

Fig. 2 we plot the 50% probability vibrational ellipsoids for O(6) and O(7) in the two refinements. Inspection of these again suggests the disordered model to be more physically meaningful, but neither model is entirely convincing. The shortest contact between the oxygen atoms of the water molecules and those of the metaphosphate rings, is one of 2.849 (12) Å between O(6) and O(1). No other oxygen atom is within 3.0 Å of either O(6) or O(7). Since no hydrogen atoms were found in the difference syntheses, this lack of interaction rather suggests that the water molecules may be randomly oriented. A list of observed structure amplitudes and calculated structure factors can be obtained from one of us upon request.

We thank Dr J. C. Speakman for valuable advice, and one of us (A. McA.) acknowledges the award of a Science Research Council Research Studentship. We also thank Dr C. K. Johnson for use of his *ORTEP* thermal ellipsoid plotting program.

References

- HAMILTON, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science*. New York: Ronald.
 JOST, K. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 555.
 McADAM, A., JOST, K. H. & BEAGLEY, B. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1621.
 ONDIK, H. M. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1139.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2743

Structure Cristalline et Moléculaire de $\text{Mn}_2\text{Cl}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

PAR PAUL L'HARIDON

Laboratoire de Chimie Minérale C – U.E.R., 'Structure et Propriétés de la Matière', Faculté des Sciences, Rennes, 35031 Rennes Cedex, France

MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université de Paris VI, Tour 16, 11 Quai Saint-Bernard, 75230 Paris Cedex 05, France

ET YVES LAURENT

Laboratoire de Chimie Minérale C – U.E.R., 'Structure et Propriétés de la Matière', Faculté des Sciences, Rennes, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 20 avril 1972)

The solvate $\text{Mn}_2\text{Cl}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ forms triclinic crystals with lattice constants $a = 10.80$, $b = 9.57$, $c = 7.95$ Å, $\alpha = 107.33$, $\beta = 81.37$, $\gamma = 102.04^\circ$. The space group is $P\bar{1}$. The observed density $d = 1.70$ is in good agreement with the calculated density $d = 1.698$ for $Z = 2$. The peak height data were collected with an automated diffractometer. The structure has been solved by Patterson and Fourier methods and refined by full-matrix least-squares calculations. The final R index based on F for 1334 reflexions above $4\sigma(I)$ was 0.089. The manganese atoms are octahedrally coordinated. The crystal is built up of chains of octahedra linked together parallel to [010]. The existence of hydrogen bonds between the chains gives slabs contained in the (100) planes. The structural cohesion is achieved by van der Waals forces between the slabs. An important deformation of the ethanol molecules has been found in this compound.

Introduction

Les solvates du chlorure de manganèse ont été étudiés presque exclusivement par spectrographie infrarouge ou réflectance diffuse. Tous les auteurs s'accordent pour donner à l'atome de manganèse un environnement octaédrique, sauf dans le cas du complexe, de couleur blanche, formé avec la bis-(2-diméthylamino-méthyle)méthylamine où le spectre de réflectance diffuse s'explique par une coordinance 5 de l'atome de manganèse (Ciampolini & Speroni, 1966). Une étude structurale récente du composé $\text{MnBr}_2 \cdot \text{tris}-(2\text{-dimé-})$

thylaminoéthyle)amine a permis de mettre à nouveau en évidence ce type d'hybridation (Di Vaira & Orioli, 1968); le manganèse se trouve au centre d'une bipyramide trigonale dont quatre sommets sont occupés par des atomes d'azote, le cinquième par un atome de brome. Outre cette étude, on ne connaît la structure cristalline que d'un nombre restreint de solvates. Zalkin, Forrester & Templeton (1964) et Baur (1968) ont étudié le tétrahydrate $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: celui-ci présente des octaèdres isolés, les atomes de chlore ayant une configuration *cis*. Ces groupes discrets se retrouvent dans le composé $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{thiourée}$ (Flint & Goodgame,

1966; Adams & Cornell, 1967), mais à la différence du précédent, les atomes de chlore ont une configuration *trans*.

Morosin & Graeber (1965) ont montré que, dans le dihydrate $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, les octaèdres formaient des chaînes, les atomes de chlore étant communs à deux octaèdres. On retrouve également des chaînes analogues dans $MnCl_2 \cdot (N_2H_4)_2$, mais à la différence du dihydrate, l'arête commune à deux octaèdres est constituée par deux molécules d'hydrazine (Ferrari, Braibanti, Bigliardi & Dallavalle, 1963).

