

Manganèse(II) Chrome(II) Diiodure: Phase β de (Mn,Cr)I₂

PAR LUC GUEN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences d'Abidjan, Côte d'Ivoire

ET NGUYEN-HUY-DUNG

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale associé au CNRS, n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 27 juin 1975, accepté le 17 septembre 1975)

Abstract. β Phase of (Mn₂Cr)I₂. Monoclinic $B2/m$. $a = 7.441$ (2), $b = 7.448$ (2), $c = 3.978$ (2) Å, $\gamma = 113.66$ (2)°; $Z = 2$. $\mu = 175.2$ cm⁻¹ ($\lambda = 0.7107$ Å). Final $R = 0.065$. This phase is isotypic with monoclinic CrI₂. A cooperative Jahn-Teller effect is found in (Mn,Cr)I₂ as in CrI₂, but with different values of the metal-iodine distance ratio.

Introduction. On sait que le chrome(II) de configuration électronique externe $3d^4$ manifeste un effet Jahn-Teller en présence de ligands à champ faible tels que les halogénures. Il nous a semblé intéressant d'étudier quantitativement l'évolution de cette déformation Jahn-Teller dans les iodures mixtes de chrome et de métaux divalents inactifs tels que manganèse(II) ou fer(II). L'effet de la dilution du chrome(II) par de tels ions M^{II} pourra être estimé directement par le rapport des longueurs des liaisons longues et courtes métal-iodure dans les octaèdres (MI₆) (M = Cr, Fe, Mn).

Tracy, Gregory, Stewart & Lingafelter (1962) ont décrit une variété monoclinique CrI₂, de paramètres $a = 7,505$ (4); $b = 7,545$ (4); $c = 3,924$ (4) Å; $\gamma = 115,31^\circ$; et de groupe spatial $B2/m$. L'un de nous (voir Guen, Alléaume, Eholié & Flahaut, 1972) a montré l'existence dans le système chrome-iodure d'une deuxième variété d'iodure de chrome CrI₂, orthorhombique (que nous désignerons par phase α dans notre étude) de groupe spatial $Cmc2_1$, de paramètres $a = 7,560$ (6); $b = 3,915$ (3); $c = 13,553$ (2) Å.

Les structures cristallines de ces deux variétés de CrI₂ monoclinique (β) et orthorhombique (α) ont été résolues respectivement par Tracy *et al.* (1962) et Besrest & Jaulmes (1973). Dans ces deux phases nous pouvions déjà remarquer que l'octaèdre formé par l'iodure autour du chrome(II) présente une déformation par effet Jahn-Teller identique: en effet le rapport des distances longues (L_1) et courtes (L_2) chrome-iodure dans les deux octaèdres (CrI₆) est de 1,18.

L'étude du système MnI₂-CrI₂, comme celle du système FeI₂-CrI₂ (Guen, Nguyen-Huy-Dung, Eholié & Flahaut, 1975) révèle, en dehors de la phase α CrI₂, l'existence de deux phases intermédiaires: β monoclinique de composition $\rho = \text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Cr})$ voisine de 0,30 et γ rhomboédrique, de composition ρ voisine de 0,70, chacune d'elles présentant des domaines d'homogénéité peu étendus.

Un monocristal de la phase β (Mn,Cr)I₂ de très bonne qualité a pu être isolé à partir d'une préparation de composition $\rho = 0,30$ obtenue par union directe des éléments puis chauffage du mélange à 600°C pendant une semaine suivi d'un recuit à 300°C pendant quatre jours. L'étude quantitative à la microsonde de Castaing sur deux autres monocristaux de la même préparation a permis d'évaluer la teneur en métaux de celle-ci ($\rho = 0,26$).

Le cristal étudié se présente sous la forme d'un parallélépipède de $360 \times 125 \times 30$ μm . Les seules réflexions systématiquement éteintes sont telles que $h+l=2n+1$ ce qui est caractéristique des groupes spatiaux $B2/m$, Bm et $B2$. Les intensités relatives des réflexions hkl de même parité en l sont semblables à la décroissance en $\sin \theta/\lambda$ près. On en déduit que les atomes sont situés sur des miroirs m en $z = \pm 0,25$, ce qui permet d'exclure le groupe $B2$. Nous verrons que l'affinement convergera bien dans le groupe $B2/m$ ce qui nous autorisera à rejeter *a posteriori* le groupe Bm .

650 réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre à trois cercles XRD6 jusqu'à l'angle $2\theta = 96^\circ$ par la méthode du cristal stationnaire et du compteur stationnaire en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Les intensités ont été ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis mises à l'échelle absolue suivant la méthode statistique de Wilson.

