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. Andreetti 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. A 24, 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. A 26, 144.
- DOMENICANO, A., SPAGNA, R. & VACIAGO, A. (1969). Rend. Sci. fis. mat. nat. 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. A 26, 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, 55 B, 476.
- PRYOR, A. W. & SANGER, P. L. (1970). Acta Cryst. A 26, 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. A 25, 464.

Acta Cryst. (1971). B27, 2119

# Structure Cristalline du Solvate du Cyanure Mercurique avec le Tétrahydrofuranne

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,  $5\text{Hg}(\text{CN})_2.4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , was solved by the heavy atom method from 439 intensities hk0 to hk10 registered with a retigraph. Final R = 0.068with 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  $\text{Hg}\cdots N$  bonds between mineral molecules  $(\text{Hg}\cdots N \simeq 2.85 \text{ Å})$  are shorter than van der Waals bond lengths.

## Introduction

Lors de la décomposition ménagée des cristaux du solvate  $5Hg(CN)_2.4C_4H_8O$ , 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  $Hg(CN)_2$  dans le tétrahydrofuranne; 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. 5Hg(CN)<sub>2</sub>.4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O. Caractéristiques de la maille

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

$$V = 1905 \text{ Å}^{3}$$

$$d_{m} = 2,74 \pm 4$$

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

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

G.S.,  $P4_2/mnm$  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  $\lambda$ -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  $\{101\}$  (2×0,05×0,025 mm) ou bien limités par {110} et {100}, également développées, et par {101}  $(2 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm})$ . 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 Å<sup>2</sup>) confirme, pour les atomes lourds au moins, le choix du groupe holoèdre.

En fonction du groupe holoèdre, on a déduit l'orientation des molécules  $Hg(CN)_2$  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  $Hg(CN)_2$  laisse dans chaque maille huit cavités où viennent se placer les molécules tétrahydrofuranne.

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 ambiguité. Le calcul a été effectué dans chaque cas en utilisant les phases calculées à partir des positions des atomes de mercure. La formule  $5Hg(CN)_2$ .  $4C_4H_8O$  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 Å<sup>2</sup>. 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<sup>2+</sup>, C, N<sup>-1</sup>, O neutre et C<sub>Valence</sub>. On a introduit dans le calcul les parties réelle et imaginaire de la dispersion anomale 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



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 <sup>1</sup>/<sub>2</sub>.

Molécules Hg(CN).

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  $\sigma$  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  $\sigma$  des moindres carrés, à celles qui avaient été obtenues par série différence.

## **Description et discussion**

## Liaisons intramoléculaires

La maille comprend trois types de molécules  $Hg(CN)_2$  et un seul type de molécule  $C_4H_8O$ . Les valeurs des liaisons et des angles figurent dans le Tableau 3. Les molécules  $Hg(CN)_2$  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 Hg(CN)<sub>2</sub> 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 Hg(CN)<sub>2</sub> sont différentes; l'une est linéaire, les deux autres sont légèrement coudées.

Tableau 2. 5Hg(CN)<sub>2</sub>. 4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O. Coordonnées des atomes et  $\sigma$  (×10<sup>4</sup>). Les  $\sigma$  sont en Å

		x	У	Z	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$	B (Å2)	$\sigma_B$ (Å <sup>2</sup> )
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>i</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	<b></b>		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.

Molecules Hg(CIV)2			
le 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 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 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 mperpendiculaire 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  $Hg(CN)_2$  constituent un édifice tridimensionnel dont la cohésion est assurée par des liaisons  $Hg \cdots N$  dons 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  $Hg(CN)_2$ . 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  $Hg(CN)_2$  qui interviennent entre l'atome Hg(1) et quatre oxygènes des cycles voisins  $Hg(1,2)\cdots O(1,7)=2,80$  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  $Hg(3,4)\cdots O(1,7)$  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)	$Hg(1) \cdots O(1)$	2,80 (5) Å	4		
Hg(2)	$Hg(2) \cdots N(3)$	2,83 (4)	2	CHgC	176 (1)°
•••	$Hg(2) \cdots N(1,4)$	2,87 (4)	2	N-Hg-N	178 (0,8)
Hg(3)	$Hg(3,2) \cdots N(2)$	2,86 (4)	2	C-Hg-C	173 (1)
- • •	$Hg(3,2) \cdots O(1,2)$	2,98 (5)	2	N-Hg-O	175 (0,8)



Fig.2. Arrangement des molécules.