Il était intéressant d'étudier la structure de $Mn_2Cl_4 \cdot 3C_2H_5OH$ afin de préciser d'une part, l'environnement des atomes de manganèse et d'autre part, le mode d'enchaînement des polyèdres de coordination nécessairement plus complexe que dans les cas précédents du fait de la formule du composé.

Partie expérimentale

Les monocristaux de $Mn_2Cl_4 \cdot 3C_2H_5OH$ sont obtenus par évaporation lente d'une solution de $MnCl_2$ dans l'éthanol anhydre à 30°C (L'Haridon & Lang, 1971). Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes de couleur rose pâle. Leur extrême sensibilité à l'humidité atmosphérique et leur efflorescence en atmosphère sèche nécessitent leur manipulation dans un solvant inerte.

L'examen à la loupe binoculaire montre qu'en général, les cristaux ne sont pas uniques. Par clivage, on a pu préparer des échantillons de dimensions convenables ayant les caractéristiques d'un monocristal. Ces cristaux sont placés dans des tubes en verre de Lindemann remplis de nujol, puis scellés.

L'étude des diagrammes de cristal oscillant, de Weissenberg et de précession montre que $Mn_2Cl_4 \cdot 3C_2H_5OH$ cristallise dans le système triclinique. Les paramètres sont:

$$\begin{aligned} a &= 10,80 (2), & b &= 9,57 (2), & c &= 7,95 (2) \text{ \AA} \\ \alpha &= 107,33 (20), & \beta &= 81,37 (20), & \gamma &= 102,04 (20)^\circ \\ & & & & V &= 762,6 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

La densité a été mesurée par la méthode de flottaison dans un mélange de tétrachlorométhane et de tétrabromoéthane. On trouve:

$$d = 1,70 \pm 0,01,$$

en bon accord avec la densité calculée = 1,698 pour deux unités formulaires par maille.

L'enregistrement de 2747 réflexions a été effectué grâce à un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 (radiation $K\alpha$ du molybdène - filtre de zirconium). On a utilisé un balayage sur l'angle ω dont l'amplitude s est fonction de l'angle θ selon:

$$s = a + b \operatorname{tg} \theta$$

avec $a = 120$ et $b = 69$. Le fond continu ($F_1 + F_2$) est mesuré de part et d'autre durant un temps égal au temps de mesure de la réflexion.

L'affinement de la structure a été effectué sur 1334 réflexions indépendantes pour lesquelles on a: $I \geq 4\sigma(I)$ avec $\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)]$, où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_M sur le temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$); dans le cas présent $\tau = 1$.

Après avoir corrigé les intensités des facteurs de Lorentz et de polarisation, celles-ci sont mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson (1949). Les modules des facteurs de structure normalisés ont été calculés afin d'avoir $\langle |E|^2 \rangle = 1$ (Karle & Karle, 1966). Le Tableau 1 résume les résultats de moyennes statistiques effectués sur les facteurs de structure normalisés.

Tableau 1. Moyennes statistiques et distribution de E

	Expérimental	Th. centro.	Th. non-centro.
$\langle E \rangle$	0,805	0,798	0,886
$\langle E ^2 \rangle$	1,015	1,000	1,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1,025	0,968	0,736
$ E > 3$	1,10 %	0,3 %	0,01 %
$ E > 2$	5,50 %	5,0 %	1,8 %
$ E > 1$	25,39 %	32,0 %	36,8 %

Le groupe spatial déduit des résultats précédents est $P\bar{1}$, centrosymétrique.

Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959); les valeurs utilisées sont celles de Moore (1963). On a tenu compte de la dispersion anormale pour les atomes de manganèse et de chlore

$$(f'_{Cl} = 0,1 \quad if'_{Cl} = 0,2; \quad f'_{Mn} = 0,3 \quad if'_{Mn} = 0,8).$$

Détermination de la structure

On a utilisé la méthode de l'atome lourd. L'examen des projections de Patterson sur les plans (100), (010), (001), ainsi que celui de la carte de Patterson tridimensionnelle ont permis de placer les deux atomes de manganèse cristallographiquement indépendants. En respectant la coordinance 6 du manganèse, on a construit un modèle et placé les atomes de chlore en tenant compte des pics de Patterson.

