

Structure de l'Hexabromure de Magnésium et de Dimanganèse Dodécahydraté, MgMn₂Br₆·12H₂O

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie, Chimie et Physique des Solides, LA 251, ISMRA-Université, 14032 Caen
CEDEX, France

(Reçu le 9 avril 1984, accepté le 20 septembre 1984)

Abstract. $M_r = 829.8$, monoclinic, $C2/m$, $a = 13.477$ (15), $b = 10.031$ (8), $c = 8.428$ (2) Å, $\beta = 110.96$ (6)°, $V = 1064$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 2.52$, $D_x = 2.59$ Mg m⁻³, $F(000) = 392$, $\lambda(\text{Ag } K\alpha) = 0.561$ Å, $\mu = 6.87$ mm⁻¹, $T = 293$ K, final $R = 0.068$ for 1589 reflexions. The crystal is built up from Mg(H₂O)₆ regular octahedra and MnBr₃(H₂O)₃ distorted polyhedra linked together by hydrogen bonds. The polyhedra are packed into stoichiometric layers perpendicular to the b axis.

Introduction. Les sels solvatés comprenant un type d'anion et deux sortes de cations permettent d'étudier le comportement des cations, l'un en présence de l'autre, envers les anions et les molécules de solvant.

Partie expérimentale. Les cristaux ont été obtenus en mélangeant dans l'eau les bromures de magnésium et de manganèse dans le rapport 1:1,09 en mole (Balarev & Duhlev, 1983). La composition des cristaux a été vérifiée par le dosage des éléments Mg, Mn et Br contenus dans le composé. Les études préliminaires aux rayons X faites avec des chambres photographiques ont montré que les cristaux appartenaient au système monoclinique. Les extinctions systématiques observées dans l'espace réciproque sont compatibles avec les groupes spatiaux $C2$, Cm et $C2/m$. La présence simultanée de lignes et de plans de Harker dans la fonction de Patterson conduit au choix du groupe spatial $C2/m$.

Un éclat grossièrement sphérique d'un diamètre de 0,5 mm, enfermé dans un tube capillaire en verre de Lindemann contenant de l'huile de paraffine, servit à l'enregistrement du spectre rayons X. Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius, $\theta \leq 40^\circ$ ($-17 < h < 17$, $0 < k < 16$, $0 < l < 15$), rayonnement $K\alpha$ de l'argent isolé par un monochromateur à lame de graphite. Paramètres de la maille déterminés à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions soigneusement centrées sur le diffractomètre ($2^\circ \leq \theta \leq 21^\circ$). 1589 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$ mesurées avec un balayage $\omega - \frac{1}{4}\theta$ de $(1,10 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(1,00 + \text{tg } \theta)\text{mm}$; ces valeurs déterminées par l'étude de quelques réflexions dans le plan $\omega\theta$.

Stabilité du cristal vérifiée par la mesure de l'intensité des taches 400, 060 et 401 toutes les 3000 s. Mesures corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation; absorption ($7,09 < A < 10,64$) évaluée à l'aide du programme *AGNOSTC* (de Meulenaer & Tompa, 1965). Les atomes de brome ont été localisés à partir de la déconvolution de la fonction de Patterson, et les autres atomes de l'unité asymétrique à l'aide des séries de Fourier. L'affinement (basé sur les F) des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique anisotropes et du facteur d'extinction secondaire isotrope (Coppens & Hamilton, 1970) avec une pondération $w = f(\sin \theta/\lambda)$ déterminée à l'aide du programme *POND* (Leclaire non publié) a conduit aux facteurs $R = 0,068$; $R_w = 0,073$; $g = 666$ (5) et aux paramètres du Tableau 1.* Les rapports Δ/σ étaient alors inférieurs à 10^{-4} . Les facteurs de diffusion des différents atomes de la maille provenaient des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les pics de la série de Fourier 'différence' ont une hauteur inférieure à $1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ mais aucun d'entre eux ne correspond à des atomes d'hydrogène des molécules d'eau.

Discussion. Les atomes de magnésium sont situés chacun à l'intérieur d'un octaèdre régulier (dans la limite des σ) constitué de six molécules d'eau (Tableau 2). Cet environnement est classique dans les sels hydratés de magnésium. Les atomes de manganèse sont entourés chacun de trois ions brome et de trois molécules d'eau qui délimitent un octaèdre très déformé (Tableau 3). Cet agencement d'atomes correspond aux polyèdres des plus petits compte tenu des distances de liaisons et d'interaction de van der Waals. En effet, un octaèdre compact (H₂O)₆ avec $\text{O} \cdots \text{O} \simeq 2,8$ Å implique des distances $\text{M}-\text{O} \simeq 2,0$ Å qui ne sont possibles qu'avec le magnésium et non avec le manganèse. Un octaèdre Br₆ avec $\text{Br} \cdots \text{Br} \simeq 3,9$ Å impose des distances

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39766: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Br(1)	0,15785 (6)	0,19363 (8)	0,1484 (1)	2,94 (2)
Br(2)	0,35154 (8)	0	0,5357 (1)	2,85 (2)
Mn	0,29879 (11)	0	0,2011 (2)	2,18 (3)
Mg	0	0	$\frac{1}{2}$	1,87 (8)
O(1)	0,4224 (5)	0,1534 (7)	0,2305 (8)	3,22 (13)
O(2)	0,2692 (8)	0	-0,0752 (10)	3,32 (19)
O(3)	0,1128 (7)	0,1439 (8)	0,5308 (12)	4,54 (20)
O(4)	0,0310 (8)	0	0,7564 (11)	4,26 (27)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) dans l'octaèdre $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$

