

- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Oxford: Pergamon Press.
- GARCÍA-GONZÁLEZ, F., FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. & FUENTES-MOTA, J. (1972). *Carbohydr. Rev.* **22**, 436–440.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Birmingham: Kynoch Press.
- JIMÉNEZ-GARAY, R., LÓPEZ-CASTRO, A. & MÁRQUEZ, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1801–1805.
- NATARAJAN, S., SAKÉ GOWDA D. S. & CARTZ, L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 401–407.
- NORMENT, H. G. & KARLE, I. L. (1962). *Acta Cryst.* **B15**, 873–878.
- PÉREZ-GARRIDO, S., CONDE, A. & MÁRQUEZ, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2348–2352.
- PÉREZ-GARRIDO, S., LÓPEZ-CASTRO, A. & MÁRQUEZ, R. (1973). *An. Fis.* **69**, 179–188.
- RAHMAN, A. & WILSON, H. R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2260–2270.
- SILVERTON, J. V. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 293–298.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1371

Le Tétrachloromanganate(II) de Pyridinium 2 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+ \cdot [\text{MnCl}_4]^{2-}$ et le Tétrabromomanganate(II) de Pyridinium 2 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+ \cdot [\text{MnBr}_4]^{2-}$

PAR CLAUDE BRASSY

Laboratoire de Chimie Structurale, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers-Cédex, France

RENÉ ROBERT

Laboratoire de Luminescence II, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers-Cédex, France

ET BERNARD BACHET ET RAYMOND CHEVALIER

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 Place Jussieu, 75230 Paris-Cédex, 05, France

(Reçu le 16 octobre 1975, accepté le 19 novembre 1975)

$2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+ \cdot [\text{MnCl}_4]^{2-}$ is triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 12.771 \pm 0.005$, $b = 8.158 \pm 0.005$, $c = 7.681 \pm 0.005$ Å, $\alpha = 100.38 \pm 0.05$, $\beta = 96.43 \pm 0.05$, $\gamma = 88.78 \pm 0.05^\circ$, $D_c = 1.496 \pm 0.002$, $D_m = 1.45 \pm 0.04$ g cm⁻³, $Z = 2$, $|F(000)| = 358$, $M = 357$, $\mu = 14$ cm⁻¹ (Mo $K\alpha$), $R = 0.056$ for 2604 unweighted reflexions. The structure contains tetrahedral $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ions and pyridinium $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ ions. Each of these pyridinium ions is bound by a weak hydrogen bond $\text{NH} \cdots \text{Cl}$ to a $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ion. One pyridinium ion seems to be slightly disordered. $2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+ \cdot [\text{MnCl}_4]^{2-}$ and $2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+ \cdot [\text{MnBr}_4]^{2-}$ are isostructural. For this last compound $a = 13.128 \pm 0.005$, $b = 8.350 \pm 0.005$, $c = 7.939 \pm 0.005$ Å, $\alpha = 100.61 \pm 0.05$, $\beta = 96.66 \pm 0.05$, $\gamma = 87.63 \pm 0.05^\circ$, $D_c = 2.043 \pm 0.002$, $D_m = 2.06 \pm 0.02$ g cm⁻³, $Z = 2$, $|F(000)| = 502$, $M = 535$, $\mu = 103$ cm⁻¹ (Mo $K\alpha$). Hydrogen bonds $\text{N-H} \cdots \text{Br}$ are very weak and the two pyridinium ions are disordered. The order and the disorder for pyridinium are discussed.

Introduction

Les tétrachloro et tétrabromomanganate(II) de pyridinium sont des complexes colorés en jaune vert et présentant une forte luminescence verdâtre. Une étude infrarouge de ces composés avait montré que l'anion complexe $[\text{MnX}_4]^{2-}$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br présentait une structure tétraédrique et se trouvait lié au cation pyridinium $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ par liaison hydrogène (Robert, Brassy & Mellier, 1972). Une détermination des données cristallographiques de ces produits avait aussi été effectuée, mais pour confirmer ces travaux et avoir des informations structurales plus précises il était nécessaire de connaître la structure cristalline. L'étude des

spectres de vibration Raman a aussi été publiée récemment (Robert, Lignou & Payen de la Garanderie, 1974).

Etude du complexe bromé

Les cristaux, très hygroscopiques ont été préparés selon une méthode décrite antérieurement (Taylor, 1934; Payen de la Garanderie, 1963). Les nouveaux paramètres cristallins et 3994 réflexions indépendantes ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles Philips PW 1100 équipé d'un tube à rayons X à anticathode de molybdène. Nous avons essayé de résoudre la structure par une méthode de multisoluation à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson,

1971). La série de Fourier de la séquence la plus probable montrait un motif de 8 atomes constitué par un tétraèdre presque parfait et un début de tétraèdre se déduisant du précédent par translation. *A posteriori* nous avons constaté que le vecteur translation était équipollent aux vecteurs Br(4)ⁱⁱ-Br(1)ⁱ, Br(1)ⁱⁱ-Br(4)ⁱ (les chiffres romains I et II donnent les positions équivalentes (i): x, y, z ; (ii): $1-x, 1-y, 1-z$).

