

Structure Cristalline du Solvate du Bromure Mercurique avec l'Acetonitrile: $3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

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, $3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, 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 Rinsky 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 HgBr_2 and CH_3CN molecules correspond to those which have been found in previous works. The cohesion of the crystal structure arises from a combination of $\text{Hg} \cdots \text{Br}$ and $\text{Hg} \cdots \text{N}$ contacts whose lengths are less than the van der Waals distances. A $\text{Br} \cdots \text{Br}$ 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 solvate. Nous avons donc effectué la détermination de sa structure cristalline, pour savoir si elle présentait une trame de molécules HgBr_2 possédant des analogies plus étroites avec l'arrangement des molécules du bromure pur que celles constatées principalement entre les composés $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 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 mercure-brome 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 $\{110\}$ $\{111\}$ $\{\bar{1}11\}$,

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 cristallographiques*

Formule chimique:	$3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
	$[\text{HgBr}_2, 0,33(\pm 0,02)\text{CH}_3\text{CN}]$
Paramètres de la maille:	$[\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}]$
a	$= 18,685 \pm 0,015 \text{ \AA}$
b	$= 11,228 \pm 0,011$
c	$= 6,875 \pm 0,010$
β	$= 92,5 \pm 0,2^\circ$
V	$= 1440 \text{ \AA}^3$
d_{mes}	$= 5,48 \pm 0,3 (20^\circ\text{C})$
d_{cal}	$= 5,15$
Z	$= 4 (3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN})$
G.S.	$C2/c$
Extinctions:	$h+k=2n+1 (hkl)$
	$l=2n+1 (h0l)$

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 $3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. 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 ($\mu_r \text{Cu } K\alpha = 880 \text{ cm}^{-1}$), 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 équi-inclinaison, 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} 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 $(I_{hkl} - I_{h\bar{k}l})/I_{\text{moyenne}}$ 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.

Détermination 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 1.

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 anormale 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 $\sin \theta/\lambda$ 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 ambiguïté, 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 HgBr_2 . La formule chimique se trouve donc ainsi confirmée, de même que le groupe spatial $C2/c$.

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

Molécules CH_3CN

Les longueurs des liaisons C-C et C≡N (Tableau 6) sont en accord avec celles indiquées dans de précédentes mesures, soit pour CH_3CN 'libre' étudié par diffraction des électrons (1), soit pour CH_3CN inclus dans des composés cristallisés, étudiés par diffraction des rayons X (2, 3, 4, 5).

Tableau 6. Distances interatomiques dans la molécule CH_3CN

	Références	C-C	C≡N
$3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$		1,54 (10) Å	1,07 (10) Å
CH_3CN	(1)	1,46 (2)	1,15 (3)
$\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	(2)	1,52*	1,14*
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	(3)	1,42*	1,18*
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	(4)	1,43 (4)	1,09 (4)
		1,45 (4)	1,11 (4)
$2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Br}_2$	(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 $\text{Hg} \cdots \text{Br}$ et $\text{Hg} \cdots \text{N}$ qui figurent dans le Tableau 7 où nous donnons les distances de van der Waals correspondantes.

Toutes les autres liaisons intermoléculaires possè-

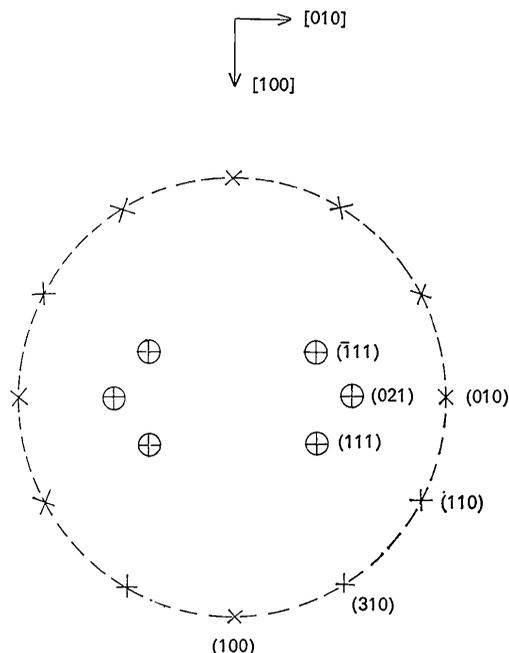


Fig. 1. $3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$: Projection stéréographique.

