

glyoxime (Giglio, 1969) showed the existence of false minima almost as deep as the lowest ones without giving unreasonable intermolecular distances. On the other hand, structure factor calculations, not followed by refinement techniques, may be inadequate as a test especially when the molecular geometry is approximately known. Moreover, it is hardly credible that the observed heat of sublimation will quantitatively agree with the lattice energy of the correct minimum (Williams, 1969), computed by means of crude potentials, except when this condition is imposed in deriving the coefficients of some of the potential functions. In this case, of course, the above relationship cannot be applied for most structures.

In conclusion we believe that the determination of the DCHU crystal structure, in spite of an unfavourable molecular geometry, is a satisfactory test of the reliability of the packing analysis. We hope that this method, coupled with the 'minimum residual' analysis (Damiani, Giglio, Liquori & Ripamonti, 1967) can be used as a powerful tool in solving more complicated crystal structures.

We wish to thank Prof. M. Nardelli and Prof. G. D. Andreotti for the collection of the intensity data, Prof. M. D'Alagni who has supplied us with the compound and Mr S. Pagliuca for helpful assistance in the calculations. The authors acknowledge the Consiglio Nazionale delle Ricerche for the sponsorship of this work through the Istituto di Chimica delle Macromolecole, Milano.

References

- BISWAS, A., HUGHES, E. W., SHARMA, B. D. & WILSON, J. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 40.
- CAPACCIO, G., GIACOMELLO, P. & GIGLIO, E. (1971). *Acta Cryst.* A27, 229.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321.
- DAMIANI, A., GIGLIO, E., LIQUORI, A. M. & MAZZARELLA, L. (1967). *Nature, Lond.* 215, 1161.
- DAMIANI, A., GIGLIO, E., LIQUORI, A. M. & RIPAMONTI, A. (1967). *Acta Cryst.* 23, 681.
- DI NOLA, A. & GIGLIO, E. (1970). *Acta Cryst.* A26, 144.
- DOMENICANO, A., SPAGNA, R. & VACIAGO, A. (1969). *Rend. Sci. fis. mat. Acc. Naz. Lincei*, 47, Serie VIII, 331.
- FREEMAN, H. C., PAUL, G. L. & SABINE, T. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 925.
- GANIS, P., AVITABILE, G., BENEDETTI, E., PEDONE, C. & GOODMAN, M. (1970). *Proc. U. S. Nat. Acad. Sci.* 67, 426.
- GIACOMELLO, P. & GIGLIO, E. (1970). *Acta Cryst.* A26, 324.
- GIGLIO, E. (1969). *Nature, Lond.* 222, 339.
- GIGLIO, E. (1970). *Z. Kristallogr.* 131, 385.
- GIGLIO, E., LIQUORI, A. M. & MAZZARELLA, L. (1969). *Nuovo Cimento*, Serie I, 1, 135.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1040.
- HUGHES, E. W. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1128.
- LAKSHMINARAYANAN, A. V. (1970). *Conformation of Biological Macromolecules*, Vol. I, *Conformation of Amino Acids*. Edited by G. N. RAMACHANDRAN. New York: Plenum Press.
- LIQUORI, A. M., GIGLIO, E. & MAZZARELLA, L. (1968). *Nuovo Cimento*, 55B, 476.
- PRYOR, A. W. & SANGER, P. L. (1970). *Acta Cryst.* A26, 543.
- RAMACHANDRAN, G. N. (1968). *Biopolymers*, 6, 1494.
- RAMACHANDRAN, G. N. & SASISEKHARAN, V. (1968). *Advanc. Protein Chem.* 23, 283.
- STOCKMAYER, W. H. (1941). *J. Chem. Phys.* 9, 398.
- TROUGHTON, P. G. H. (1970). *Practical Experience in working with a Siemens Automatic Single-Crystal Diffractometer*.
- WILLIAMS, D. E. (1969). *Acta Cryst.* A25, 464.