Afin de préciser les coordonnées de ces atomes, on a effectué trois projections de densité électronique obtenues par synthèse de Fourier en utilisant les facteurs de structure dont la valeur était supérieure au tiers de la valeur maximale et dont le signe était nettement déterminé. La valeur de l'indice $R = \sum |AF| / \sum |F_o|$ est alors de 0,29.

Les atomes d'oxygène des molécules d'éthanol sont alors placés aux trois sommets inoccupés des octaèdres. Les orientations des molécules d'éthanol sont déterminées approximativement grâce au programme *PERVAL* (Le Bihan & Pérucaud, 1972). On suppose une molécule théorique avec: $C-O = 1,47$, $C(H_2)-C(H_3) = 1,54 \text{ \AA}$, $\angle Mn-O-C = 120$ et $\angle O-C(H_2)-C(H_3) = 110^\circ$.

Le programme recherche, en faisant varier l'orientation des trois molécules, des positions telles que la distance minimum de van der Waals entre atomes appartenant à des molécules différentes soit la plus grande possible (on définit une distance minimum normalisée égale au rapport entre la valeur de la distance de van der Waals mesurée et sa valeur théorique). Les distances normalisées minimum obtenues sont: 0,98, 0,94, 0,88 et 0,82.

La solution retenue comme étant la plus probable est la première ($d_N=0,98$). En alternant, à partir de cette hypothèse, des études de projections de Fourier et série-différence, on a précisé les positions des molécules d'éthanol; les orientations obtenues pour celles-ci sont intermédiaires entre les résultats donnés par les deux premières solution du programme *PERVAL*.

Affinement de la structure

Les coordonnées relatives des différents atomes ont été tout d'abord affinées en utilisant le programme *RAFMLC* (Vallino, 1972). Ce programme permet de réaliser un affinement par les moindres carrés en maintenant constantes certaines distances interatomiques. Nous avons réalisé un tel calcul en fixant les longueurs de liaisons O-C et C-C. Après trois cycles d'affinement réalisés à partir de 400 plans, on obtient $R=0,24$. L'introduction des facteurs de température individuels et isotropes abaisse la valeur de R à 0,23 pour l'ensemble des 1334 plans.

L'affinement a été poursuivi sur ordinateur CII 10070 avec le programme *SFLS 5* (Prewitt, 1962). La fonction minimisée est $\sum\omega(|F_o|-K|F_c|)^2$ avec $K=\sum|F_o|/\sum|F_c|$. Dans un premier temps, on a utilisé le schéma de pondération de Hughes (1941) avec les bornes suivantes: $F_1=6$, $F_2=10$, $F_3=70$ et $F_4=150$. Le passage aux facteurs anisotropes de température abaisse la valeur de R à 0,12. Un dernier affinement avec un schéma de pondération décrit par Stout & Jensen (1968) puis Grant, Killeen & Lawrence (1969) conduit aux valeurs finales:

$$R_1 = \sum|\Delta F|/\sum|F_o| = 0,089$$

$$R_2 = [\sum\omega(\Delta F)^2/\sum\omega F_o^2]^{1/2} = 0,112.$$

Les paramètres de position, les facteurs anisotropes de température ainsi que leurs écarts-types sont donnés dans le Tableau 2.

Une série différence effectuée à partir de ces positions ne montre pas de pics supérieurs à $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ en dehors de résidus autour des positions des atomes de manganèse et de chlore.

Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été calculées en tenant compte de l'hybridation tétraédrique des atomes de carbone et de la configuration plane de l'atome d'oxygène prouvée par les valeurs des angles $\angle\text{Mn-O-C}$ voisines de 130° . Les distances O-H sont toujours comprises entre 0,95 et 1 \AA et les distances C-H entre 1,05 et $1,10 \text{ \AA}$; nous avons choisi de prendre les valeurs moyennes comme base de calcul: O-H = $0,975 \text{ \AA}$ et C-H = $1,075 \text{ \AA}$. On a attribué aux atomes d'hydrogène un facteur isotrope de température de $4,0 \text{ \AA}^2$. Leurs coordonnées réduites sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Coordonnées relatives calculées des atomes d'hydrogène

