

1973; Williams, 1966; Engebretson & Rundle, 1964; Williams, Dumke & Rundle, 1962; Power & Jones, 1971; Schaefer & Wheatley, 1966; Semmingsen, 1972). C(7)–O(1) and C(9)–O(2) are equivalent, as are C(7)–C(8) and C(8)–C(9), which suggests that the enol hydrogen atom is either symmetrically located or disordered between two positions either side of the O...O centre. The latter description is more probable, arising from equal contributions from (II) and (III).

This work was carried out during the tenure of a Research Fellowship from the Australian Institute of Nuclear Science and Engineering. The use of X-ray diffraction facilities at the Australian Atomic Energy Commission Research Establishment is gratefully acknowledged.

References

- BEECH, A. MCG. & EBERHARDT, J. E. (1973). *Semiconductor X-ray Spectrometer System Type 454*, Report AAEC/E297, Australian Atomic Energy Commission.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- ELCOMBE, M. M., COX, G. W., PRYOR, A. W. & MOORE, F. H. (1971). *Programs for the Management and Processing of Neutron Diffraction Data*, Report AAEC/TM578, Australian Atomic Energy Commission.
- ENGBRETSON, G. R. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 574–581.
- HOLLANDER, F. J., TEMPLETON, D. H. & ZALKIN, A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1552–1553.
- MANYIK, R. M., FROSTICK, F. C., SANDERSON, J. J. & HAUSER, C. R. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 5030–5032.
- MOORE, F. H. (1972). IXth Congress of the International Union of Crystallography, Kyoto.
- POWER, L. F. & JONES, R. D. G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 181–184.
- SARDELLA, D. J., HEINERT, D. H. & SHAPIRO, B. L. (1969). *J. Org. Chem.* **34**, 2817–2821.
- SCHAEFER, J. P. & WHEATLEY, P. J. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 528–532.
- SEMMINGSSEN, D. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 143–154.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3183.
- WILLIAMS, D. E. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 340–349.
- WILLIAMS, D. E., DUMKE, W. L. & RUNDLE, R. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 627–635.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 303

Die Kristallstruktur von Äthylammoniumtetrachlormanganat(II) bei Raumtemperatur

VON WULF DEPMEIER

Laboratorium für Festkörperchemie, Universität Konstanz, D-775 Konstanz, Postfach 7733, BRD

(Eingegangen am 13. Juni 1975; angenommen am 2. September 1975)

Abstract. Orthorhombic, No. 64 *Abma* (= *Cmca* in standard setting), $a = 7.353$ (1), $b = 7.258$ (1), $c = 22.087$ (4) Å, $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$, $M = 288.86$, $Z = 4$, $D_x = 1.627$, $D_{pykn} = 1.67$ g cm⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 19.7$ cm⁻¹. The plate-like crystals were prepared by slow evaporation of a solution of $C_2H_5NH_3Cl$ and $MnCl_2$ in a mixture of water and ethanol. Bond length consideration resulted in a split-atom model with each carbon randomly occupying two symmetry-related positions. Least-squares refinement of a model with unusually large axes of thermal ellipsoids of the carbon atoms yielded a residual as good as the split-atom model.

Einführung. Rosafarbene, tafelige Kristalle von $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ (im folgenden C2MNRT genannt) wurden durch langsames Verdunsten einer Lösung von $C_2H_5NH_3Cl$ und $MnCl_2$ in einem Gemisch von Wasser und Äthanol erhalten. Eine mit $Cr K\alpha$ Strahlung hergestellte Guinieraufnahme wurde mit Hilfe des Programms *LATCON* (Schwarzenbach, 1971) ausgewertet und ergab die oben aufgeführten Gitterkonstanten.

Präzessionsaufnahmen zeigten die Lauegruppe *mmm* und die Auslöschungsgesetze für *hkl*: $k+l=2n+1$, $0kl$: $k=2n+1$ und $hk0$: $h=2n+1$. Daraus ergab sich als Raumgruppe Nr. 64 *Abma* (*Cmca* in der Standardaufstellung). Die ebenfalls mögliche azentrische Raumgruppe *Ab2₁n* konnte wegen der Analogie zu $(C_3H_7NH_3)_2MnCl_4$ (Peterson & Willett, 1972) und wegen der Verteilung der *E*-Werte, die gut mit dem theoretischen zentrosymmetrischen Fall übereinstimmte, ausgeschlossen werden.