Acta Cryst. (1971). B27, 2119

Structure Cristalline du Solvate du Cyanure Mercurique avec le Tétrahydrofurane

PAR MICHEL FREY ET MARIANNICK LEDÉSERT

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, Laboratoire
de Cristallographie-Minéralogie, Faculté des Sciences, 14-Caen, France

(Reçu le 1 décembre 1970)

The crystal structure of mercury cyanide solvate with tetrahydrofuran, $5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, was solved by the heavy atom method from 439 intensities $hk0$ to $hk10$ registered with a retigraph. Final $R=0.068$ with isotropic agitation of the atoms. The mercury atoms have octahedral surroundings, two summits being occupied by carbon atoms of the same $\text{Hg}(\text{CN})_2$ molecule, while the four others are occupied either by four oxygen atoms of the tetrahydrofuran rings, or by four nitrogen atoms of the neighbouring $\text{Hg}(\text{CN})_2$ molecules, or by two oxygen and two nitrogen atoms respectively belonging to the tetrahydrofuran rings and neighbouring $\text{Hg}(\text{CN})_2$ molecules. The $\text{Hg} \cdots \text{N}$ bonds between mineral molecules ($\text{Hg} \cdots \text{N} \approx 2.85 \text{ \AA}$) are shorter than van der Waals bond lengths.

Introduction

Lors de la décomposition ménagée des cristaux du solvate $5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, effectuée à l'air libre, les

cristaux de cyanure mercurique se développent en prenant par rapport au solvate une orientation bien déterminée (Ledésert, Frey & Monier, 1967). En fonction de cette orientation, on a constaté l'existence de

relations paramétriques tridimensionnelles entre les réseaux du solvate et du cyanure mercurique pur. La détermination de la structure cristalline du solvate a été entreprise pour vérifier si ces relations paramétriques étaient accompagnées de relations structurales étroites entre les deux composés (Frey, 1970c).

Partie expérimentale

Les cristaux de solvate sont obtenus par évaporation, à la température ambiante, de solutions saturées de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ dans le tétrahydrofurane; ils se décomposent rapidement à l'air.

Leur composition chimique et les caractéristiques de la maille (Tableau 1) sont celles qui avaient été données par Ledésert *et al.* (1967).

Tableau 1. $5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Caractéristiques de la maille

$$a = 13,553 \pm 4, c = 10,372 \pm 5 \text{ \AA} \text{ à } 20 \pm 3^\circ\text{C}$$

$$V = 1905 \text{ \AA}^3$$

$$d_m = 2,74 \pm 4$$

$$d_{\text{cal}} = 2,70$$

$$\mu_{\text{Cu K}\alpha} = 379 \text{ cm}^{-1}$$

G.S., $P4_2/mmm$ pour les réflexions absentes $0kl$, $k+l=2n+1$.

Pour effectuer les clichés de diffraction, nous avons enfermé les échantillons en présence de la vapeur saturante de la solution dans des tubes en verre de Lindemann. Après une exposition prolongée aux rayons X, on observe une altération des cristaux. Pour déterminer l'effet de ce phénomène sur les intensités diffractées, nous avons enregistré deux clichés d'une même strate pendant des temps de pose identiques; le premier cliché était effectué avec un cristal fraîchement préparé, le second avec ce même cristal après qu'il ait subi une exposition prolongée aux rayons X. D'un cliché à l'autre, on n'observe aucune modification sensible des intensités relatives.

L'absorption des rayons X par les cristaux est très importante; si on la néglige, on a des erreurs qui, dans le cas de structures comportant une forte proportion d'atomes lourds, risquent d'être comparables à la contribution des atomes légers aux facteurs de structures. La radiation $\lambda\text{-Mo K}\alpha$, moins absorbée n'a pu être utilisée en raison du fond important observé sur les clichés. Pour limiter l'effet de l'absorption et effectuer des corrections aussi précises que possible, nous avons fabriqué et utilisé pour les enregistrements dix cristaux en aiguilles, allongés suivant c , limités par $\{110\}$ et $\{101\}$ ($2 \times 0,05 \times 0,025$ mm) ou bien limités par $\{110\}$ et $\{100\}$, également développées, et par $\{101\}$ ($2 \times 0,05 \times 0,05$ mm). On peut alors, dans le calcul de l'absorption, assimiler de tels cristaux à des cylindres sans commettre d'erreur importante (Ledésert *et al.*, 1967).