La solution convenable pour l'ion [MnBr₄]²⁻ a consisté en un tétraèdre de même orientation que ceux obtenus par la série de Fourier et centré au milieu du vecteur translation. En utilisant le programme *AFFINE* (version modifiée du programme d'affinement par moindres carrés *ORFLS* de Busing, Martin & Levy, 1962) sur ordinateur IBM 370/168 et 1192 réflexions, nous avons pu affiner le facteur d'échelle, les coordonnées atomiques du tétraèdre, les coefficients d'agitation thermique isotropes puis anisotropes, en tenant compte de la dispersion anormale. Le facteur *R* sans pondération a diminué de 0,30 à 0,17. Le Tableau 1 donne les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes formant le tétraèdre.

Une série différence a montré 12 pics assez diffus dûs aux atomes des deux cycles pyridiniums. Les deux atomes d'azote ont pu être localisés soit à l'aide de distances consécutives courtes voisines de 1,30 Å pouvant correspondre à des distances C-N, soit à l'aide d'une distance interionique courte pouvant être due à une liaison hydrogène N-H...Br. Nous avons essayé d'affiner sans succès les coordonnées réduites et les coefficients d'agitation thermique isotropes puis anisotropes des 12 atomes.

Nous avons constaté que pour les deux cycles les distances interatomiques prenaient parfois des valeurs incompatibles, soit trop courtes, soit trop grandes, les cycles restant cependant plans. Pour 1192 réflexions, le facteur *R* après quelques cycles d'affinement n'était que 0,101; pour 3550 réflexions la valeur du facteur *R* était 0,219.*

Cette impossibilité d'affiner convenablement les atomes des cations semble due à un désordre de position des atomes des 2 cycles. Des affinements conduits sur une nouvelle série d'enregistrements obtenue avec un autre cristal préparé dans d'autres conditions ont abouti au même échec.

Etude du complexe chloré

Tout comme dans le cas du complexe bromé les enregistrements ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 équipé d'un tube à anticathode de molybdène, sur un cristal placé dans un capillaire scellé en verre de Lindemann.

Nous avons enregistré 3890 réflexions indépendantes. Les facteurs de structure observés ont été calculés après correction du facteur de Lorentz-polarisation et sans correction d'absorption.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31523: 18 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes du tétraèdre [MnBr₄]²⁻*

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses. Chaque quantité est multipliée par 10⁴.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br(1)	5491 (4)	6902 (5)	3903 (6)	73 (4)	110 (7)	117 (7)	30 (4)	8 (5)	33 (6)
Br(2)	8051 (5)	9430 (5)	6043 (6)	113 (6)	100 (7)	145 (9)	-19 (5)	25 (6)	10 (6)
Br(3)	8296 (5)	4499 (6)	4089 (6)	103 (6)	180 (9)	129 (8)	77 (6)	34 (6)	15 (7)
Br(4)	6994 (4)	6001 (5)	8457 (5)	93 (5)	98 (7)	108 (7)	28 (4)	21 (5)	54 (5)
Mn	7211 (6)	6733 (7)	5585 (8)	71 (6)	92 (9)	102 (10)	21 (6)	14 (7)	28 (7)