Die Sammlung der Intensitäten fand auf einem Nonius CAD4-Diffraktometer mit monochromatisierter $Mo K\alpha$ -Strahlung im Bereich von $\sin \theta/\lambda \leq 0,8105$ statt. Der verwendete Kristall war plättchenförmig mit den ungefähren Dimensionen $0,06 \times 0,06 \times 0,01$ cm und befand sich in einer Glaskapillare. Die Rohdaten wurden wie üblich korrigiert, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Es standen insgesamt 1392 symmetrieunabhängige Reflexe zur Verfügung, von denen 713 signifikant von Null verschieden waren. Die totale Zahl möglicher symmetrieunabhängiger Reflexe betrug 1392.

hängiger Reflexe ohne Berücksichtigung der serialen Auslöschungen betrug 6895.

Als Startpunkt der Strukturbestimmung dienten die Punktlagen des Mangans und des Chlors in der Verbindung $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ von Peterson & Willett (1972). Mit Kleinste-Quadrate- und Fourierrechnungen gelang es rasch, die Koordinaten der anderen Nichtwasserstoffatome festzulegen. Verfeinert wurde mit Einheitsgewichten, zwei Skalierungsfaktoren, Dispersionskorrektur für Mangan und Chlor sowie anisotropen Temperaturfaktoren. Die Werte für $\Delta f'$ und $\Delta f''$ sowie die Atomformfaktoren für C, N und Mn^{2+} bzw. Cl^- wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, 1968), entnommen. Nicht beobachtete Reflexe trugen nur dann zur Verfeinerung bei, wenn $F_c > F_o$ galt. Dazu wurde ihr F_o gleich der Signifikanzschwelle von 3σ gesetzt. Bei der Berechnung des R -Wertes wurden die nicht beobachteten Reflexe nicht einbezogen.

Zwei Modelle führten zum gleichen abschliessenden R -Wert von 0,099 ($R = \frac{\sum |F_o| - \sum |F_c|}{\sum |F_c|}$): Ein 'Non-split-Atom-Modell' und ein 'Split-Atom-Modell', in dem jedem der beiden Kohlenstoffe erlaubt worden war, sich mit halber Besetzungswahrscheinlichkeit auf zwei symmetrisch äquivalente Lagen zu verteilen. Diskussion der Bindungslängen führte schliesslich zur Bevorzugung des 'Split-Atom-Modells'. Die in diesem Modell verfeinerten Positionsparameter und Temperaturfaktorkoeffizienten der Nichtwasserstoffatome sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoramplituden sind erhältlich.* Der relativ schlechte R -Wert dürfte auf die fehlende Absorptionskorrektur zurückzuführen

* Die Liste der Strukturfaktoren ist bei der British*Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31341, 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

sein. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind aus Fig. 2 zu entnehmen. Fig. 1 zeigt eine Elementarzelle.

Es wurden Versuche unternommen, die Wasserstoffe zu lokalisieren, jedoch gelang dies nicht. Von der Auswertung eines Neutronenbeugungsexperimentes an der Titelsubstanz soll später berichtet werden. Die benötigten Rechenprogramme entstammten dem X-RAY System (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970).

Tabelle 1. *Positionsparameter der Nichtwasserstoffatome von $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$, 20°C, Split-Atom-Modell*

Die in Klammern angegebene Standardabweichung der freien Parameter bezieht sich auf die letzte Stelle.

	x	y	z
Mn	0,0	0,5	0,5
Cl(1)	-0,25	0,75	0,5086 (2)
Cl(2)	0,0362 (5)	0,5	0,6109 (2)
N	0,484 (2)	0,5	0,6008 (5)
C(1)	0,556 (4)	0,547 (5)	0,662 (1)
C(2)	0,456 (15)	0,439 (5)	0,710 (1)

Diskussion. Die interessanten strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MCl_4$ mit $M = Cu, Fe, Mn$ haben zu einer beträchtlichen Zahl von Arbeiten auf diesem Gebiet geführt. Eine Zusammenstellung von veröffentlichten Arbeiten über die magnetischen Eigenschaften findet man bei de Jongh & Miedema (1974).