Les enregistrements des intensités intégrées des strates $hk0$ à $hk10$ ont été réalisés à l'aide d'un rétigraphe de

Rimsky-Nonius. Toutes les taches équivalentes ont été microphotométrées, puis réduites à 439 intensités indépendantes. On a ensuite corrigé les valeurs obtenues des facteurs de Lorentz-polarisation et d'absorption du cylindre. On doit remarquer que ces taches ne représentent qu'un peu plus de la moitié des taches qu'il est possible d'enregistrer avec le rétigraphe (750). Les autres taches n'ont pas été observées ou sont beaucoup trop faibles pour pouvoir être mesurées avec une précision suffisante. Nous avons tenté de les enregistrer à la chambre de Weissenberg sans intégration, seules les valeurs d'un petit nombre de taches supplémentaires ont pu être ainsi obtenues. En raison de l'imprécision des mesures, nous n'avons pu en tenir compte dans l'affinement. Un calcul des facteurs de structure de l'ensemble des réflexions a confirmé qu'il aurait fallu augmenter les temps de pose de façon trop importante, eu égard à l'instabilité des cristaux, pour obtenir les taches faibles.

Détermination de la structure

Les positions des atomes lourds ont été déduites de projections de la fonction de Patterson ($hk0$). La valeur de l'indice $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,16$ (B général = $1,5 \text{ \AA}^2$) confirme, pour les atomes lourds au moins, le choix du groupe holoèdre.

En fonction du groupe holoèdre, on a déduit l'orientation des molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$ d'après leur encombrement et en tenant compte du fait que l'indice n_g du cristal était parallèle à l'axe A_4 . L'édifice minéral formé par les molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$ laisse dans chaque maille huit cavités où viennent se placer les molécules tétrahydrofurane.

Ces hypothèses ont été confirmées par des sections systématiques de la série de Fourier et de la série différence, perpendiculaires à c , où les atomes ont été localisés sans ambiguïté. Le calcul a été effectué dans chaque cas en utilisant les phases calculées à partir des positions des atomes de mercure. La formule $5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ se trouve ainsi confirmée.

A ce niveau l'indice R est égal à 0,147 en attribuant à tous les atomes un facteur d'agitation thermique global $B=1,5 \text{ \AA}^2$. Le calcul des facteurs de diffusion atomique a été effectué suivant la formulation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959). Les valeurs des coefficients sont celles tabulées par Moore (1963) pour Hg^{2+} , C, N^{-1} , O neutre et C_{valence} . On a introduit dans le calcul les parties réelle et imaginaire de la dispersion anormale des atomes de mercure. (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962.)

L'affinement a été réalisé d'une part à partir de sections de la série différence, effectuées au niveau de chaque atome, suivant la méthode indiquée par Lipson & Cochran (1953). Aucune pondération n'a été introduite. L'indice R final est de 0,069. On a effectué d'autre part un calcul d'affinement par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme

SFLS5 de Prewitt (1962) (matrice complète). L'expression minimisée est $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$. Le schéma de pondération a été établi en fonction des erreurs commises et du nombre de mesures. $\omega = 0,25$ si $|F_o| < 35$ et $|F_o| > 300$; $\omega = 1$ si $70 < |F_o| < 160$ avec interpolation linéaire entre ces deux intervalles. Les paramètres

affinés sont les coordonnées numériques (4 cycles) et les facteurs d'agitation thermique (3 cycles). Au cours du dernier cycle les variations des paramètres étaient de $0,10 \sigma$ [$0,5 \sigma$ pour N(2) et O]. Les σ sont calculés à partir des formules de moindres carrés. L'indice $R = 0,072$; si l'on attribue aux taches non observées une valeur $I = I_{\min}/2$, $R = 0,147$; en ne tenant compte que des atomes de mercure $R = 0,103$. Le valeur résiduel pondéré au sens de Hamilton $R' = 0,077$.

Les valeurs indiquées dans le Tableau 2 correspondent toutes, dans la limite des σ des moindres carrés, à celles qui avaient été obtenues par série différence.

Description et discussion

Liaisons intramoléculaires

La maille comprend trois types de molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$ et un seul type de molécule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Les valeurs des liaisons et des angles figurent dans le Tableau 3. Les molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sont ou bien parallèles ou presque à $[001]$ [Hg(1) et Hg(3)], ou bien situées dans le miroir m perpendiculaire à $[001]$ [Hg(2)], Fig. 1 et 2.

Nous avons comparé les distances Hg-C et C-N avec celles que Hvoslef (1958) et Seccombe & Kennard (1969) avaient obtenues dans l'étude de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ par diffraction des neutrons. Les différences les plus importantes Hg(1)-C(1) et C(1)-N(1) sont liées à la position de l'atome C(1). Les géométries des molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sont différentes; l'une est linéaire, les deux autres sont légèrement coudées.

