

- DREW, M. G. B. & WILKINS, J. D. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 2664–2669.
- DREW, M. G. B. & WILKINS, J. D. (1974). *J. Organomet. Chem.* **69**, 271–278.
- GOLLOGLY, J. R. & HAWKINS, C. J. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 317–322.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LEWIS, D. F. & LIPPARD, S. J. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 621–626.
- LEWIS, D. L. & LIPPARD, S. J. (1975). *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 2697–2702.
- MEAKIN, P., GUGGENBERGER, L. J., TEBBE, F. N. & JESSON, J. P. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 1025–1032.
- MUETTERTIES, E. L. & GUGGENBERGER, L. J. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1748–1756.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. D. (1970). X-RAY 70 system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1977). B33, 1031–1034

Structure Cristalline d'un Oxychlorure de Manganèse, $Mn_8O_{10}Cl_3$

PAR G. BUISSON

DRF/DN, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85X, 38041 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 14 juin 1976, accepté le 15 septembre 1976)

The crystal structure of a new compound, $Mn_8O_{10}Cl_3$, has been determined from three-dimensional intensity data. Single-crystals were 'twinned out' by cooling from 400 °C under axial pressure. Independent data were collected on a Hilger & Watts automatic diffractometer. The structure was solved by Patterson and Fourier syntheses, and was then refined by least-squares calculations. The final discrepancy index for 461 X-ray independent reflexions was 10.5%. Mn has two valences. One of the eight Mn of the formula is Mn^{2+} , probably located on two sites, one on a Cl octahedron, the other one on a cube of eight O atoms. Mn^{3+} is located on three sites; two are octahedral with four O and two Cl, the third has an O octahedron coordination. Distances $Mn^{3+}-Cl^-$ are very long (2.84 Å) and it is the first time that data are published on the occurrence of these two ions in one compound. [Space group $I4/mmm$, $a = b = 9.2898$ (6), $c = 13.0247$ (9) Å, $Z = 4$.]

Trois oxychlorures de manganèse sont actuellement connus, $MnOCl_3$, MnO_2Cl_2 , MnO_3Cl (Briggs, 1968), dans lesquels l'ion manganèse prend respectivement les valences 5+, 6+ et 7+. La structure cristalline de ces composés n'est pas connue. Bien que nous connaissions $FeOCl$ (Lind, 1970), $CrOCl$ (Christensen, Johansson & Quezel, 1975) dont les propriétés physiques font l'objet de nombreuses études, nous n'avons pas connaissance d'un oxychlorure de manganèse où Mn a une valence identique.

Cette publication est relative à la détermination de la structure cristalline d'un nouvel oxychlorure de manganèse, dans lequel Mn a les valences 3+ et 2+, et de formule $Mn^{2+}Mn_7^{3+}O_{10}Cl_3$.

Préparation des cristaux

Dans un four tubulaire chauffé à une température comprise entre 650 et 680 °C, on introduit un creuset de platine rempli de $MnCl_2$ anhydre ou hydraté, sur lequel on fait passer un mélange gazeux, comprenant 80% d'azote et 20% d'oxygène. Au début de la réaction, le

débit gazeux doit être suffisamment important pour entraîner les vapeurs de chlore qui se dégagent. A cette température, $MnCl_2$ qui est fondu, sert de solvant, et de petits cristaux de $Mn_8O_{10}Cl_3$ croissent à la surface du bain. On extrait ces cristaux par simple lavage à l'eau; ils se présentent sous forme de pyramide à base carrée; les plus gros mesurent 0,1 mm de côté.

Données cristallographiques

A la température ordinaire, la maille est quadratique. Le Tableau 1 résume les différentes données cristallographiques. L'absence systématique des raies hkl avec $h + k + l \neq 2n$, $hk0$ avec $h + k \neq 2n$ et $00l$ où $l \neq 2n$, sélectionne six groupes spatiaux possibles: deux

Tableau 1. Données cristallographiques

$a = b = 9,28984$ Å	$\sigma = 0,00059$ Å
$c = 13,02474$	$\sigma = 0,00094$
$Z = 4$	$D_c = 4,18$ g cm ⁻³
Groupes spatiaux possible: $I4/mmm$ ou $I4$, $I4/m$, $I422$, $I4mm$, $\bar{I}4m2$	

sont centrosymétriques, $I4/mmm$ et $I4/m$; quatre sont non centrosymétriques, $I4$, $I422$, $I4mm$, $I4m2$.