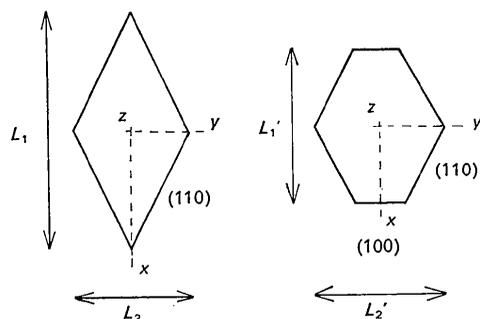


Fig. 2. Sections des deux cristaux utilisés.

$$L_1 = 45 \pm 2\mu \quad L_1' = 22 \pm 1,5\mu$$

$$L_2 = 27,5 \pm 1,5\mu \quad L_2' = 25,8 \pm 1,5\mu$$

Tableau 7. Liaisons intermoléculaires

Molécules $\text{HgBr}_2 \cdots \text{HgBr}_2$	
Distance de van der Waals $\text{Hg} \cdots \text{Br} = 3,45$ Å	
$\text{Hg}(11) \cdots \text{Br}(21)$	= 3,243 (5) Å
$\text{Hg}(11) \cdots \text{Br}(12)$	= 3,270 (5) Å
$\text{Hg}(11) \cdots \text{Br}(12', [00\bar{1}])$	= 3,326 (5) Å
$\text{Hg}(11) \cdots \text{Br}(14', [0\bar{1}0])$	= 3,390 (5) Å
$\text{Hg}(21) \cdots \text{Br}(11)$	= 3,400 (5) Å
$\text{Hg}(21) \cdots \text{Br}(22, [0\bar{1}0])$	= 3,457 (5) Å

Molécules $\text{HgBr}_2 \cdots \text{CH}_3\text{CN}$	
Distance de van der Waals $\text{Hg} \cdots \text{N} = 3,07$ Å	
$\text{Hg}(21) \cdots \text{N}(21)$	= 2,77 (7) Å

Tableau 5. Géométrie des molécules HgBr_2

	Références	Distances Hg-Br		Br-Hg-Br
$3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$		$\text{Hg}(11)-\text{Br}(11)$	2,424 (5) Å	176,2 (2)°
		$\text{Hg}(11)-\text{Br}(11')$	2,415 (5)	
		$\text{Hg}(21)-\text{Br}(21)$	2,428 (5)	
HgBr_2	(1)	Hg-Br	2,490 (100)	175,4 (2)
$\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	(2)	Hg-Br (1)	2,473 (12)	174,6 (4)
		Hg-Br (2)	2,477 (12)	
$\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	(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)