	x	y	z
H(1C1)	0,030	-0,055	-0,350
H(1C2)	0,152	-0,032	-0,576
H(1C3)	0,192	0,162	-0,496
H(1C4)	0,370	-0,020	-0,570
H(1C5)	0,290	-0,080	-0,390
H(1C6)	0,380	0,110	-0,360
H(2C1)	0,105	0,395	-0,520
H(2C2)	0,290	0,340	-0,670
H(2C3)	0,370	0,410	-0,480
H(2C4)	0,455	0,595	-0,630
H(2C5)	0,315	0,665	-0,520
H(2C6)	0,310	0,560	-0,740
H(3C1)	0,260	0,820	-0,130
H(3C2)	0,480	0,815	-0,205
H(3C3)	0,450	0,640	-0,165
H(3C4)	0,515	0,745	0,095
H(3C5)	0,370	0,815	0,150
H(3C6)	0,510	0,930	0,085

Tableau 2. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) des atomes Mn, Cl, O et C; les écarts-types sont indiqués entre parenthèses

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mn(1)	0,1375 (2)	0,5330 (2)	-0,1710 (3)	85 (2)	76 (2)	255 (5)	29 (2)	-37 (2)	-6 (3)
Mn(2)	0,0611 (2)	0,1740 (2)	-0,0610 (3)	102 (2)	69 (2)	251 (6)	38 (2)	-47 (2)	-8 (3)
Cl(1)	-0,0610 (3)	0,3338 (3)	-0,1618 (4)	95 (3)	75 (4)	227 (8)	24 (3)	-47 (4)	1 (4)
Cl(2)	0,1554 (3)	0,0149 (3)	0,0568 (5)	99 (3)	75 (4)	296 (9)	33 (3)	-63 (4)	1 (4)
Cl(3)	0,2539 (3)	0,3736 (3)	-0,0902 (5)	89 (3)	93 (4)	304 (10)	33 (3)	-48 (4)	21 (5)
Cl(4)	-0,0113 (3)	0,3105 (3)	0,2578 (4)	113 (4)	80 (4)	233 (9)	42 (3)	-47 (4)	-12 (4)
O(1)	0,0980 (10)	0,0300 (10)	-0,3261 (15)	150 (12)	130 (13)	261 (25)	39 (10)	-48 (13)	-30 (14)
O(2)	0,1805 (8)	0,4353 (10)	-0,4525 (12)	93 (9)	165 (13)	242 (23)	42 (9)	-14 (11)	-3 (14)
O(3)	0,2898 (9)	0,7298 (9)	-0,1446 (14)	83 (9)	92 (11)	351 (26)	0 (7)	-70 (11)	-17 (13)
C(1)	0,192 (2)	0,058 (2)	-0,467 (3)	263 (30)	214 (29)	301 (49)	60 (24)	-37 (29)	-28 (30)
C(2)	0,317 (2)	0,017 (2)	-0,442 (3)	173 (26)	326 (43)	804 (107)	106 (27)	33 (39)	-12 (52)
C(3)	0,303 (2)	0,432 (2)	-0,555 (2)	168 (19)	177 (23)	263 (40)	87 (17)	-46 (21)	-14 (24)
C(4)	0,350 (2)	0,573 (2)	-0,618 (3)	136 (19)	238 (30)	407 (55)	29 (19)	-22 (24)	34 (33)
C(5)	0,424 (3)	0,749 (3)	-0,123 (5)	309 (40)	148 (30)	1166 (151)	-20 (27)	-270 (60)	75 (53)
C(6)	0,458 (4)	0,817 (4)	0,067 (5)	524 (74)	467 (73)	648 (121)	173 (61)	-163 (72)	104 (74)

Description et discussion de la structure

L'arrangement tridimensionnel des atomes peut se décrire comme des chaînes parallèles et infinies d'octaèdres légèrement déformés s'étendant dans la direction [010]. Les Figs. 1 et 2 montrent les projections de ces chaînes parallèlement aux axes [001] et [100]. Ces chaînes sont formées de tronçons de quatre octaèdres alignés correspondant à la formule $Mn_4Cl_8 \cdot 6C_2H_5OH$, centrés sur Mn(1), Mn(2), Mn'(2) et Mn'(1). Deux tronçons voisins mettent en commun quatre atomes de chlore: Cl(1), Cl(4), Cl''(1) et Cl(4)'' (Figs. 1 et 2). La Fig. 3 est une vue perspective dans laquelle les octaèdres sont idéalisés. Elle représente l'enchaînement de ces tronçons selon la direction [010].