Tableau 2. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

Les écarts types sont entre parenthèses. Chaque quantité $\times 10^4$ sauf les coefficients *B* des atomes d'hydrogène.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl(1)	5528 (2)	6839 (3)	3948 (3)	62 (1)	174 (4)	159 (4)	13 (2)	8 (2)	47 (3)
Cl(2)	8033 (2)	9335 (3)	6012 (3)	98 (2)	175 (4)	171 (4)	-38 (2)	26 (2)	32 (3)
Cl(3)	8248 (2)	4564 (3)	4151 (3)	85 (2)	234 (5)	169 (4)	57 (2)	36 (2)	27 (4)
Cl(4)	6984 (2)	6016 (3)	8376 (3)	76 (2)	161 (4)	163 (4)	13 (2)	34 (2)	68 (3)
Mn	7210 (1)	6722 (2)	5573 (2)	60 (1)	138 (2)	138 (2)	8 (1)	17 (1)	32 (2)
N(1)	4259 (6)	7365 (11)	7506 (11)	68 (6)	208 (16)	229 (17)	15 (7)	24 (8)	-20 (13)
C(2)	4017 (8)	8954 (14)	7261 (13)	81 (8)	249 (21)	210 (20)	2 (10)	23 (10)	100 (17)
C(3)	3626 (8)	10069 (12)	8548 (14)	90 (8)	179 (17)	236 (21)	32 (9)	57 (10)	64 (15)
C(4)	3472 (8)	9533 (12)	10082 (13)	71 (7)	202 (18)	206 (19)	18 (9)	36 (9)	-1 (15)
C(5)	3702 (8)	7912 (12)	10335 (12)	78 (7)	211 (19)	175 (17)	3 (9)	10 (9)	67 (15)
C(6)	4097 (8)	6840 (12)	9038 (14)	81 (7)	164 (16)	243 (21)	14 (9)	8 (10)	60 (15)
C(11)	9887 (10)	2540 (15)	7068 (13)	124 (11)	264 (24)	176 (19)	-66 (13)	-21 (11)	88 (17)
N(2)	9107 (7)	3300 (10)	7870 (12)	83 (7)	179 (15)	282 (20)	-6 (8)	-27 (9)	81 (14)
C(13)	9041 (8)	3371 (13)	9593 (16)	75 (7)	180 (18)	329 (28)	5 (9)	45 (12)	43 (18)
C(14)	9788 (9)	2624 (13)	10610 (13)	97 (8)	195 (18)	187 (18)	3 (10)	34 (10)	54 (15)
C(15)	10606 (8)	1815 (13)	9870 (12)	77 (7)	210 (18)	185 (18)	14 (9)	15 (9)	48 (15)
C(16)	10666 (9)	1757 (15)	8060 (16)	75 (8)	260 (23)	305 (27)	3 (11)	53 (12)	37 (20)

Tableau 2 (suite)

	x	y	z	B
H(1)	4480	6570	6500	4,5
H(2)	4130	9340	6130	4,7
H(3)	3550	11360	8435	4,4
H(4)	3180	10330	11030	4,3
H(5)	3580	7550	11470	4,2
H(6)	4230	5680	9060	4,4
H(11)	9816	2350	5620	5,1
H(12)	8650	3830	7190	4,8
H(13)	8500	3920	10156	5,0
H(14)	9750	2840	11880	4,5
H(15)	11100	1300	10610	4,3
H(16)	11190	1160	7500	5,5

Les paramètres cristallins des deux complexes étant très voisins, nous avons supposé que les deux structures étaient isotypes. Pour les deux composés, les coordonnées des atomes de manganèse ont été supposées identiques. Les coordonnées des atomes de chlore ont été déduites de celles des atomes de brome en tenant compte que la distance Mn-Cl doit être 2,35 Å au lieu de 2,50 Å pour Mn-Br. Quelques cycles d'affinement ont suffi pour déterminer les coordonnées réduites des atomes de chlore et de manganèse, leurs coef-

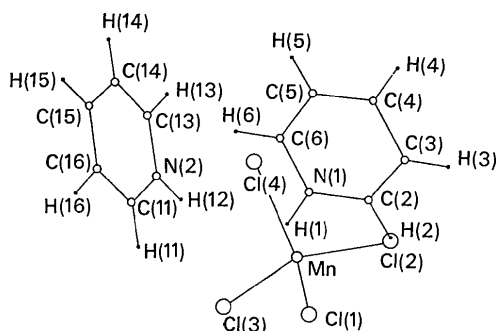


Fig. 1. Projection de l'unité asymétrique.

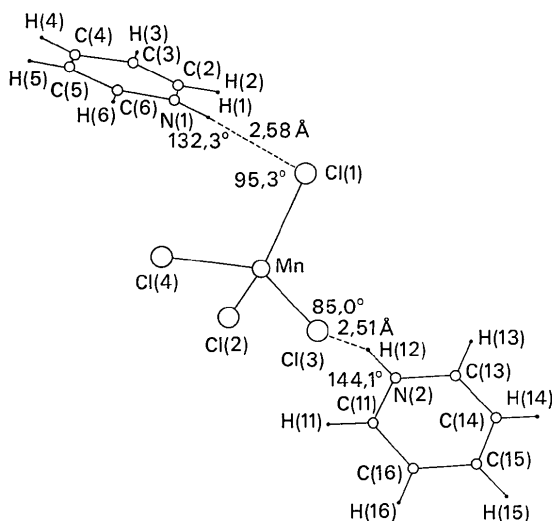


Fig. 2. Etablissement des liaisons hydrogène.