Tableau 5. Valeurs des liaisons Hg...O dans les solvates analogues

HgCl <sub>2</sub> .2CH <sub>3</sub> OH	2,82 Å
HgBr <sub>2</sub> .C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	2,67
$HgBr_2 \cdot 2C_4H_8O_2$	2,83
Hg(CN) <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> OH	2,80
SU-(CN) AC H O	<b>j</b> 2,80
$5Hg(CN)_2.4C_4H_8O$	) 2,98

## Tableau 6. Facteurs de structure calculés et observés ( $\times$ 10)

											_													60
•		t.										2				5						1		
2	2	2	3072	R76 2852	14	1	1	1025	976		1	5	1 100	1247	10	ì.	2	1424	1511	÷.	-	;	618	805
2	'n	ñ	-1151	1517	14	i	i .	444	ADA	14	i.	,	- 4 75	541		;	4	ACPC	1071	5	۰	'	2671	27 34
4	2	n	1108	1144	;	2	1 -	2044	2674	15	2	3	1071	1797		;	2	926	1276		1	;	-1887	2018
5	ĩ.	Ä	7045	2364	4	5	i -	1049	1194	ŝ	2	•	-1023	1104		,	4	1750	1414	4	i.	÷.	1784	1854
٦	٠	2	\$ 27	A 74	<u>^</u>	2	1	2143	2244	2	4	2	201	848	.7	2	4	-1704	1797	5	1	2	1204	1205
÷.	1		172	586	á	\$	÷.	A92	2001	10	2	5	-51	112	1	÷	2	1552	1440	;	;	÷	-1 147	1114
٠	ŧ.	٥	581	711	9	,	1	-942	945	-ii	٠	?	45.8	148		2	4	1551	1451	٦	?	?	1254	1144
2	1	2	-2821	2860	12	;	1.	1167	1206	16	2	;		979	2	4	2	-2144	2344	2	\$	÷	1154	1090
9	i.	n	2180	2495	14	>	i i	100	124	5	5	,	1147	1195	,	٦	4	1041	919	,	,	,	1244	1204
2	į.	2	1003	2025	15	?	1	- 74 2	747	•	5	;	1218	6 19		2	2	-915	3635	•	3	;	608	550
	;	'n	A 10	A44	- 2	÷	÷.	-458	A70	10	ς.	\$		75.2	Ā	2	2	828	745		è	,		544
2	2	2	1217	2940	5	2	1	- 169	904	15	5	2	454	204	5	2	*	1292	1212	•	÷	:	1754	1571
2	;	0	-1474	1514	ĵ,	÷	1	2155	2480	12	ς.	5	-742	719	÷	Ā	2	1817	Ines	á	6	÷	1175	1038
÷.	?	0	2095	2052	. 1	2	1	1135	1144	12	5	2	1253	1215	2	2	*	1274	1288	2	<u>^</u>	1	444	894
7	2	2	-1781	2059	10	1	1	1145	1066	;	2	2	765	498	1	6	ŝ	-520	508	;	;	;	-649	A20
0	,	ñ	1035	111A	14		î	265	75 R	٩	4	>	254	774	- <u>1</u>	Ó.	5	749	834	٠	c	٠.	451	5 14
1	;	2	1234	1145		*	1	-110	126	12	â	;	-744	549	;	0	2	-600	804	â	2	2	1 3 3 7	1359
'n.	,	'n	>7A	117		4	i.	1159	1264	`,	7	,	1067	1120	٩	ō	5	644	425	10	0	۰.	788	447
3	2	2	2417	26.20		4	!	1054	1048		2	2	1376	1171		1	2	1 244	1 159	1	1	2	1414	1491
ŝ	-	5	1591	1419	14	2	i	- 325	145	iĭ	;	ź	A77	860	,	÷	5	-2537	2557	ĥ.	i.	ě.	-1011	051
٨	2	2	- 3005	2000	15		1	-472	124	12	2	2	415	141	2	!	2	2241	2415	. 4	1	-	1028	1022
2	3	2	515	1545	2	2	1	-875	1020	- 17	2	5	-672		- 2	÷	ŝ	1441	1445	2	5	â	1151	1400
9	,	n	-465	422	7	ŝ	;	-995	1099	9	. 9	,	2059	1441	?	ż	5	-1774	1866	•	?	2	455	878
22	2	ŝ	-544			2	1	2086	226R	12	12	3	676	A10	2	;	2	-925	956	:	;	-	- 213	122
5	÷	ő	1420	1744		2	÷.	- 170	611	· ``	0	ĥ.	1149	1241	, A	2	5	1485	1345		,	۰	751	815
۰,	3	2	4.77	36.8	?	*	1	1543	1693	5	2	2	4620	4505	1	3	ş	1704	1572	2	2	:	-1011	951
14	2	2	\$335	6776	ą	2	11	449	447	,í	ö	5	1414	1495		;	ŝ	-493			÷		857	