Le test de piézoélectricité a été négatif. Nous décrivons donc la structure dans le groupe spatial $I4/mmm$.

A 360°C , la symétrie devient cubique, la diagonale de la base dans la maille quadratique devient l'axe du cube (Buisson, 1976).

Demâclage des cristaux

Tous les cristaux que nous avons étudiés étaient maclés. L'axe c quadratique étant plus petit que la diagonale des axes de la base ($a\sqrt{2} = b\sqrt{2} = 13,14$; $c = 13,02$ Å), nous avons pensé que par application d'une pression selon un côté du cube, celui-ci deviendrait l'axe c du système quadratique lorsque le cristal passerait le point de transition cubique \leftrightarrow quadratique sous l'action de la température. Pour cela, nous avons construit un four dans lequel le cristal repose sur un socle qui sert d'enclume et un piston applique une pression sur ce même cristal (Fig. 1).

Le cristal (pyramide à base carrée) est posé avec la base de la pyramide sur le socle du four, car un des axes du cube coïncide avec celui de la pyramide. Etant

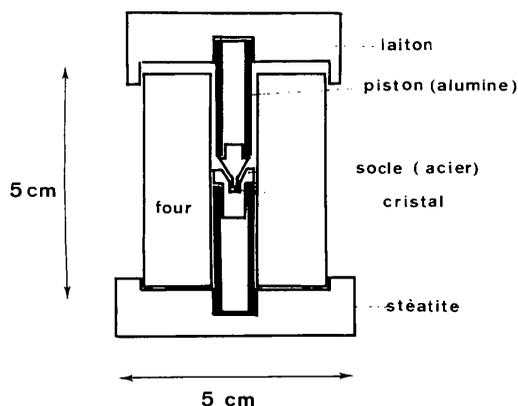


Fig. 1. Four pour appliquer à 400°C une pression axiale sur un cristal dont la plus grande dimension est de 0,1 mm.

donnée la taille du cristal, l'expérience s'effectue sous le microscope. Le cristal est alors bloqué dans cette position par de la paraffine fondue qu'on laisse prendre en masse autour de lui. On installe dessus le piston et on fait monter la température au-dessus de 360°C : on refroidit ensuite pour passer la transition cubique \leftrightarrow quadratique.

Au bout d'un certain nombre d'essais, nous avons obtenu un cristal pratiquement non maclé et présentant encore une petite partie mal orientée que nous avons éliminée par un léger broyage.

C'est sur la partie monocristalline, sans forme géométrique simple que nous avons étudié la structure cristalline; sa taille était de 0,09 mm dans la plus grande dimension et 0,03 mm dans la plus faible.

Détermination de la structure cristalline

La radiation utilisée est $Mo K\alpha$. Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre automatique Hilger & Watts piloté par le système *LAMI* (Bassi, Guitel & Geynet, 1972). Les intensités diffractées étaient très faibles du fait de la petite taille du cristal. Elles ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, mais aucune correction d'absorption n'a été faite parce que μ_r était faible (à peu près 0,4) et que le cristal ne présentait pas une forme simple.

Pour établir la structure, nous avons utilisé 205 réflexions indépendantes, les plus fortes. Une synthèse de Patterson nous a fourni la position des atomes de manganèse et de chlore. Ensuite, une synthèse de Fourier utilisant les facteurs de structure affectés du signe des atomes lourds nous a montré la position des atomes d'oxygène.

Les paramètres de positions et les facteurs isotropes de température des atomes ont été affinés par un programme de moindres carrés *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion pour les éléments, tirés des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), ont été corrigés de la partie réelle de la correction de dispersion. Avec les 205 réflexions les plus fortes, le résidu cristallographique est de 7,5%.