Les paramètres cristallins de (Mn,Cr)I₂ et le calcul de la fonction de Patterson ont montré l'isotypie de

Tableau 1. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes avec leurs écarts-type

| | x | y | z | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | $\beta_{13} = \beta_{23}$ |
|---|------------|------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|
| I | 0,7374 (4) | 0,2417 (5) | 0 | 0,0083 (4) | 0,0069 (4) | 0,0023 (1) | 0,0014 (3) | 0 |
| M | 0 | 0 | 0 | 0,010 (2) | 0,0012 (2) | 0,026 (5) | 0,002 (1) | 0 |

cette structure avec celle de CrI₂ β (Tracy *et al.*, 1962). A partir des hypothèses structurales de ces auteurs l'affinement par le programme des moindres carrés de Busing Martin, & Levy (1962) a convergé à la valeur $R=0,12$ et en dehors des figures d'anisotropie aucun autre atome métallique n'est apparu sur la carte de série de Fourier des différences. Nous sommes ainsi obligés d'admettre que les atomes de chrome et de manganèse occupent en désordre le même site 2(a). En affinant les coefficients de température anisotrope β_{ij} , on obtient $R=0,09$. La valeur du coefficient d'absorption linéaire $\mu=175,2 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda=0,7107 \text{ \AA}$) et la forme du cristal ont rendu nécessaires les corrections d'absorption. Nous les avons effectuées à l'aide du programme de Wehe, Busing & Levy (1962) sur un modèle de polyèdre convexe. Le facteur R s'est stabilisé finalement à 0,065 en utilisant 250 réflexions dont les facteurs de structure sont supérieurs à 20, limite en dessous de laquelle le rapport intensité/fond continu est beaucoup trop faible pour que la mesure conserve un sens. Les paramètres de position et d'agitation thermique anisotrope β_{ij} des atomes sont consignés dans le Tableau 1.* Les termes β_{ij} sont les coefficients intervenant dans l'expression: $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

Discussion. Les paramètres atomiques de (Mn,Cr)I₂ sont très proches de ceux publiés par Tracy *et al.* pour la variété β de CrI₂ monoclinique. Les deux structures CrI₂ monoclinique et (Mn,Cr)I₂ (Fig. 1) sont donc isotypes. En effet, dans ces deux composés, la structure est constituée d'octaèdres (MI₆) où M désigne le chrome ou le manganèse. Ces octaèdres déformés par l'effet Jahn-Teller mettent en commun une arête. Mais ces deux structures se différencient essentiellement par l'ampleur de la distorsion de leurs octaèdres qui fait que les distances longues métal-iode (L_1) se raccourcissent tandis que les distances courtes (L_2) (Tableau 2) s'allongent en passant de CrI₂ β à (Mn,Cr)I₂. Une évolution tout à fait identique a été observée lors de l'étude d'une autre phase isotype (Fe,Cr)I₂ β . (Guen *et al.*, 1975). Le rapport L_1/L_2 diminue donc au fur et à mesure de la substitution du chrome(II) par du fer(II) ou du manganèse(II). Cette substitution paraîtrait s'effectuer de façon désordonnée. De toutes façons, l'existence éventuelle d'une mise en ordre sur les sites métalliques serait difficile à mettre en évidence, les facteurs de diffusion du chrome et du manganèse étant

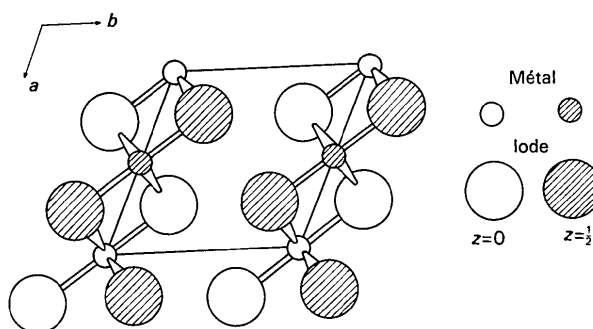


Fig. 1. Projection de la structure suivant c.

très proches. En posant des clichés avec un monochromateur nous n'avons pas pu mettre en évidence de diffusion en dehors des réflexions de Bragg même au voisinage de l'origine du réseau réciproque.

Tableau 2. Evolution de l'effet Jahn-Teller dans les octaèdres (MI₆) de différents composés appartenant aux systèmes Cr-I, Cr-Mn-I et Cr-Fe-I

Les distances Cr-I sont désignées par L_1 et L_2 .

| | CrI ₂ β monoclinique | CrI ₂ α orthorhombique | Phase β (Mn,Cr) I ₂ | Phase β (Fe,Cr) I ₂ |
|-------------------|--|---|---|---|
| $L_1(\text{\AA})$ | 3,237 | 3,23 (1) | 3,144 (4) | 3,12 (1) |
| $L_2(\text{\AA})$ | 2,740 | 2,735 (5) | 2,787 (2) | 2,755 (1) |
| L_1/L_2 | 1,18 | 1,18 | 1,13 | 1,13 |

Conclusion. L'étude de la phase β monoclinique de (Mn,Cr)I₂ a confirmé l'isotypie avec la phase monoclinique CrI₂ décrite par Tracy *et al.* (1962). Un effet Jahn-Teller a pu être mis en évidence qui va s'affaiblissant avec la dilution du chrome(II) par du manganèse(II). Aucun phénomène de mise en ordre sur des sites métalliques n'a pu être décelé. Ainsi Cr²⁺ et Mn²⁺ se placent bien en désordre statistique sur le même site.

Références

- BESREST, F. & JAULMES, S. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1560-1563.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, M. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- GUEN, L., ALLÉAUME, R., EHOlié, R. & FLAHAUT, J. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C.*, 275, 111-114.
- GUEN, L., NGUYEN-HUY-DUNG, EHOlié, R. & FLAHAUT, J. (1975). *Ann. Chim.* 10, 11-16.
- TRACY, J. W., GREGORY, N. W., STEWART, J. M. & LINGAFELTER, E. C. (1962). *Acta Cryst.* 15, 460-463.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-229.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31390 (7 pp.)). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.