Von besonderem Interesse ist das Problem der Polymorphie. So existiert $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ in mindestens drei verschiedenen Phasen (Arend, Hofmann & Waldner, 1973; Arend, Hofmann & Felsche, 1974).*

* Die in dieser Arbeit für $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ angegebenen Strukturdaten müssen wie folgt geändert werden: a and b sind zu vertauschen, Raumgruppe ist $Abma$.

Tabelle 2. *Anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten der Nichtwasserstoffatome von $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$, 20°C, Split-Atom-Modell. Die Werte der U_{ij} sind mit 10^2 multipliziert*

Die in Klammern angegebene Standardabweichung der freien Koeffizienten bezieht sich auf die letzte Stelle.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn	2,71 (9)	2,22 (9)	2,9 (1)	0,0	-0,14 (8)	0,0
Cl(1)	2,8 (1)	2,8 (1)	6,8 (2)	0,5 (1)	0,0	0,0
Cl(2)	5,3 (2)	8,9 (3)	2,9 (1,4)	0,0	-0,1 (1)	0,0
N	6,1 (7)	6,1 (7)	2,9 (5)	0,0	-0,4 (5)	0,0
C(1)	9 (2)	11 (4)	6 (1)	-5 (2)	-0,5 (12)	-1,5 (16)
C(2)	16 (3)	17 (5)	4 (1)	11 (3)	-1 (1)	-1 (1,5)

Tabelle 3. *Vergleich der Bindungslängen N-C(1) und C(1)-C(2) sowie des Winkels an C(1)*

	$(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$	Nonsplit-Modell	Split-Modell	erwartete Werte
N-C(1) [Å]	1,37	1,47	1,49	1,48
C(1)-C(2) [Å]	1,35	1,34	1,52	1,54
\angle -N-C(1)-C(2) [°]	124	120	110	109,5

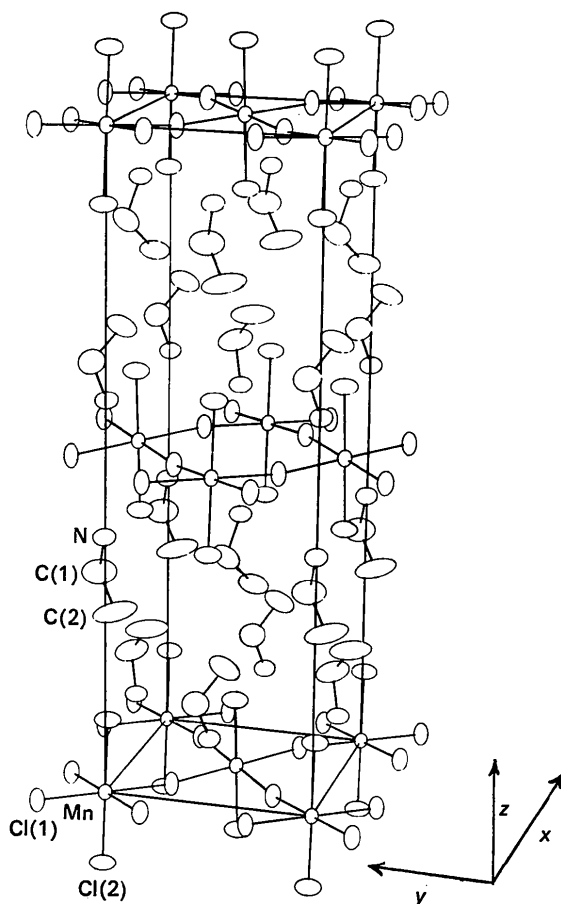


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung (Johnson, 1965) von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$, Split-Atom-Modell, Raumtemperatur.