ficients anisotropes d'agitation thermique. Dans ces calculs il a été tenu compte de la dispersion anormale des atomes. Une série différence de Fourier a permis de localiser les 12 atomes du squelette des deux pyridiniums. Les positions obtenues étaient voisines de celles trouvées dans le cas du dérivé bromé, mais pour le composé chloré nous avons pu affiner les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes puis anisotropes des atomes des ions pyridinium. Le facteur R , calculé sans pondération, a pris pour valeur 0,063 avec 2604 réflexions utilisées. Une série différence de Fourier a permis de localiser les 12 atomes d'hydrogène, mais nous n'avons pu affiner leurs coordonnées. Ces atomes ont été utilisés dans les calculs, chacun étant affecté d'un coefficient d'agitation thermique isotrope égal à celui de l'atome d'azote ou de carbone auquel il est lié. Le facteur R a pris alors pour valeur 0,056 pour 2604 réflexions ou 0,075 pour toutes les réflexions enregistrées. La Fig. 1 montre une projection de l'unité asymétrique, le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes ou isotropes de tous les atomes.*

Description de la structure du tétrachloromanganate(II) de pyridinium - discussion des résultats

Cette structure est constituée par l'assemblage d'ions $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ et d'ions $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$. Les ions pyridinium sont liés chacun par liaison hydrogène $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Pour un pyridinium l'atome de chlore est l'atome Cl(1) appartenant au tétraèdre $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ pour l'autre pyridinium l'atome de chlore est l'atome Cl(3). La Fig. 2 montre l'établissement de ces liaisons hydrogène et donne les distances et les angles.

Etude de l'ion $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ - comparaison avec l'ion $[\text{MnBr}_4]^{2-}$

Les distances interatomiques de l'ion $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ sont indiquées Tableau 3, les principaux angles Tableau 4. L'ion $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ est tétraédrique presque parfait, les angles au sommet de l'atome de manganèse diffèrent peu de 109° , ils sont compris entre 105° et 112° . On peut faire les mêmes constatations pour l'ion $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ dont les distances interatomiques sont aussi sur le Tableau 3 et les principaux angles Tableau 4. Les quatre distances Mn-Cl sont très voisines de 2,35 Å, comprises entre 2,35 et 2,38 Å. Dans le cas du composé bromé les distances Mn-Br sont presque toutes égales à 2,50 Å.

La liaison hydrogène existant entre le pyridinium et $[\text{MnX}_4]^{2-}$ et que nous décrivons dans le paragraphe suivant, explique très certainement la légère déformation de l'anion par rapport à un tétraèdre régulier. Celle-ci est plus sensible avec $\text{X} = \text{Cl}$ qu'avec Br , parce que la liaison hydrogène est plus forte dans le premier cas.

* Voir note précédente.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) de l'ion [MnCl₄]²⁻ et de l'ion [MnBr₄]²⁻

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

[MnCl ₄] ²⁻	[MnBr ₄] ²⁻		
Cl(1)-Mn	2,369 (4)	Br(1)-Mn	2,499 (14)
Cl(2)-Mn	2,350 (4)	Br(2)-Mn	2,496 (15)
Cl(3)-Mn	2,363 (5)	Br(3)-Mn	2,506 (15)
Cl(4)-Mn	2,376 (4)	Br(4)-Mn	2,516 (14)
Cl(1)-Cl(2)	3,856 (5)	Br(1)-Br(2)	4,071 (12)
Cl(1)-Cl(3)	3,904 (5)	Br(1)-Br(3)	4,120 (13)
Cl(1)-Cl(4)	3,851 (5)	Br(1)-Br(4)	4,093 (12)
Cl(2)-Cl(3)	3,912 (6)	Br(2)-Br(3)	4,137 (13)
Cl(2)-Cl(4)	3,859 (5)	Br(2)-Br(4)	4,094 (12)
Cl(3)-Cl(4)	3,775 (6)	Br(3)-Br(4)	4,014 (13)

Tableau 4. Principaux angles en degrés de l'ion [MnCl₄]²⁻ et de l'ion [MnBr₄]²⁻

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

[MnCl ₄] ²⁻	[MnBr ₄] ²⁻		
Cl(1)-Mn-Cl(2)	109,6 (0,3)	Br(1)-Mn-Br(2)	109,2 (1,0)
Cl(1)-Mn-Cl(3)	111,2 (0,3)	Br(1)-Mn-Br(3)	110,8 (1,0)
Cl(1)-Mn-Cl(4)	108,5 (0,3)	Br(1)-Mn-Br(4)	109,4 (1,0)
Cl(2)-Mn-Cl(3)	112,2 (0,3)	Br(2)-Mn-Br(3)	111,6 (1,1)
Cl(2)-Mn-Cl(4)	109,5 (0,3)	Br(2)-Mn-Br(4)	109,5 (1,0)
Cl(3)-Mn-Cl(4)	105,6 (0,3)	Br(3)-Mn-Br(4)	106,1 (1,0)

Les distances Mn-X correspondent aux moyennes entre la somme des rayons de covalence (2,16 Å pour Mn-Cl, 2,31 Å pour Mn-Br) et la somme des rayons ioniques (2,61 Å pour Mn-Cl, 2,75 Å pour Mn-Br). Les liaisons Mn-halogène sont 50% ioniques, 50% covalentes.