Tableau 2. Paramètres atomiques dans le groupe spatial $I4/mmm$

	$x \pm 10^4 \sigma$	$y \pm 10^4 \sigma$	$z \pm 10^4 \sigma$	β	Position
Mn(1)	$0,1758 \pm 5$	$0,1758 \pm 5$	$0,1764 \pm 2$	$0,62 \pm 4$	16 (m)
Mn(2)	$0,3524 \pm 4$	0,0	0,0	$0,44 \pm 5$	8 (i)
Mn(3)	0,5	0,0	0,25	0,54	4 (d)
Mn(4)	0,0	0,0	0,0	$0,72 \pm 13$	2 (a)
Mn(5)	0,0	0,0	0,5	$0,98 \pm 13$	2 (b)
Cl(1)	$0,3022 \pm 12$	$0,3022 \pm 12$	0,0	$0,70 \pm 8$	8 (h)
Cl(2)	0,0	0,0	$0,3014 \pm 7$	$1,10 \pm 14$	4 (e)
O(1)	$0,1535 \pm 35$	$0,3465 \pm 35$	0,25	$0,60 \pm 14$	16 (k)
O(2)	0,5	0,0	$0,0941 \pm 11$	$0,59 \pm 22$	8 (g)
O(3)	$0,2046 \pm 10$	0,0	$0,1025 \pm 7$	$0,21 \pm 14$	16 (n)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

Mn(1)—Mn(1)	2,73	Cl(1)—O(2)	3,57
Mn(1)—Cl(1)	2,84	Cl(1)—O(3)	3,24
Mn(1)—Cl(2)	2,83	Mn(2)—Cl(1)	2,84
Mn(1)—O(1)	1,87	Mn(2)—O(2)	1,84
Mn(1)—O(3)	1,91	Mn(2)—O(3)	1,92
Mn(3)—O(1)	2,01	Mn(4)—O(3)	2,32
Mn(3)—O(2)	2,03	Mn(5)—Cl(1)	2,60
O(1)—O(1)	2,84	Mn(5)—Cl(2)	2,59
	2,54	O(2)—O(2)	2,45
O(1)—O(2)	2,86	O(2)—O(3)	2,75
O(1)—O(3)	2,73	O(3)—O(3)	2,68
Cl(1)—Cl(1)	3,67	Cl(2)—O(1)	3,58
Cl(1)—Cl(2)	3,66	Cl(2)—O(3)	3,21
Cl(1)—O(1)	3,56		

Dans l'affinement final, nous avons utilisé 461 réflexions indépendantes dont les intensités sont supérieures à 2σ (écart quadratique moyen) affectées de leur poids statistique $1/\sigma^2(F_o)$. Le facteur $R = (I_o - I_c)/I_o$ vaut 10,5% pour les 461 réflexions.

L'affinement pour les facteurs anisotropes de température n'a pas été effectué parce que les intensités diffractées étaient affectées de trop d'erreurs expérimentales dues à la taille du cristal. Dans cet affinement, nous avons bloqué le facteur de température de l'atome Mn(3) car il tendait à être négatif. Les paramètres de position et les facteurs de température figurent dans le

Tableau 2.* Les distances entre les différents atomes sont résumées dans le Tableau 3.

Description de la structure

La formule chimique n'était pas connue exactement au début de ce travail, et ce n'est qu'après la détermination par les rayons X de la structure que nous avons pu fixer le nombre exact d'atomes, et affirmer qu'il existe un ion Mn^{2+} et sept Mn^{3+} dans cette formule.

Il y a dans la maille cristalline 32 atomes de manganèse, répartis sur deux sites, 4 Mn^{2+} et 28 Mn^{3+} . Il y a 12 atomes de chlore sur deux sites et 40 atomes d'oxygène dans trois sites, ce qui donne la formule $Mn_4^{2+}Mn_{28}^{3+}O_{40}Cl_{12}$ ou $(Mn^{2+}Mn_7^{3+}O_{10}Cl_3)_4$.