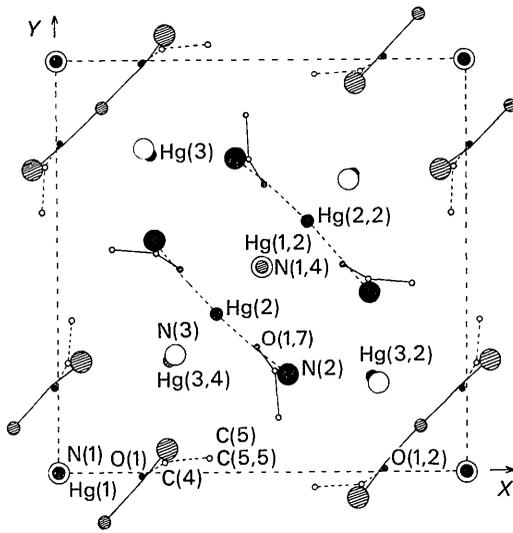


Fig. 1. Projection de la structure parallèle à $[001]$. Les cercles en noir représentent les atomes situés à la cote 0; en hachuré les atomes situés à la cote $\frac{1}{2}$.

Tableau 2. $5\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Coordonnées des atomes et σ ($\times 10^4$). Les σ sont en Å

		x	y	z	σ_x	σ_y	σ_z	B (Å ²)	σ_B (Å ²)
Hg(1)	2(a)	0	0	0	—	—	—	2,93	0,08
Hg(2)	4(f)	3906	3906	0	21	21	—	2,85	0,05
Hg(3)	4(g)	2268	-2268	0	21	21	—	3,21	0,06
C(1)	4(e)	0	0	2091	—	—	420	0,5	0,9
C(2)	8(i)	4976	2911	0	530	500	—	4,2	1,0
C(3)	8(j)	2790	2790	3009	300	300	330	1,1	0,7
N(1)	4(e)	0	0	3105	—	—	570	3,5	1,3
N(2)	8(i)	5600	2347	0	350	340	—	2,4	0,6
N(3)	8(j)	2864	2864	1934	330	330	440	4,0	1,0
O(1)	8(i)	2067	-103	0	460	540	—	7,7	1,2
C(4)	16(k)	2593	323	1134	450	420	500	6,3	1,0
C(5)	16(k)	3661	369	631	390	390	500	6,6	1,0

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de valence

Entre parenthèses les écarts types en 10^{-2} Å et en degré.

Molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$

1e type Hg(1)—C(1)	2,17 (4) Å	C—Hg—C	180°
C(1)—N(1)	1,05 (7)	Hg—C—N	180
2e type Hg(2)—C(2)	1,98 (5)	C—Hg—C	176 (1)
C(2)—N(2)	1,14 (6)	Hg—C—N	179 (3)
3e type Hg(3,4)—C(3)	2,07 (3)	C—Hg—C	173 (1)
C(3)—N(3)	1,13 (5)	Hg—C—N	175 (1)

Molécule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

O(1)—C(4)	1,49 (6)	C(4,5)—O(1)—C(4)	104 (3)
C(4)—C(5)	1,54 (6)	O(1)—C(4)—C(5)	101 (3)
C(5)—C(5,5)	1,32 (7)	C(4)—C(5)—C(5,5)	110 (4)

Les liaisons O(1)–C(4) et C(4)–C(5) du cycle tétrahydrofuranne ont les valeurs couramment admises. La liaison C(5)–C(5,5), beaucoup plus courte, dépend de la coordonnée z de l'atome C(5). L'atome d'oxygène situé dans le miroir m perpendiculaire à A_4 se trouve à 0,35 Å du plan des carbones.

Toutes les anomalies constatées sur les coordonnées ou les facteurs de température (Tableau 2) concernent des atomes qui ne se trouvent pas dans le miroir m perpendiculaire à c axe d'enregistrement. Elles sont donc probablement dues au grand nombre de facteurs de mise à l'échelle qui de plus pour les strates supérieures n'ont pu être calculés qu'à partir d'un petit nombre de mesures. En raison de la morphologie des cristaux, de leur instabilité et de l'absorption nous n'avons pu utiliser d'autres familles de plans.