Etude des ions pyridiniums du tétrachloromanganate(II) de pyridinium - comparaison avec ceux du tétrabromomanganate(II) de pyridinium et ceux appartenant à d'autres structures

Les distances interatomiques des pyridiniums sont indiquées Tableau 5, les principaux angles Tableau 6. Ces distances montrent que les deux ions [C₅H₅NH]⁺ se comportent différemment. Pour l'un (pyridinium 1), les distances interatomiques sont assez semblables, variant de 1,34 à 1,39 Å, le cycle est un hexagone presque régulier [moyenne de la longueur des liaisons C-N 1,364 (22) Å, moyenne de la longueur des liaisons C-C 1,360 (24) Å, moyenne de la longueur des liaisons du cycle 1,361 (24) Å]. Pour l'autre cation (pyridinium 2), il y a deux distances consécutives nettement courtes de 1,315 et 1,327 Å que l'on peut attribuer à des liaisons C-N [moyenne de la longueur des liaisons C-N 1,321 (25) Å, moyenne de la longueur des liaisons C-C 1,377 (25) Å, moyenne de la longueur des liaisons du cycle 1,358 (25) Å]. Dans le cas du pyridinium 1, il semble que les atomes présentent un léger désordre.

Nous avons calculé les contacts interioniques entre les atomes des pyridiniums et les atomes de chlore des tétraèdres [MnCl₄]²⁻. Sur le Tableau 7 nous avons indiqué les distances interioniques Cl...H inférieures à 2,80 Å, les distances correspondantes Cl...N et enfin les angles Mn-Cl...H, Mn-Cl...N, N-H...Cl. On

Tableau 5. Principales distances interatomiques (Å) des cycles pyridiniums du tétrachloromanganate(II) de pyridinium

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Pyridinium 1		Pyridinium 2	
N(1)-C(2)	1,367 (23)	C(11)-N(2)	1,315 (25)
C(2)-C(3)	1,349 (25)	N(2)-C(13)	1,327 (24)
C(3)-C(4)	1,363 (24)	C(13)-C(14)	1,368 (26)
C(4)-C(5)	1,391 (24)	C(14)-C(15)	1,349 (24)
C(5)-C(6)	1,338 (24)	C(15)-C(16)	1,393 (26)
C(6)-N(1)	1,360 (22)	C(16)-C(11)	1,399 (28)
N(1)-H(1)	0,95	C(11)-H(11)	1,09
C(2)-H(2)	1,00	N(2)-H(12)	0,90
C(3)-H(3)	1,07	C(13)-H(13)	0,92
C(4)-H(4)	0,99	C(14)-H(14)	0,97
C(5)-H(5)	1,00	C(15)-H(15)	0,94
C(6)-H(6)	0,96	C(16)-H(16)	0,92

Tableau 6. Principaux angles en degrés des cycles pyridiniums du tétrachloromanganate(II) de pyridinium

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Pyridinium 1		Pyridinium 2	
C(6)-N(1)-C(2)	121,4 (3,2)	C(11)-N(2)-C(13)	122,3 (3,6)
N(1)-C(2)-C(3)	121,1 (3,5)	N(2)-C(13)-C(14)	120,6 (3,7)
C(2)-C(3)-C(4)	117,1 (3,4)	C(13)-C(14)-C(15)	120,2 (3,6)
C(3)-C(4)-C(5)	122,3 (3,5)	C(14)-C(15)-C(16)	118,5 (3,5)
C(4)-C(5)-C(6)	119,1 (3,3)	C(15)-C(16)-C(11)	119,5 (3,8)
C(5)-C(6)-N(1)	119,0 (3,3)	C(16)-C(11)-N(2)	118,9 (3,8)
C(2)-N(1)-H(1)	120,2	C(11)-N(2)-H(12)	115,3
C(6)-N(1)-H(1)	118,1	C(13)-N(2)-H(12)	122,3
N(1)-C(2)-H(2)	121,5	N(2)-C(11)-H(11)	117,7
C(3)-C(2)-H(2)	117,5	C(16)-C(11)-H(11)	122,4
C(4)-C(3)-H(3)	121,6	C(13)-C(14)-H(14)	116,8
C(2)-C(3)-H(3)	120,7	C(15)-C(14)-H(14)	122,5
C(5)-C(4)-H(4)	119,6	C(14)-C(15)-H(15)	117,7
C(3)-C(4)-H(4)	118,1	C(16)-C(15)-H(15)	123,8
C(4)-C(5)-H(5)	120,7	C(15)-C(16)-H(16)	120,6
C(6)-C(5)-H(5)	120,2	C(11)-C(16)-H(16)	119,7
C(5)-C(6)-H(6)	124,7	C(16)-C(11)-H(11)	122,4
N(1)-C(6)-H(6)	116,1	N(2)-C(11)-H(11)	117,7