Un des sites de manganèse est cubique, tous les autres sont octaédriques. Parmi eux un polyèdre est constitué uniquement d'atomes de chlore, un autre seulement d'atomes d'oxygène, enfin deux octaèdres ont pour sommets quatre oxygènes et deux chlores.

Le site 2(a) est cubique, les atomes d'oxygène sont logés aux huit sommets du cube d'une façon régulière,

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32151: 5 pp.). Ou peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

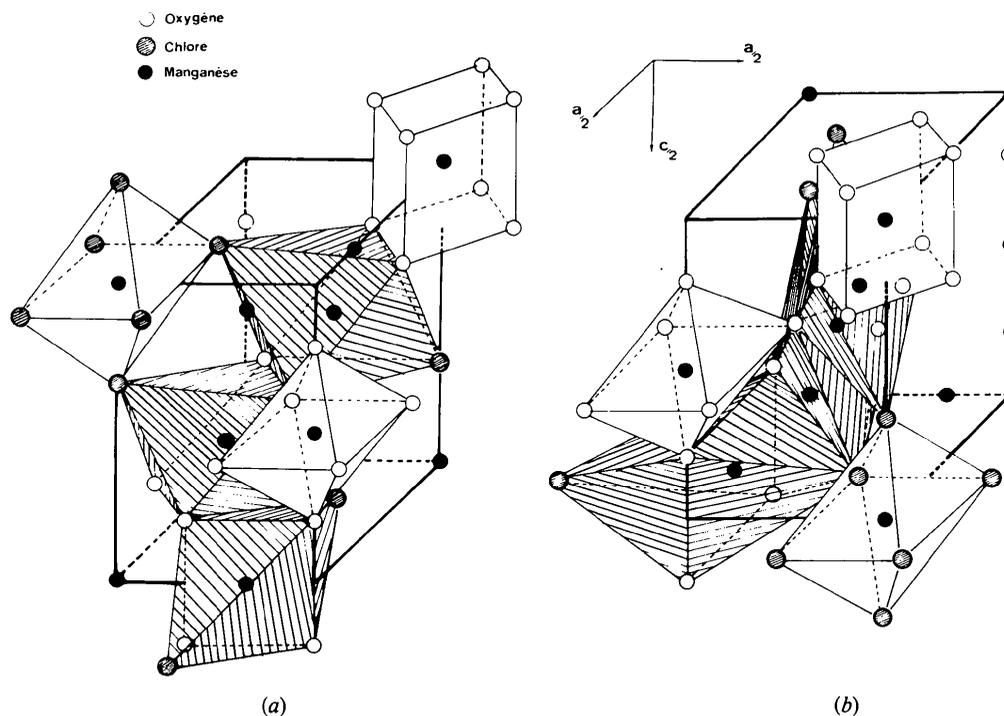


Fig. 2. Représentation des polyèdres de coordination des sites de manganèse dans $\frac{1}{8}$ ème de maille: (a) se déduit de (b) par une rotation de $\pi/2$. Les dimensions du parallélépipède sont $a/2$, $a/2$ et $c/2$. La structure complète se déduit par symétrie par rapport aux plans a et c .

et il paraît probable que ce site soit celui de deux des quatre ions Mn^{2+} , car il est symétrique et les distances manganèse-oxygène correspondent exactement à celles observées pour $Mn^{2+}-O$ (2,32 Å). Un tel voisinage existe dans les silicates grenats.

Le site 2(b) est entouré d'un octaèdre d'atomes de chlore: c'est probablement un site de Mn^{2+} , du fait de sa régularité et des distances manganèse-chlore (2,59 Å) voisines de celles rencontrées dans la littérature pour $C_5Mn_4Cl_9$ (Goodyear & Kennedy, 1973) (2,54 Å) et $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (El Saffar & Brown, 1971) (2,50 Å).