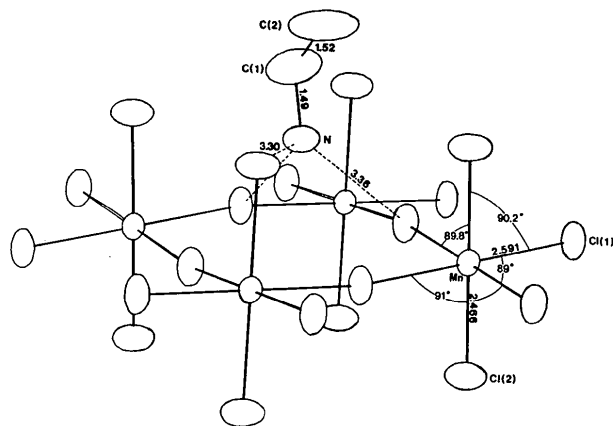


Fig. 2. Ausschnitt aus Fig. 1. Die von einem N-Atom ausgehenden Wasserstoffbrücken sind gestrichelt gezeichnet. Die Standardabweichungen der eingezeichneten Bindungslängen (in Å) betragen zwischen 0,001 und 0,04 Å [C(1)–C(2)]. Die Standardabweichung der eingezeichneten Bindungswinkel beträgt bis $0,1^\circ$ [Cl(1)–Cl(2)].

Für das Verständnis der Phasenübergänge ist die Kenntnis der Strukturen auf beiden Seiten des Übergangs notwendig. Aus diesem Grund ist die Struktur von C2MNRT aufgeklärt worden.

Die Struktur von C2MNRT entspricht weitgehend der von $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (Peterson & Willett, 1972). Die Mn–Cl-Abstände sind im wesentlichen gleich; es herrscht das gleiche Wasserstoffbrückensystem. In Richtung [100] aufeinanderfolgende Ketten eckenverknüpfter MnCl_6 -Oktaeder sind in C2MNRT waschbrettartig gegeneinander um $12,4^\circ$ verkippt. Dieser Winkel beträgt in $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ $16,3^\circ$. Der wesentliche Unterschied besteht in der Alkylkette. Tabelle 3 enthält die Längen der Bindungen N–C(1) und C(1)–C(2) sowie den Winkel an C(1) für $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$, das Nonsplit-Atom-Modell, das Split-Atom-Modell und die erwarteten durchschnittlichen Werte.

Die gute Übereinstimmung von Bindungslängen und Winkel des Split-Atom-Modells mit den theoretischen Werten führte zur Bevorzugung dieses Modells. Darin liegen die Kohlenstoffatome der als starr betrachteten N–C(1)–C(2)-Gruppe auf verschiedenen Seiten der Spiegelebene in $y=0,5$. Da hierdurch zu jeder Kohlenstofflage eine symmetrisch äquivalente entsteht, muss man annehmen, dass die Kohlenstofflagen statistisch mit halber Besetzungswahrscheinlichkeit belegt sind.

Gegen das Nonsplit-Atom-Modell sprachen auch die ungewöhnlich langen Achsen der Schwingungsellipsoide von C(1) und C(2). Diese hatten Werte von 0,52 bzw. 0,62 Å in Richtung y .

Weitere Untersuchungen über die verschiedenen Strukturen von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ und $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ laufen oder sind geplant.

Der Autor dankt Herrn Professor Felsche für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Dr Littke, Universität Freiburg, für die Durchführung der Diffraktormessung.

Literatur

- AREND, H., HOFMANN, R. & FELSCHE, J. (1974). *Ferroelectrics*, **8**, 413–415.
- AREND, H., HOFMANN, R. & WALDNER, F. (1973). *Solid State Commun.* **13**, 1629–1632.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, revised.
- JONGH, L. J. DE & MIEDEMA, A. R. (1974). *Adv. Phys.* **23**, 1–260.
- PETERSON, E. R. & WILLETT, R. D. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**, 1879–1882.
- SCHWARZENBACH, D. (1971). *LATCON. A General Program for the LS-Refinement of Lattice Constants*, ETH-Zürich.
- STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). *The X-RAY System of Crystallographic Programs*, Version of July 1970.