remarque deux distances particulièrement courtes: Cl(3)ⁱ...H(12)ⁱ 2,509 Å; et Cl(1)ⁱ...H(1)ⁱ 2,576 Å. Ces valeurs sont dues à des liaisons hydrogène, qui ont d'ailleurs été montrées par spectroscopie infrarouge à partir des modifications de fréquence des modes de vibration du groupement NH libre. Ces liaisons hydrogène expliquent: en partie la cohésion des ions dans le cristal, la faible déformation de l'anion [MnCl₄]²⁻ et le léger désordre du pyridinium 1.

Tableau 7. Contacts interioniques courts du tétrachloromanganate(II) de pyridinium

Les distances sont exprimées en Å et les angles en degrés. Les chiffres romains donnent les positions équivalentes des atomes (i) x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z.

Cl(1) ⁱ ...H(1) ⁱ	2,576	Mn ⁱ -Cl(1) ⁱ ...H(1) ⁱ	95,4
Cl(1) ⁱ ...N(1) ⁱ	3,289	Mn ⁱ -Cl(1) ⁱ ...N(1) ⁱ	94,2
		N(1) ⁱ -H(1) ⁱ ...Cl(1) ⁱ	132,3
Cl(1) ⁱ ...H(1) ⁱⁱ	2,738	Mn ⁱ -Cl(1) ⁱ ...H(1) ⁱⁱ	87,0
Cl(1) ⁱ ...N(1) ⁱⁱ	3,426	Mn ⁱ -Cl(1) ⁱ ...N(1) ⁱⁱ	87,6
		N(1) ⁱⁱ -H(1) ⁱⁱ ...Cl(1) ⁱ	130,1
Cl(3) ⁱ ...H(12) ⁱ	2,509	Mn ⁱ -Cl(3) ⁱ ...H(12) ⁱ	85,0
Cl(3) ⁱ ...N(2) ⁱ	3,277	Mn ⁱ -Cl(3) ⁱ ...N(2) ⁱ	93,6
		N(2) ⁱ -H(12) ⁱ ...Cl(3) ⁱ	144,1

Il est aussi à remarquer une autre distance courte $\text{Cl}(1)^i \cdots \text{H}(1)^{ii}$ 2,738 Å entre l'atome de chlore $\text{Cl}(1)$ et l'atome d'hydrogène $\text{H}(1)$ appartenant à un autre groupement.

En ce qui concerne le tétrabromomanganate (II) de pyridinium les coordonnées atomiques obtenues pour les atomes de carbone et d'azote n'ont pu être affinées correctement. Cependant, avec nos résultats nous avons calculé quelques contacts courts entre les atomes de brome et ceux d'azote et de carbone (Tableau 8). Il y a encore liaison hydrogène entre les groupes NH et des atomes de brome. De telles liaisons avaient été montrées par spectroscopie infrarouge, mais dans ce cas les variations de fréquence de vibration du groupement NH sont moins importantes que dans le cas du tétrachloromanganate(II) de pyridinium, ces liaisons sont donc plus faibles, ce qui laisse apparaître le désordre inhérent à l'ion pyridinium non lié.

Tableau 8. *Contacts interioniques courts du tétrabromomanganate(II) de pyridinium*

Les distances sont exprimées en Å. Les chiffres romains donnent les positions équivalentes des atomes (i) x, y, z ; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$.

$\text{Br}(1)^i \cdots \text{N}(1)^i$	3,45
$\text{Br}(1)^i \cdots \text{N}(1)^{ii}$	3,55
$\text{Br}(1)^i \cdots \text{C}(2)^i$	3,54
$\text{Br}(3)^i \cdots \text{N}(2)^i$	3,09
$\text{Br}(3)^i \cdots \text{C}(11)^i$	3,20

Nous remarquons que les atomes $\text{N}(1)^i$ et $\text{C}(2)^i$ sont presque à égale distance de $\text{Br}(1)^i$, l'écart entre les distances étant de 0,09 Å. De même les distances $\text{Br}(3)^i \cdots \text{N}(2)^i$ et $\text{Br}(3)^i \cdots \text{C}(11)^i$ sont presque égales, la différence des distances est 0,11 Å. Dans le cas du tétrachloromanganate(II) de pyridinium, les atomes de carbone $\text{C}(2)^i$ et $\text{C}(11)^i$ sont plus éloignés que les atomes d'azote $\text{N}(1)^i$ et $\text{N}(2)^i$ des atomes de chlore $\text{Cl}(1)^i$ et $\text{Cl}(3)^i$. Les différences des distances sont plus grandes, atteignant 0,25 et 0,20 Å.