Le site 4(d), entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, pourrait être également un site Mn^{2+} , mais les distances manganèse-oxygène (2,02 Å) correspondent plutôt à Mn^{3+} . Les sites 8(i) et 16(m) ont quatre oxygènes situés aux sommets d'un carré centré sur Mn^{3+} , à des distances très courtes (1,87 et 1,91 Å) mais s'apparentant à celles trouvées dans Mn_2O_3 (Geller, 1971) (1,89 à 2,29 Å). De part et d'autre de ce plan oxygène-manganèse, on trouve deux atomes de chlore à des distances relativement grandes (2,89 Å) alors que dans la même structure $Mn^{2+}-Cl^- = 2,59$ Å. L'ensemble forme un octaèdre déformé.

Les octaèdres mixtes oxygène-chlore des sites 8(i) et 16(m) ont une arête commune. Les sites octaédriques constitués purement d'atomes de chlore, 2(b), ou d'oxygène, 4(d), sont liés aux octaèdres mixtes par chacun de leurs sommets. Le site cubique est lié par chacune de ses 12 arêtes à un octaèdre mixte, comme on peut voir sur la Fig. 2.

Comportement de la structure à haute température

A haute température (>360°C), la structure devient cubique; les axes du cube étant construits sur les diagonales de la base dans la maille quadratique: $A = B = a\sqrt{2}$, $C = c$. Quatre groupes spatiaux sont alors possibles: $Fm3$, $F432$, $F\bar{4}3m$, $Fm3m$, mais $Fm3$ est certainement à éliminer, la phase haute température

Tableau 4. Transformation des sites du système quadratique

	14/mmm	Fm3m
Mn	16 (m)	48 (h)
	8 (i)	
	4 (d)	
	2 (a)	
	2 (b)	
Cl	8 (h)	24 (e)
	4 (e)	
	4 (e)	
O	16 (k)	48 (g)
	8 (g)	
	16 (n)	

étant plus symétrique, et du fait que $Fm3$ ne contient pas d'axe d'ordre quatre.

Dans le groupe le plus symétrique, les sites du système quadratique se transforment de la façon décrite dans le Tableau 4.

Considérations sur la stabilité de la structure

Dans $MnCl_2$ (structure isotype de $CdCl_2$) ou dans $FeCl_3$ et $CrCl_3$, l'environnement des atomes de transition est un octaèdre d'atomes de chlore. Dans le cas du Mn^{3+} , l'effet Jahn-Teller tend à distordre cet octaèdre, à rapprocher certains anions et en repousser certains autres. C'est ce qui semble se passer dans $Mn_8O_{10}Cl_3$ où les sites 16(m) et 8(i) attribués à Mn^{3+} ont quatre oxygènes dans un plan à des distances très courtes (1,87 et 1,91 Å) et deux atomes de chlore de part et d'autre de ce plan à grande distance (2,89 Å).

Cette configuration mixte de quatre oxygènes et deux chlorures autour de Mn^{3+} est certainement plus stable que celle de six atomes de chlore qui sont de gros anions. C'est ce qui expliquerait que $MnCl_3$ est très instable à la température ordinaire, alors que $Mn_8O_{10}Cl_3$ se décompose vers 680°C seulement.

Nous pensons qu'il serait intéressant d'obtenir des cristaux du chlorure $MnCl_3$ à basse température pour pouvoir étudier sa structure cristalline et vérifier si certains atomes de chlore s'éloignent de Mn^{3+} dans les mêmes proportions que dans $Mn_8O_{10}Cl_3$.

Nous remercions M G. Bassi pour la collecte des intensités sur le diffractomètre Hilger & Watts, et M E. F. Bertaut pour sa critique bienveillante.

Références

- BASSI, G. C., GUITEL, J. C. & GEYNET, M. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 230-233.
 BRIGGS, T. S. (1968). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2866-2869.
 BUISSON, G. (1976). *J. Solid State Chem.* **19**, 175-178.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
 CHRISTENSEN, A. N., JOHANSSON, T. & QUEZEL, S. (1975). *Acta Chem. Scand.* **A28**, 1171-1174.
 EL SAFFAR, Z. M. & BROWN, G. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 66-73.
 GELLER, G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 821-828.
 GOODYEAR, J. & KENNEDY, D. J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2677-2680.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 LIND, M. D. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1058-1062.