Mg	O(3 ^v)	O(3)	O(3 ⁱⁱ)	O(3 ⁱⁱⁱ)	O(4)	O(4)
O(3 ^v)	2,045 (9)	4,089 (15)	2,887 (12)	2,896 (13)	2,900 (15)	2,889 (11)
O(3)	180,0 (3)	2,045 (9)	2,896 (13)	2,887 (12)	2,889 (11)	2,900 (15)
O(3 ⁱⁱ)	89,8 (4)	90,2 (3)	2,045 (9)	4,089 (15)	2,900 (15)	2,889 (11)
O(3 ⁱⁱⁱ)	90,2 (4)	89,8 (4)	180,0 (4)	2,045 (9)	2,889 (11)	2,900 (15)
O(4)	90,2 (4)	89,7 (4)	90,2 (4)	89,8 (4)	2,049 (9)	4,098 (15)
O(4)	89,8 (4)	90,2 (4)	89,8 (4)	90,2 (4)	180,0 (4)	2,049 (9)

Code de symétrie: (i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $-x, y, 1-z$; (iii) $x, -y, z$; (iv) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$; (v) $1-x, y, 1-z$; (vi) $\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}-z$; (vii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; (viii) $x, y, 1-z$; (ix) $x, y, 1+z$.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) dans le polyèdre $\text{MnBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (code de symétrie: voir Tableau 2)

Mn	Br(1)	Br(1 ⁱⁱⁱ)	Br(2)	O(1)	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(2)
Br(1)	2,641 (2)	3,884 (3)	3,892 (3)	3,404 (7)	4,852 (8)	3,405 (10)
Br(1 ⁱⁱⁱ)	94,69 (10)	2,641 (2)	3,892 (3)	4,852 (8)	3,404 (7)	3,405 (10)
Br(2)	94,70 (6)	94,70 (6)	2,651 (2)	3,414 (8)	3,414 (8)	4,863 (10)
O(1)	88,6 (2)	175,1 (3)	88,6 (2)	2,215 (7)	3,077 (10)	3,076 (9)
O(1 ⁱⁱⁱ)	175,1 (2)	88,6 (2)	88,6 (2)	88,0 (3)	2,215 (7)	3,076 (9)
O(2)	88,6 (2)	88,6 (2)	175,2 (3)	87,9 (3)	87,9 (3)	2,217 (9)

Tableau 4. Liaisons hydrogène prévues (code de symétrie: voir Tableau 2)

O(1)···Br(1 ⁱⁱⁱ)	3,354 (7)	O(3)···Br(1)	3,522 (11)
O(1)···Br(2 ^v)	3,352 (7)	O(3)···Br(2)	3,513 (10)
O(2)···Br(1 ⁱⁱⁱ)	3,351 (5)	O(4)···O(2 ⁱⁱⁱ)	3,009 (15)
O(2)···Br(1 ^v)	3,351 (5)	O(4)···Br(1 ^v)	3,515 (10)
O(3)···O(1 ⁱⁱⁱ)	3,015 (12)	O(4)···Br(1 ⁱⁱⁱ)	3,515 (10)

Acta Cryst. (1985), **C41**, 170–173

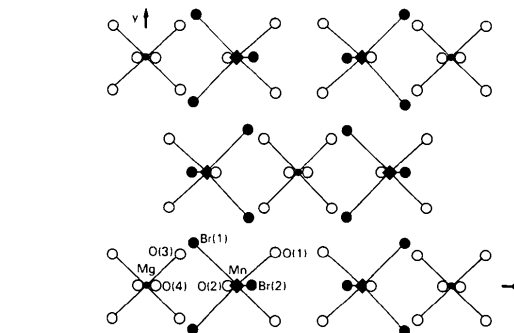
Tribarium Titanium(IV) Diruthenate(IV), $\text{Ba}_3\text{TiRu}_2\text{O}_9$, a Rietveld Refinement of Neutron Powder Diffraction Data

BY D. VERDOES, H. W. ZANDBERGEN AND D. J. W. IJDO

Gorlaeus Laboratories, State University, Leiden, PO Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands

(Received 16 May 1984; accepted 27 September 1984)

Abstract. $M_r = 806.11$, hexagonal, $Z = 2$, $P6_3/mmc$. At room temperature: $a = 5.7155(1)$, $c = 14.0298(5)$ Å, $V = 396.92(2)$ Å³, $D_x = 6.7450(4)$ Mg m⁻³. At 1.2 K: $a = 5.7046(1)$, $c =$

Fig. 1. Projection de la structure suivant c .

$M-\text{Br} \approx 2,76$ Å supérieures à celles observées dans cette structure ($\text{Mn}-\text{Br} = 2,641$ Å).

Ces polyèdres $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ et $\text{MnBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ se répartissent dans des couches stoechiométriques perpendiculaires à l'axe b (Fig. 1). La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes entre les polyèdres de coordination (Tableau 4). Les distances permettent de prévoir que chaque molécule d'eau liée au magnésium échange une liaison simple avec une molécule d'eau du polyèdre de coordination du manganèse, et une liaison bifurquée sur deux ions brome alors que les molécules d'eau liées au manganèse n'échangent que des liaisons hydrogène simples avec des ions brome.

Références

- BALAREV, C. & DUHLEV, R. (1983). *Zh. Neorg. Khim.* **28**, 2639–2646.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

$14.0080(6)$ Å, $V = 394.78(2)$ Å³, $D_x = 6.7815(4)$ Mg m⁻³. The structure has been refined by Rietveld analysis of powder neutron diffraction data recorded at room temperature and at 1.2 K [$\lambda =$