Les résultats concernant ces deux structures montrent dans un cas un désordre prononcé des ions pyridiniums. Il semble intéressant de connaître, à des fins de comparaison, le comportement du pyridinium dans d'autres structures, un atome d'hydrogène de cet ion pouvant être éventuellement substitué. Actuellement on connaît une quinzaine de structures contenant l'ion pyridinium et quelques exemples où il est substitué: très peu ne comportent pas de désordre.

Truter & Vickery (1972) à propos de la structure désordonnée du bromure de pyridinium-bisthiourée avaient annoncé que les ions pyridiniums non substitués et ordonnés ne se trouvaient que dans quelques structures présentant de fortes liaisons $\text{N}-\text{H} \cdots \text{X}$. Cette proposition semble vérifiée lorsque X est un atome d'oxygène ou de soufre. C'est le cas du μ -oxo-tétraperoxo-dioxo-diaquo-dimolybdate(VI) de pyridinium et du di- μ -hydroperoxo-tétraperoxo-dioxo-dimolybdate(VI) de pyridinium (Le Carpentier, Mitschler &

Weiss, 1972), du tris(*o*-phénylènedioxy) silicate de pyridinium (Flynn & Boer, 1969), du nitrate de pyridinium (Serewicz, Robertson & Meyers, 1965). Pour ces structures la longueur de la distance $\text{N} \cdots \text{O}$ est de 2,70 à 2,80 Å, l'atome d'azote est facilement localisé, la longueur des liaisons $\text{C}-\text{N}$ est voisine de 1,33 Å et l'angle au sommet de l'azote a une valeur légèrement supérieure à 120°. Dans le cas du reineckate de pyridinium (Takeuchi & Pepinsky, 1957) il y a quatre atomes de soufre liés à l'atome d'azote du pyridinium, deux à une distance de 3,36 Å et les deux autres à 3,60 Å.

L'énergie de la liaison $\text{NH} \cdots \text{X}$ est plus faible lorsque l'atome X est un atome d'halogène et décroissante du fluor à l'iode. Un certain désordre peut déjà exister pour le chlore. Ainsi pour le tétrachloromanganate(III) de pyridinium (Porter & Jacobson, 1970), le tétrachlororhénate(II) d'hydrogène et de pyridinium (Kuznetsov & Koz'min, 1963), le chlorure de chloronobium et de pyridinium (Spreckelmeyer & von Schnering, 1971), le dichloroiodure de pyridinium (Tucker & Kroon, 1973), l'hexachloroantimonate(V) de pyridinium (Porter & Jacobson, 1972), le désordre est plus ou moins important. Souvent, pour ces composés, la distinction entre les atomes d'azote et les atomes de carbone des pyridiniums n'a pu être faite et les coefficients isotropes d'agitation thermique de ces atomes prennent des valeurs élevées de l'ordre de 7 à 12 Å².

Par contre dans certains cas il n'y a pas de désordre, par exemple pour le chlorure de pyridinium (Rérat, 1962) et l'hexachlorostannate(IV) de chloro-4 pyridinium (Gearhart, Brill, Welsh & Wood, 1973).

L'énergie de la liaison $\text{NH} \cdots \text{X}$ est encore plus faible lorsque l'atome X est un atome de brome. Les structures du triphénylphosphine tribromozincate(II) de méthyl-4 pyridinium (De Simone & Stucky, 1971), du tétrabromoferrate(III) d'éthyl-4 pyridinium (Hackert & Jacobson, 1971), du nonabromoantimonate(V) de méthyl-4 pyridinium (Lawton, Hoh, Johnson & Knisely, 1973) où le pyridinium est substitué, ne présentent pas de désordre. (Cependant pour ces deux derniers composés les pyridiniums substitués ont été affinés par blocs rigides.)

Tous les autres exemples connus avec des possibilités de liaison $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Br}$ présentent un désordre souvent prononcé: bromure de bromonobium et de pyridinium (Spreckelmeyer & von Schnering, 1971), dibromure de nonabromodiantimonate(III) de pyridinium (Porter & Jacobson, 1970), tétracosabromoantimon(III) triantimonate(V) de pyridinium (Lawton, Jacobson & Frye, 1971), tétrabromorhénate(II) d'hydrogène et de pyridinium (Koz'min, Kuznetsov & Popova, 1965). Pour ce dernier exemple présentant deux formes cristallines, l'une est plus désordonnée que l'autre et elles sont plus désordonnées que la forme du tétrachlororhénate(II) d'hydrogène et de pyridinium déjà citée.

