

down (010). There are only two non-hydrogen intermolecular contact distances less than 3.5 Å: C(13)–O(3) at 3.36 Å and C(17)–O(3) at 3.28 Å.

### References

- CHRISTENSEN, A. T. & STRØMME, K. O. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 657–664.  
 CROMER, D. & WABER, J., (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109. (Scattering factors for non-hydrogen atoms.)  
 FOLTING, K., JERSLEV, B. & LIPSCOMB, W. N. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1263–1275.  
 JERSLEV, B. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 645–649.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

- KARLE, J., HAUPTMAN, H. & CHRIST, C. L. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 757–761.  
 ONO, H. K. (1969). Ph. D. Thesis, University of California Berkeley.  
 SAKURI, T., SUNDARALINGAM, M. & JEFFREY, G. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 354–363.  
 SCHEIBAUM, M. L. (1964). *J. Org. Chem.* **29**, 2200–2203.  
 SPENCE, G. G., TAYLOR, E. C. & BUCHARDT, O. (1970). *Chem. Rev.* **70**, 231–265.  
 STEWART, R., DAVIDSON, E. & SIMPSON, W., (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 TAKWALE, M. G. & PANT, L. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1152–1157.  
 TULINSKY, A., WORTHINGTON, C. & PIGNATARO, E. (1964). *Acta Cryst.* **12**, 623–626.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 241

## Structure Cristalline du Tetracuprichlorure de Triéthylammonium, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>

PAR J. LAMOTTE-BRASSEUR, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B4000 Liège, Belgique

(Reçu le 20 juillet 1972, accepté le 9 octobre 1972)

The crystal structure of [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> has been determined by X-ray diffraction techniques. The crystals are monoclinic, space group *P*2<sub>1</sub>/*c*, with *a* = 12.878, *b* = 13.079, *c* = 12.227 Å, β = 97.85°. There are four molecules in the unit cell. The intensities of 1883 reflexions were collected with a Hilger four-circle diffractometer. The structure was solved by direct methods and refined to a final *R* value of 0.064 for the 1655 observed reflexions. The hydrogen atoms were not included in the calculation. The structure of the CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion is that of a squashed tetrahedron, with Cl–Cu–Cl bond angles equal to 135 and 98°. There is a N–H···Cl hydrogen bond between the tetrachlorocuprate anion and the organic cation (N···Cl = 3.11 Å).

### Introduction

L'ion CuCl<sup>-</sup>, existant dans un grand nombre de composés, peut présenter plusieurs configurations différentes, dont les deux plus fréquentes sont, d'une part, une véritable coordination 4 avec une structure quasi-tétraédrique, comme dans Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (Helmholz & Kruh, 1952) et d'autre part, un entourage plan-carré éventuellement complété par deux autres liaisons plus longues, l'ensemble formant un octaèdre allongé, comme dans (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (Willett, 1964).

Dans la série des composés de formule générale [(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>4-x</sub>]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, ces deux types de configuration de l'ion CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont représentés, le premier dans [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (Morosin & Lingafelter, 1961), le second dans (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (Willett, 1964) et (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (Steadman & Willet 1970).t

Une première étude diffractométrique de la maille d'autres composés de ce groupe a déjà été publiée (Lamotte-Brasseur, 1972) et il nous a paru intéressant de voir comment évolue la coordination du Cu entre les deux cas extrêmes de la série.

### Données expérimentales

La méthode générale de préparation des cristaux de cette série a été décrite par Remy & Laves (1933). Les

monocristaux ont été obtenus par évaporation d'un mélange stoechiométrique de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NHCl et CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en solution dans l'eau.

Les données cristallographiques sont reprises dans le Tableau 1. Les intensités de 1833 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Hilger–Watts; parmi celles-ci, 1655 ont été considérées comme observées [*I* > 2(*I*)]. Les principales caractéristiques des mesures sont reprises dans le Tableau 2.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub>	
Monoclinique	<i>V</i> = 2059,4 Å <sup>3</sup>
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	λ(Cu Kα) = 1,5418 Å
<i>a</i> = 12,878 (3) Å	<i>D<sub>m</sub></i> = 1,33 g cm <sup>-3</sup>
<i>b</i> = 13,079 (3)	<i>D<sub>x</sub></i> = 1,30 g cm <sup>-3</sup>
<i>c</i> = 12,227 (3)	<i>F</i> <sub>000</sub> = 860
<i>Z</i> = 4	μ = 60,1 cm <sup>-1</sup>
	Masse moléculaire: 409,5

Tableau 2. *Caractéristiques des mesures*

Rayonnement	Cu Kαλ = 1,5418 Å
Balayage ω/2θ	θ < 55° 70 pas
Temps de mesure du fond continu	14 sec
Temps de mesure d'un pas	1 sec
Compteur à scintillation.	
Dimensions du cristal	0,2 × 0,2 × 0,2 mm

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés (×10)

Les réflexions marquées d'une astérisque (\*) sont considérées comme inobservées.