Liaisons intermoléculaires

Les molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$ constituent un édifice tridimensionnel dont la cohésion est assurée par des liai-

sons $\text{Hg}\cdots\text{N}$ dont les longueurs sont toutes très voisines de 2,85 Å (Tableau 4), valeur nettement inférieure à celle de la liaison de van der Waals (3,07 Å). Ceci représente une interaction non négligeable entre les mercures et les groupes CN voisins et rend bien compte des différences observées entre les géométries des molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$. L'atome d'azote N(1,4) de la molécule linéaire se trouve à égale distance des deux atomes de mercure Hg(2) et Hg(2,2); dans les deux autres molécules, les atomes d'azote N(2) et N(3) ne sont liés qu'à un seul atome de mercure, respectivement Hg(3,2) et Hg(2).

Les liaisons les plus intenses entre les cycles et les molécules $\text{Hg}(\text{CN})_2$ qui interviennent entre l'atome Hg(1) et quatre oxygènes des cycles voisins $\text{Hg}(1,2)\cdots\text{O}(1,7)=2,80$ Å sont légèrement inférieures à la liaison de van der Waals (2,86 Å). Cette valeur se retrouve dans des composés analogues (Tableau 5). Par contre $\text{Hg}(3,4)\cdots\text{O}(1,7)$ est légèrement supérieure (2,98 Å).

Tableau 4. Liaisons intermoléculaires et coordination autour des atomes de mercure

Type d'atome		Nb. de liaisons	Angles
Hg(1)	Hg(1)·····O(1)	2,80 (5) Å	4
Hg(2)	Hg(2)·····N(3)	2,83 (4)	C–Hg–C 176 (1)°
	Hg(2)·····N(1,4)	2,87 (4)	
Hg(3)	Hg(3,2)·····N(2)	2,86 (4)	C–Hg–C 173 (1)
	Hg(3,2)·····O(1,2)	2,98 (5)	N–Hg–O 175 (0,8)

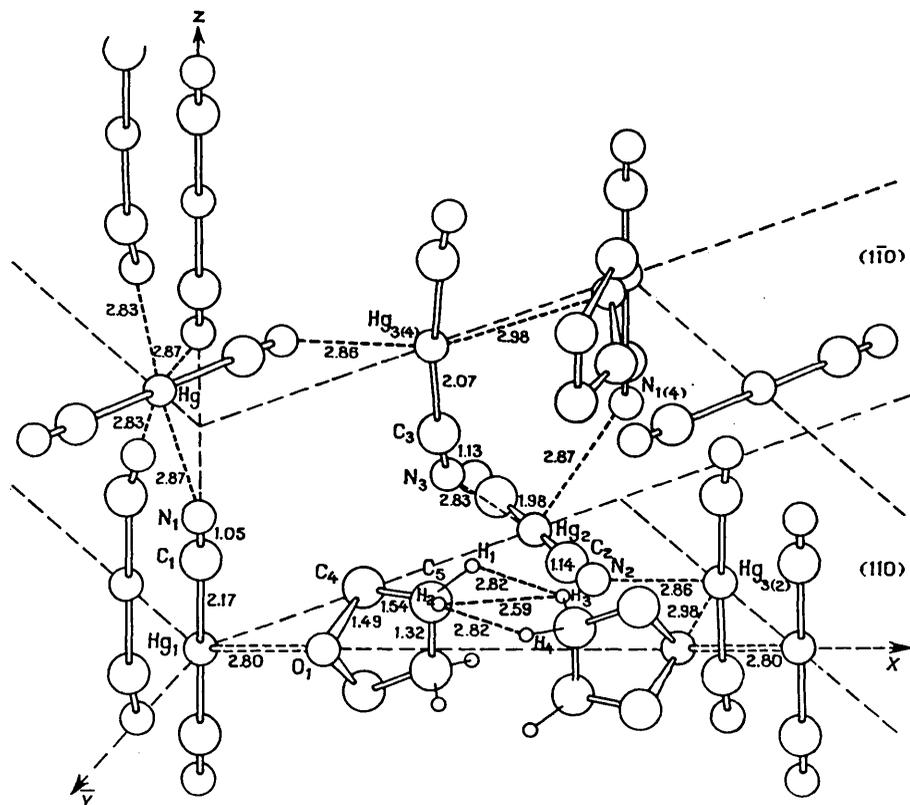


Fig. 2. Arrangement des molécules.