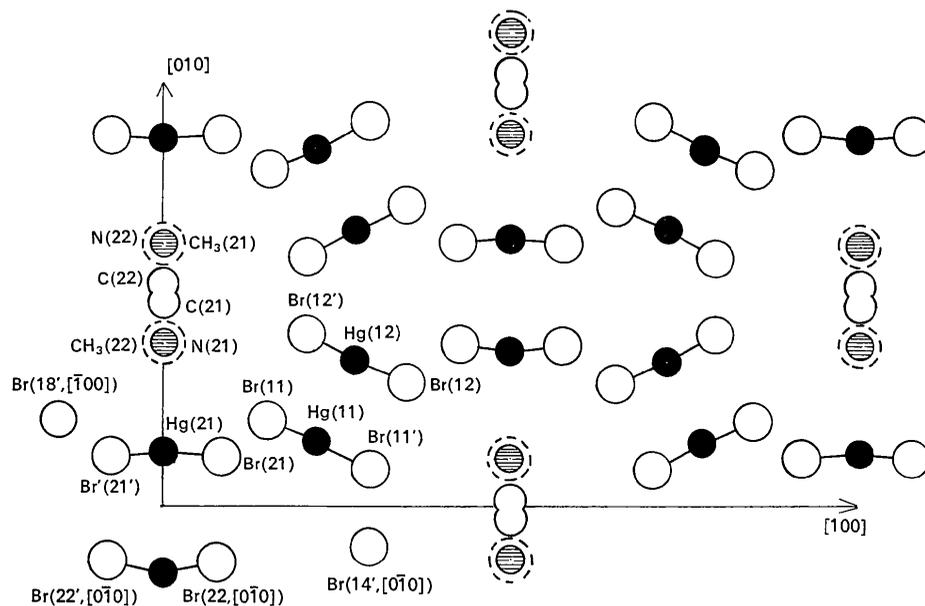


Fig. 3. Projection parallèle à $[001]$ de $3\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Grands cercles: atomes de brome. Petits cercles: atomes de carbone. Grands cercles en pointillé: groupements méthyles. Cercles noirs: atomes de mercure. Cercles hachurés: atomes d'azote.

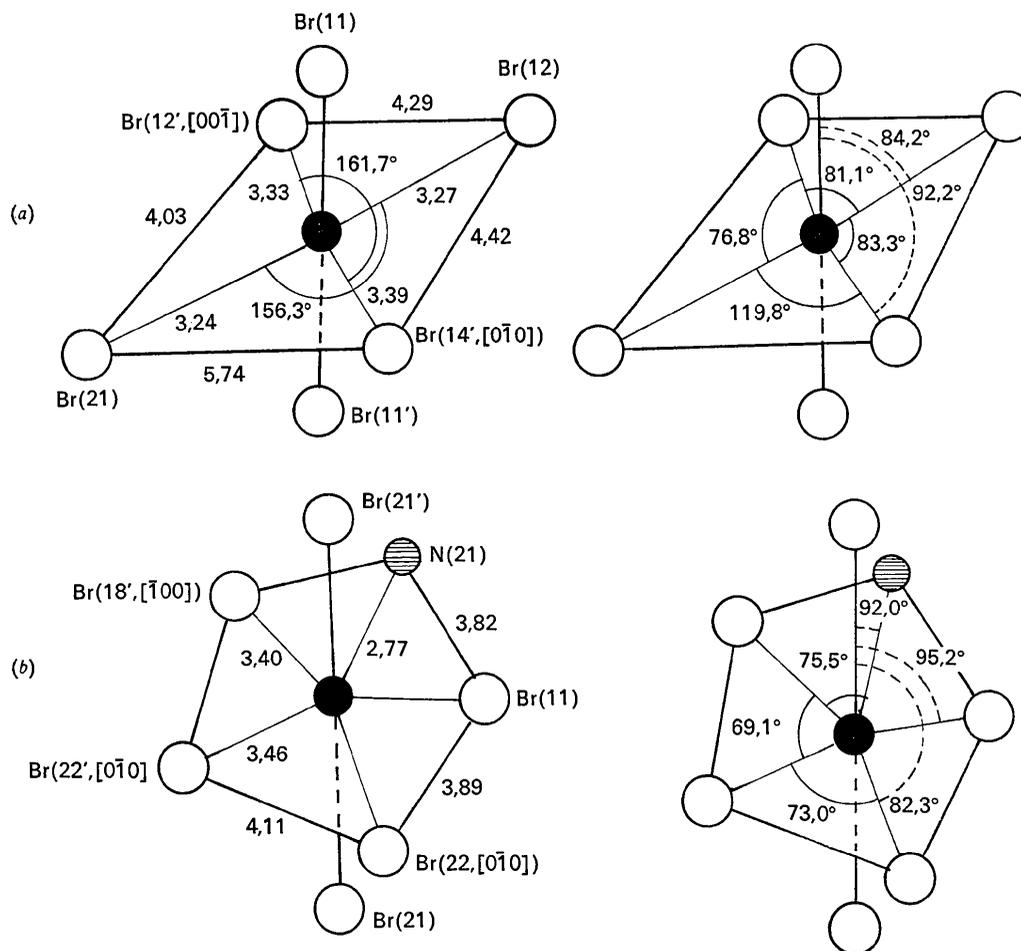


Fig. 4. Coordination des atomes de mercure. (a) Hg(11). (b) Hg(21). Les angles sont connus en moyenne à 2/10 de degré près.

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 $\bar{1}$]) 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 coordination 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···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···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(C₂H₅N)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 mercure–brome 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.