Table with multiple columns containing numerical data for crystal structure factors, including observed and calculated values for various reflections.



l'accord entre valeurs des  $F_o$  et des  $F_c$ . L'approximation utilisée pour l'affinement des paramètres est celle des blocs diagonaux ( $3 \times 3$ ,  $6 \times 6$ ). La fonction que l'on a minimisée est  $\sum(F_o - F_c)^2$ , pondérée suivant le schéma de Cruickshank (1961):  $W = (a + |F_o| + C|F_o^2|)^{-1}$  avec  $a = 2F_{o\min}$  et  $C = 2/F_{o\max}$ .

Les calculs ont été effectués sur les ordinateurs coupés IBM 360/65-50 du Centre de Calcul de l'Université de Liège, au moyen des programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

### Description de la structure

Les coordonnées des atomes sont reprises dans le Tableau 4 avec les déviations standards.

La Fig. 1 représente la projection (001) de la structure. Les 4 atomes de Cl forment un tétraèdre autour du Cu, et l'ensemble de ces tétraèdres constitue une sorte de maille pseudo-quadratique centrée dans les

interstices de laquelle viennent se placer les chaînes organiques.

Les longueurs et les angles des liaisons intramoléculaires calculés à partir des coordonnées sont donnés avec les déviations standards dans les Tableaux 5 et 6. La Fig. 2 montre la configuration de la molécule.

Tableau 5. Distances interatomiques ( $< 2,5 \text{ \AA}$ ) avec leurs déviations standards ( $\text{\AA}$ )

Cu—Cl(1)	2,237 (2)	C(5)—C(6)	1,527 (15)
Cu—Cl(2)	2,239 (2)	C(5)—N(1)	1,510 (12)
Cu—Cl(3)	2,247 (3)	C(7)—C(8)	1,535 (27)
Cu—Cl(4)	2,240 (2)	C(7)—N(2)	1,454 (16)
C(1)—C(2)	1,528 (14)	C(9)—C(10)	1,553 (26)
C(1)—N(1)	1,519 (13)	C(9)—N(2)	1,559 (15)
C(3)—C(4)	1,528 (16)	C(11)—C(12)	1,499 (14)
C(3)—N(1)	1,514 (11)	C(11)—N(2)	1,487 (12)

### Discussion de la structure

De récentes études de composés dans lesquels le groupement  $CuCl_4^{2-}$  est associé à des cations organiques ont

Tableau 6. Angles des liaisons intramoléculaires avec déviations standards

Cl(1)—Cu—Cl(2)	136,75 (0,10)°	C(8)—C(7)—N(2)	111,21 (1,33)°
Cl(1)—Cu—Cl(3)	98,53 (0,10)	C(10)—C(9)—N(2)	108,48 (1,18)
Cl(1)—Cu—Cl(4)	99,62 (0,09)	C(12)—C(11)—N(2)	115,83 (0,78)
Cl(2)—Cu—Cl(3)	99,09 (0,10)	C(1)—N(1)—C(3)	111,68 (0,68)
Cl(2)—Cu—Cl(4)	96,60 (0,09)	C(1)—N(1)—C(5)	111,86 (0,67)
Cl(3)—Cu—Cl(4)	132,91 (0,10)	C(3)—N(1)—C(5)	113,61 (0,66)
C(2)—C(1)—N(1)	112,33 (0,81)	C(7)—N(2)—C(9)	105,94 (0,93)
C(4)—C(3)—N(1)	110,29 (0,81)	C(7)—N(2)—C(11)	118,11 (0,86)
C(6)—C(5)—N(1)	113,69 (0,78)	C(9)—N(2)—C(11)	111,49 (0,79)

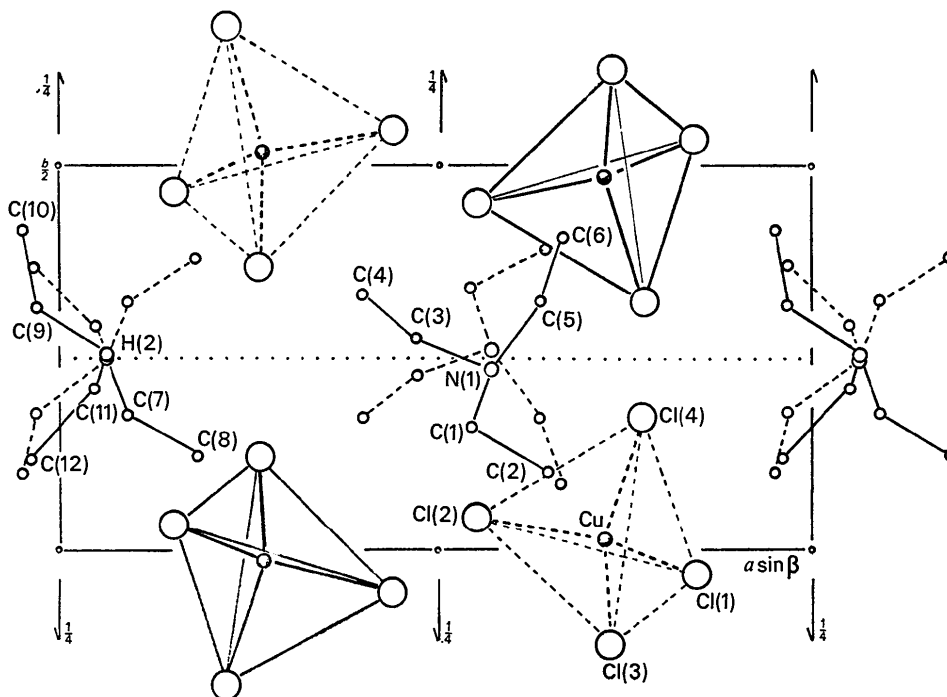


Fig. 1. Projection (001) de la structure.