Dans un tronçon, il existe deux types d'atomes de manganèse. Mn(1) est entouré par quatre atomes de

chlore: Cl(1), Cl(3), Cl''(1), Cl''(4), et deux molécules d'éthanol en position *cis*. Les atomes O(2) et O(3) assurent la liaison de ces molécules avec le manganèse. Mn(2) est entouré par cinq atomes de chlore: Cl(1), Cl(3), Cl(2), Cl'(2), Cl(4) et une molécule d'éthanol, l'atome O(1) assurant la liaison. La Fig. 4 est une représentation schématique de l'environnement des deux types d'atomes de manganèse.

Les atomes de chlore sont également de deux types: Cl(1) est lié à trois atomes de manganèse alors que Cl(2), Cl(3) et Cl(4) sont communs à deux atomes de manganèse.

Les valeurs des distances Mn-Cl et Mn-O, ainsi que celles des angles $\angle Cl-Mn-Cl$, $\angle Cl-Mn-O$ et $\angle O-Mn-O$ correspondant aux deux types d'octaèdres, figurent respectivement dans les Tableaux 4 et 5.

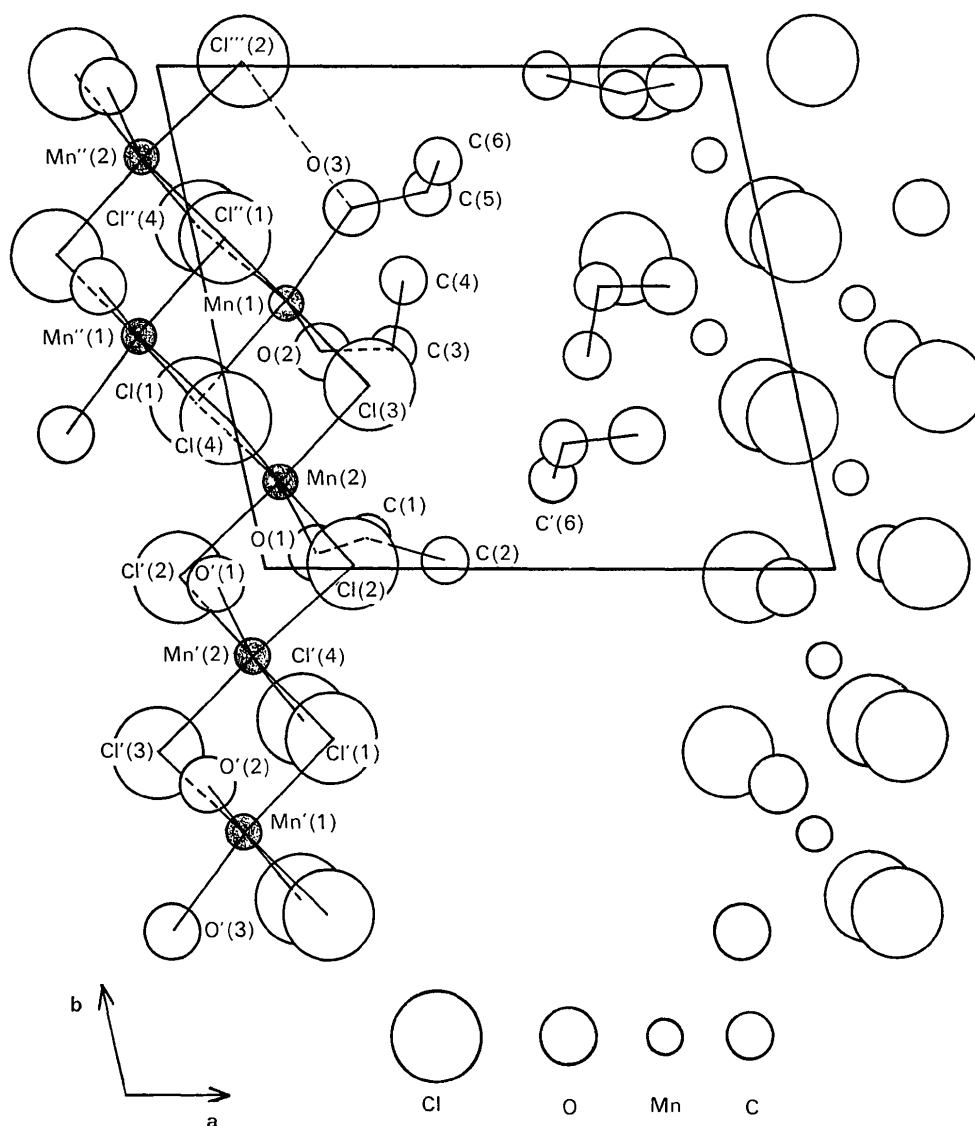


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (a, b) parallèlement à [001].

Tableau 4. Distances Mn-Cl et Mn-O en Å correspondant aux deux octaèdres indépendants; les écarts-types sont indiqués entre parenthèses

Mn(1)-Cl(1)	2,562 (3) Å	Mn(2)-Cl(1)	2,569 (4) Å
Mn(1)-Cl'(1)	2,660 (3)	Mn(2)-Cl(2)	2,452 (4)
Mn(1)-Cl(3)	2,438 (4)	Mn(2)-Cl'(2)	2,642 (3)
Mn(1)-Cl''(4)	2,515 (4)	Mn(2)-Cl(3)	2,549 (3)
Mn(1)-O(2)	2,172 (8)	Mn(2)-Cl(4)	2,569 (3)
Mn(1)-O(3)	2,209 (8)	Mn(2)-O(1)	2,178 (10)

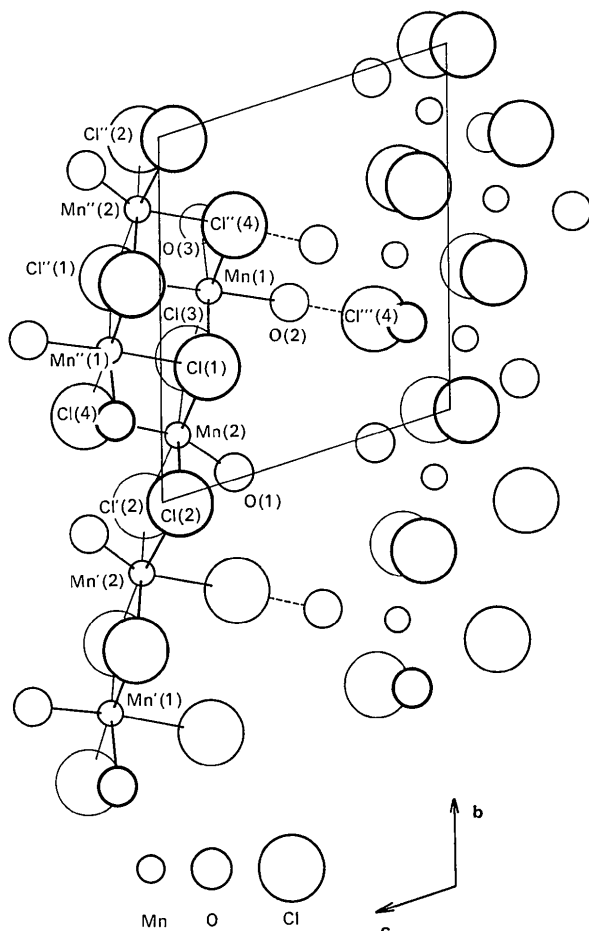


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (b, c) parallèlement à [100].

Tableau 5. Valeurs des angles trouvés dans les deux types d'octaèdres avec les écarts-types