ŝ	٠	'n	-1508	1000	10	٠	i.	1119	1 374	1	1	2	1443	1770		2	5	-241	361	5	2	2	692	
2	4	2	1014	470		2	1	1251	370	- 1	1	-	- 1241	3290	:	÷	2	-710	627	;	÷	2	\$27	45.
9	2	ñ	-401	A47	· ' i	7	-i	-442	1040		i.	٦	2469	2849	•	2	٩		902	•	٠		2127	2114
11	2	0	114	÷!?	10	;	1	5 11 AQA	585	5	1	3	2102	2157		3	2	1659	1429	- 2	2		+ 19	134
17	2	0	141	284		,	÷.	547	595	12	i	i	447	4 17	10	÷.	٩	1017	1100	ŝ	×.		1646	1612
12	2	0	1444	1513	12	?	1	474	4 A Q	14	;	1	910	747	:	2	- 2	2651	2278	-	1	2	- 141	457
2	2	2	1517	1712	10	÷.	ł.	- 421	410	- î	ź	i	24.15	2445	, e	ŝ	5	AAD	923		•		044	\$76
2	5	2	- 140	116	12		1	1039	997	1	?	2	-1108	1177	\$	2	5	-415	796		2	:	571	455
ŝ	2		484	774	10	-	÷	-417	198	;	6	i	1954	1954	. k	5	5	1504	1502	, e	•	9	2018	2041
12	2	0			12		:	498	508		?	3	741	741	2	2	2	1274	1134	1	1	8	110	208
12	ŝ		-945	1044	12	12	1	-441	77>	- 11	5	i	1313	1259	7	,	5	- 898	iiii	- î	÷.	٩	-1-17	1508
i٦	5	2	1474	1741	- 12	12	1	592	504	12	3	2	-1032	1049	:	2	5	177	671	1	1	•	1 345	1141
14	2	2	2218	2161			÷	410	376	- 4		- ;	-718	A18		ŏ		949	1032	- 2	-î	ō	780	774
7		0	799	014		0	ż	904	1044	5	1	2	-797	830	<u>^</u>	2		-952	959	?	Ż	•	-951	907
10	2	2	101	110	•	2	;	-1 194	2461	÷,	- 1	;	1904	1943	10	5	2	1275	1270		5		-531	455
12		ñ	794	821	10	n	2	1188	1474		2	2	901	947	1	1	÷.	2174	2244	2	2	•	862	845
12	÷	2	1811	1827	;	-1	;	1972	1914	10	;	- 1	-974	95.	í.	-1	2	-555	551	ś	÷.		- 340	105
â	,	- 6	1543	1730	4	i	,	-442		A		٦	1121	1040	•	1	۴	412	414	٨	٦	٩	451	494
12	2	2	-941	1004	5	- 1	;	- 115	211		1	-1	2797	24.7A 864	2	-	2	-1562	1509	- 2	2	10	590	616
5	÷		10		Â	i	,	-1977	204 1	5	ŝ	•	1008	1030	٩	í	•	1512	1447		•	in	-502	144
	2	2	1250	1 1 150		-1	;	1977	1975	;	5	- 1	-474	940	10	;	2	2256	2180	:	÷	12	1051	1044
ii.		ä		714	- 11	ì	,	797	642	à	ŝ	÷	1817	1475	· 1	>		971	923	,	÷	12		791
. 9	. 2	0	24.21	2463	14	1	2	519	2060	10	5	- 1	1270	1241		?	-	1 1 1 2	1112	5	;	12	- 159	1266
11	10	2	45	570		5	,	1912	1954	é		- i	-1518	1494	7	,		-1404	1404	ĵ,	,	j'n.	511	471
3		1	2064	2245		2	2	-1174	1244	12		1	1122	911	10	?	-	725	589	-	2	12	- 110	101
5	2	1	-861	1 4794 1 919	;	;	;	-1775	1490	- ';	÷,	- 1	-1013	1057		- ;	â	1129	1140	ĵ,	;	10	- 741	454
ò	^	i		· ***	. •	2	2	117	291	12		1	927	. 112	е	3	2	904	971	2	2	12	178	770
11	2	1	-914	1744	10	;	;	1076	994		2	-	-1221	1000	. î	- ;	ĥ	94.1	465	ŝ	- ;	10	501	512
1	- 7	ì	154	1541		5	,	110	211	•	•	4	2274	2213	- ÷	4		1045	1120		1	10	-045	951
2	1	. !	- 1901	9 1677 7 2010	2	;	;	1574	1445	- 12	î	-	2740	14.75		-	2	14	. 440 4,20		2	12	1702	2027
2	- 1	÷	204		3	•	,	1444	1574	;	- í	4	2725	7717	5	Ś	•	2500	2620	ŝ	4	10	- ***	404
	•	j	175	1454	1	2	?	- 2160	7475	-		5	-451	417	:	5	:	994	901		÷	10	344	125
ъ,	- 1	- 1	. 74	4 414		ં	÷		e 4 1	;	- 1	2		5.15		~	2	1433	1 104	2	-	10	541	514
12	- i	i	70	414	10	•	,	- 111	129	R	- i	4	-10.7	1*17	,	,		1.115	1050					