Lorsqu'il n'y a pas de contrainte, les ions pyridinium sont désordonnés. Cela a été observé dans plusieurs

cas, ceux du tétrafluoroarsénate de pyridinium (Dun-
ken & Haase, 1964) du solvate de tétraiodothallate de
pyridinium et de pyridine (Drew, Lewis & Walton,
1970), des trois structures isomorphes d'hexafluoro-
phosphate(V), hexafluoroarsenate(V), hexafluoroanti-
monate(V) de pyridinium (Copeland, Conner &
Meyers, 1966) et des complexes de formule
[C₅H₅NH]⁺ · [Cr(C₁₂H₈O₂N₂)₂]⁻ et
[C₅H₅NH]⁺ · [Cr(C₁₆H₉O₄N₃)₂]⁻ · ½[C₅H₅N] (Grieb &
Niggli, 1965).

Cette rapide étude des structures contenant des ions
pyridiniums montre des résultats analogues à ceux que
nous avons obtenus avec le tétrachloromanganate(II)
et le tétrabromomanganate(II) de pyridinium en ce qui
concerne la géométrie, l'ordre, les interactions des ions
pyridiniums. Cependant, il ne semble pas qu'il ait été
observé d'exemple où un ion pyridinium soit ordonné
et l'autre légèrement désordonné comme dans le cas
du tétrachloromanganate(II) de pyridinium.

Nous remercions le Laboratoire de Luminescence I
de l'Université de Paris VI de nous avoir fourni les
cristaux de tétrachloromanganate(II) de pyridinium
qui ont servi à cette étude.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962).
*ORFLS. A Fortran Crystallographic Least-Squares Pro-
gram*, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge, Tennessee.
- COPELAND, R. F., CONNER, S. H. & MEYERS, E. A. (1966).
J. Phys. Chem. **70**, 1288-1296.
- DE SIMONE, R. E. & STUCKY, G. D. (1971). *Inorg. Chem.*
10, 1808-1812.
- DREW, M. G. B., LEWIS, D. F. & WALTON, R. A. (1970).
Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 163-166.
- DUNKEN, H. & HAASE, W. (1964). *Z. Chem.* **4**, 156-157.
- FLYNN, J. J. & BOER, F. P. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**,
5756-5761.
- GEARHART, R. C., BRILL, T. B., WELSH, W. A. & WOOD,
R. H. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 359-361.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta
Cryst.* **A27**, 368-376.
- GRIEB, R. & NIGGLI, A. (1965). *Helv. Chim. Acta*, **48**, 317-
320.
- HACKERT, M. L. & JACOBSON, R. A. (1971). *Acta Cryst.*
B27, 1658-1662.
- KOZ'MIN, P. A., KUZNETSOV, V. G. & POPOVA, Z. V. (1965).
Zh. Strukt. Khim. **6**, 651-652.
- KUZNETSOV, V. G. & KOZ'MIN, P. A. (1963). *Zh. Strukt.
Khim.* **4**, 55-62.
- LAWTON, S. L., HOH, D. M., JOHNSON, R. C. & KNISELY,
A. S. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 277-283.
- LAWTON, S. L., JACOBSON, R. A. & FRYE, R. S. (1971).
Inorg. Chem. **10**, 701-708.
- LE CARPENTIER, J. M., MITSCHLER, A. & WEISS, R. (1972).
Acta Cryst. **B28**, 1288-1298.
- PAYEN DE LA GARANDERIE, H. (1963). Thèse, Paris.
- PORTER, S. K. & JACOBSON, R. A. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*,
pp. 1356-1362.
- PORTER, S. K. & JACOBSON, R. A. (1972). *Cryst. Struct.
Commun.* **1**, 431-434.
- RÉRAT, C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 427-433.
- ROBERT, R., BRASSY, C. & MELLIER, A. (1972). *C. R. Acad.
Sci. Paris, Sér. B*, **274**, 341-343.
- ROBERT, R., LIGNOU, F. & PAYEN DE LA GARANDERIE, H.
(1974). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, **279**, 531-534.
- SEREWICZ, A. J., ROBERTSON, B. K. & MEYERS, E. A. (1965).
J. Phys. Chem. **69**, 1915-1920.
- SPRECKELMEYER, B. & VON SCHNERING, H. G. (1971). *Z.
anorg. allgem. Chem.* **386**, 27-37.
- TAKEUCHI, Y. & PEPINSKY, R. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**,
29-41.
- TAYLOR, F. S. (1934). *J. Chem. Soc.* **20**, 699-701.
- TRUTER, M. R. & VICKERY, B. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**,
387-393.
- TUCKER, P. A. & KROON, P. A. (1973). *Acta Cryst.* **B29**,
2967-2968.