Cl(1)-Mn(1)-Cl'(1)	86,71 (10)°	Cl(1)-Mn(2)-Cl(2)	173,48 (11)°
Cl(1)-Mn(1)-Cl(3)	87,43 (10)	Cl(1)-Mn(2)-Cl'(2)	86,91 (10)
Cl(1)-Mn(1)-Cl''(4)	90,63 (10)	Cl(1)-Mn(2)-Cl(3)	84,95 (10)
Cl(1)-Mn(1)-O(2)	91,39 (22)	Cl(1)-Mn(2)-Cl(4)	86,94 (10)
Cl(1)-Mn(1)-O(3)	170,36 (24)	Cl(1)-Mn(2)-O(1)	94,63 (25)
Cl'(1)-Mn(1)-Cl(3)	94,45 (11)	Cl(2)-Mn(2)-Cl'(2)	87,89 (11)
Cl'(1)-Mn(1)-Cl''(4)	86,11 (10)	Cl(2)-Mn(2)-Cl(3)	100,36 (11)
Cl'(1)-Mn(1)-O(2)	172,49 (22)	Cl(2)-Mn(2)-Cl(4)	88,86 (10)
Cl'(1)-Mn(1)-O(3)	84,67 (23)	Cl(2)-Mn(2)-O(1)	88,76 (27)
Cl(3)-Mn(1)-Cl''(4)	177,94 (12)	Cl'(2)-Mn(2)-Cl(3)	171,63 (11)
Cl(3)-Mn(1)-O(2)	92,72 (23)	Cl'(2)-Mn(2)-Cl(4)	87,02 (10)
Cl(3)-Mn(1)-O(3)	97,53 (25)	Cl'(2)-Mn(2)-O(1)	84,18 (25)
Cl''(4)-Mn(1)-O(2)	86,64 (23)	Cl(3)-Mn(2)-Cl(4)	94,47 (10)
Cl''(4)-Mn(1)-O(3)	84,49 (24)	Cl(3)-Mn(2)-O(1)	94,53 (26)
O(2)-Mn(1)-O(3)	96,61 (35)	Cl(4)-Mn(2)-O(1)	170,97 (26)

Deux distances: Mn(1)-Cl''(1) (2,66 Å) et Mn(2)-Cl'(2) (2,64 Å) sont notablement plus longues que les autres distances manganèse-chlore. Ceci peut s'expliquer par le fait que Cl''(1) assure la liaison entre deux tronçons, et Cl'(2) à l'intérieur d'un même tronçon, relie les deux motifs symétriques. Il semble donc que l'entité chimique élémentaire soit bien $\text{Mn}_2\text{Cl}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

La distance moyenne Mn-Cl calculée à partir des données du Tableau 4 est de 2,55 Å. Elle est en bon accord avec la distance moyenne trouvée dans $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 2,55 Å (Morosin & Graeber, 1965) et dans $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 2,49 Å (Zalkin *et al.*, 1964). La distance moyenne Mn-O: 2,18 Å est comparable à celles trouvées dans les hydrates précédents, respectivement 2,15 et 2,20 Å.

Les valeurs des angles $\angle \text{Mn-O-C}$ (Tableau 6) sont voisines de 130° , ce qui conduit à admettre, pour l'atome d'oxygène, une configuration plane et une hybridation de type sp^2 . Les distances O-C, C-C et les angles $\angle \text{O-C-C}$ (Tableau 6) sont comparables aux valeurs trouvées dans la littérature: 1,45 Å pour O-C, 1,54 Å pour C-C et $109,47^\circ$ pour l'angle de valence du carbone.

Tableau 6. Distances et angles relatifs aux molécules d'éthanol

O(1)-C(1)	1,44 (2) Å	Mn(1)-O(2)-C(3)	128,9 (4)°
O(2)-C(3)	1,44 (2)	O(2)-C(3)-C(4)	112,0 (10)
O(3)-C(5)	1,46 (2)	Mn(1)-O(3)-C(5)	131,3 (6)
C(1)-C(2)	1,54 (3)	O(3)-C(5)-C(6)	114,8 (20)
C(3)-C(4)	1,54 (3)	Mn(2)-O(1)-C(1)	129,1 (6)
C(5)-C(6)	1,52 (3)	O(1)-C(1)-C(2)	108,5 (5)

Dans sa forme 'non liée' la molécule d'éthanol est plane, et la liaison C-C se trouve dans le plan H-O-C. On constate dans le cas présent une déformation de cette molécule. Elle a été mise en évidence en calculant les angles des liaisons C-C avec les plans (Mn-O-C) qui doivent contenir l'atome d'hydrogène du radical OH, dès lors que l'on admet, pour l'atome d'oxygène, une configuration plane correspondant à une hybridation des orbitales moléculaires du type sp^2 . Les résultats obtenus sont les suivants.

Plan	Liaison	Angle
Mn(2)-O(1)-C(1)	C(1)-C(2)	71°
Mn(1)-O(2)-C(3)	C(3)-C(4)	67,5
Mn(1)-O(3)-C(5)	C(5)-C(6)	64

La valeur moyenne de l'angle (67,5°) indique une déformation relativement importante des molécules C_2H_5OH dans ce solvate.