A partir des positions théoriques des hydrogènes on voit que les cycles tétrahydrofuranne se faisant vis à vis le long de [100] (Fig. 2) prennent un arrangement mutuel tel que leurs hydrogènes sont disposés en auinconce.

Toutes les autres distances entre molécules sont égales ou supérieures aux liaisons de van der Waals.

Les coordinations des atomes de mercure dans cette structure sont toutes octaédriques (Tableau 4). Deux des sommets de l'octaèdre sont toujours occupés par deux atomes de carbone de la même molécule. L'occupation des autres sommets se fait de trois façons différentes: pour Hg(1) par quatre atomes d'oxygène des cycles, pour Hg(2) par quatre atomes d'azote des molécules Hg(CN)<sub>2</sub> voisines et pour Hg(3)

Brusset & Madaule-Aubry (1966) Frey (1970b) Frey (1970a) Ledesert, Frey, Nakajima & Monier (1969) Ce travail

par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène appartenant respectivement à des molécules  $Hg(CN)_2$ et C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O voisines. Les octaèdres sont très peu déformés.

En résumé, la structure cristalline du composé  $5Hg(CN)_2.4C_4H_8O$  est constituée d'un édifice minéral de molécules  $Hg(CN)_2$  dont les cavités sont occupées par les cycles tétrahydrofuranne. L'arrangement des molécules  $Hg(CN)_2$  est très proche de celui qui existe dans les cristaux de cyanure mercurique. Les liaisons intermoléculaires  $Hg \cdots N$  du solvate sont très voisines de 2,85 Å; celles du cyanure mercurique sont ou bien légèrement plus courtes (2,74 Å) ou bien égales à la liaison de van der Waals (Seccombe & Kennard, 1969).

De plus nous avons pu relier ces analogies structurales avec l'orientation mutuelle des cristaux de cyanure mercurique et de solvate  $5Hg(CN)_2.4C_4H_8O$ observée lors de la décomposition ménagée des cristaux de solvate. Ceci sera développé dans une prochaine publication.

Nous remercions Monsieur le professeur R. Weiss de la Faculté des Sciences de Strasbourg et son laboratoire pour leur aide précieuse en ce qui concerne la réalisation des calculs et Madame J. Chardon pour sa collaboration technique.

#### Références

- BRUSSET, H. & MADAULE-AUBRY, F. (1966) Bull. Soc. Chem. Fr. 10, 3121.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). Acta Cryst. 12, 412.
- FREY, M. (1970a). C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 413.
- FREY, M. (1970b). C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 1265.
- FREY, M. (1970c). Thèse Caen n° C.N.R.S. A.O. 4028.
- Hvoslef, J. (1958). Acta Chem. Scand. 12, 1568.
- LEDÉSERT, M., FREY, M. & MONIER, J. C. (1967). Bull. Soc. fr. Minér. Crist. 90, 36.
- LEDÉSERT, M., FREY, M., NAKAJIMA, S. & MONIER, J. C. (1969). Bull. Soc. fr. Minér. Crist. 92, 342.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1956). The Crystalline State, Vol. III. London: Bell and Sons.
- MOORE, F. H. (1963). Acta Cryst. 16, 11, 69.
- PREWITT, C. T. (1962). Fortran Crystallographic Least-Squares Program. Report No. ORNL T.M. 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
- SECCOMBE, R. C. & KENNARD, C. H. L. (1969). Organometal, Chem. 18, 243.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). Acta Cryst. 10, 303.