. (1966). Amer. Min. 51, 159.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). Acta Cryst. 13, 774.
- DANFORD, X. & LIVINGSTON, X. (1955). J. Chem. Soc. 77, 2944.
- FISCHER, J., Programme G.N.A.B.S. Laboratoire de Chimie Structurale, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). Acta Cryst. 12, 412.
- FREY, M., LELIGNY, H. & LEDESERT, M. (1971). Bull. Soc. franç. Minér. Crist. A paraître.
- FREY, M. & MONIER, J. C. (1971). Acta Cryst. B27, 2487.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JEFFERY, J. W. & ROSE, K. M. (1968). Acta Cryst. B24, 653.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). The Crystalline State, Vol. III. London: Bell.
- MARSTOKK, K. M. & STRØMME, K. O. (1968). Acta Cryst. B24, 713.
- MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M. T. (1969). Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 92, 118.
- MOORE, F. H. (1963). Acta Cryst. 16, 1169.
- PREWITT, C. T. (1962). Fortran Crystallographic Least Squares Program. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- VAND, V., EILAND, D. F. & PEPINSKY, R. (1957). Acta Cryst. 10, 303.
- VON HORST BINAS, X. (1966). Z. anorg. Chem. 352, 271.
- WEBSTER, M. (1969). J. Chem. Soc. (A), p. 2443.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). Acta Cryst. 16, 1139.