Existence de liaisons hydrogène

A l'intérieur d'une même chaîne, la liaison entre deux tronçons d'octaèdres est assurée par quatre atomes de chlore. On peut, en outre, mettre en évidence une liaison hydrogène entre le radical OH de la troisième molécule d'éthanol et $Cl''(2)$ (Fig. 1). En effet, les distances $O(3)-Cl'''(2)$ (3,23 Å), $H(3C1)-Cl'''(2)$ (2,38 Å) et l'angle $\angle O(3)-H(3C1)-Cl'''(2)$ (150°) sont comparables aux valeurs moyennes trouvées par Baur (1968) dans son étude de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$; distances moyennes: $O-Cl=3,18$; $H-Cl=2,29$ Å; angles $\angle O-H-Cl$ compris entre 150 et 177°.

Entre deux chaînes parallèles contenues dans le plan (100) existe une deuxième liaison hydrogène. Celle-ci intervient entre le radical OH de la deuxième molécule d'éthanol et $Cl'''(4)$ (Fig. 2). En effet les distances $O(2)-Cl'''(4)$ (3,13 Å), $H(2C1)-Cl'''(4)$ (2,18 Å) et l'angle $\angle O(2)-H(2C1)-Cl'''(4)$ (161°) sont voisins de ceux décrits précédemment. L'association de ces chaînes par des liaisons hydrogène forme des feuillets dans le plan (100). Il n'existe entre ceux-ci, selon la direction [100] que des interactions de van der Waals. La distance la plus courte est $C'(6)-C(2)$: 3,88 Å (Fig. 1); elle est très voisine de la somme des rayons de van der Waals théorique des deux groupements méthyle (3,90 Å). Toutes les autres distances inter-feuillets sont supérieures à 3,95 Å.

Les forces de cohésion dans le cristal sont donc très faibles, ce qui explique l'instabilité du solvate, même à 20°C.

Références

- ADAMS, D. M. & CORNELL, J. B. (1967). *J. Chem. Soc. (A)* p. 884.
 BAUR, W. H. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1840.
 CIAMPOLINI, M. & SPERONI, G. P. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 45.
 DI VAIRA, M. & ORIOLI, P. L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1269.
 FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & DALLAVALLE, F. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 284.

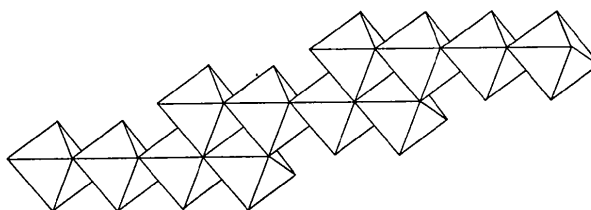


Fig. 3. Mode d'enchaînement des octaèdres selon la direction [010].

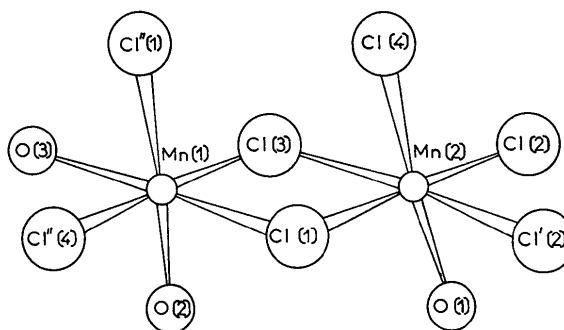


Fig. 4. Environnement des deux types de manganèse.

- FLINT, C. D. & GOODGAME, M. (1966). *J. Chem. Soc. (A)* p. 744.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
 GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 374.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
 LE BIHAN, M. TH. & PERUCAUD, M. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 629.
 L'HARIDON, P. & LANG, J. (1971). *Rev. Chim. Min.* **8**, 813.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 MOROSIN, B. & GRAEBER, E. J. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 898.
 PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5, A Fortran crystallographic least-squares program*, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-Ray structure Determination*. New York: Macmillan.
 VALLINO, M. (1972). Thèse Paris (à paraître).
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
 WILSON, A. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.
 ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & TEMPLETON, D. H. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 529.