Tableau 7. Angles dièdres entre les plans Cl(1)-Cu-Cl(4) et Cl(2)-Cu-Cl(3) pour des composés contenant un ion  $\text{CuCl}_4^-$  tétraédrique déformé

Tétraèdre régulier	90°	
$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$	73,6	
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$	68,6	
$[\text{CH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_3]\text{CuCl}_4$	67,8	Russell & Wallwork (1969)
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CuCl}_4$	66,6	Bonamico, Dessy & Vaciago (1967)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$	63,7	
$[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OS}]_2\text{CuCl}_4$	49,5	Bonamartini, Nardelli, Palmieri & Pelizzi (1971)

permis de retrouver la coordination tétraédrique aplatie suivant un  $L_2$  observée dans  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  (Helmholz & Kruh, 1952). Dans le but de situer  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$  parmi ce groupe de substances, nous avons repris au Tableau 7 l'angle dièdre entre les plans Cl(1)-Cu-Cl(4) et Cl(2)-Cu-Cl(3) dans un certain nombre de structures de ce type. Cet angle vaut naturellement 90° dans le cas idéal d'un tétraèdre régulier et 0° pour un tétraèdre complètement aplati c'est-à-dire un groupement plan-carré. Dans  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$ , cet angle qui chiffre le degré de déformation du tétraèdre  $\text{CuCl}_4^-$ , est l'un des plus petits observés jusqu'à présent.

Le Tableau 5 montre que les distances Cu-Cl sont pratiquement égales; elles valent 2,24 Å. Quant aux chaînes aminosubstituées elles sont formées par 3 groupements  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  liés à un atome N commun, avec des angles de liaisons et des distances interatomiques fort semblables, conduisant à une symétrie pratiquement ternaire. La conformation de la molécule est proche de celle du chlorhydrate de triéthylammonium,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$  (Genet, 1965).

La stabilité du complexe est assurée par une liaison hydrogène N(2)-H...Cl(3) de 3,174 Å, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle du  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$  (3,11 Å) mais du même ordre de grandeur que celles calculées dans beaucoup d'autres composés. La présence de cette liaison hydrogène allonge un peu la liaison Cu-Cl(3).

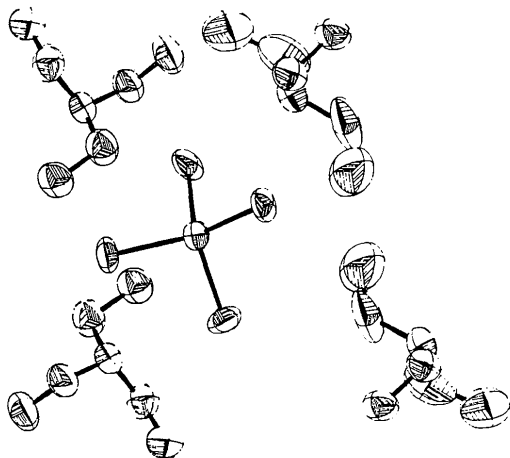


Fig. 2. Vue en perspective de la molécule. Chaque atome est représenté par son ellipsoïde de vibration thermique (probabilité: 50 %).

Remarquons ici, comme dans certains autres composés analogues (Steadman & Willett, 1970), une certaine tendance au désordre des atomes de C. Elle s'exprime par des valeurs relativement élevées des paramètres d'agitation thermique des atomes de la chaîne contenant N(2), par les longueurs plutôt faibles des liaisons de van der Waals telles que C(9)-Cl(1) et C(11)-Cl(3), et par les déviations standards plus grandes qui affectent les coordonnées et les distances interatomiques des C de cette chaîne.

La seconde chaîne organique est liée aux atomes de Cl par de simples contacts de van der Waals comme le montrent les distances reprises dans le Tableau 8.

Tableau 8. Distances interatomiques (&lt; 4 Å) avec leurs déviations standards

Notation des positions: Cl(1)-C(4) 3/1T0 signifie que Cl(1) se trouve dans la position équivalente 1 et C(4) dans la position équivalente 3 traduite de 1 maille dans le sens +x et de 1 maille dans le sens -y.

Les positions équivalentes sont

1. x, y, z	2. $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
3. $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	4. $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
Cl(1)-C(12)	1/100 3,752 (10) Å
Cl(1)-C(12)	2/100 3,773 (10)
Cl(1)-C(11)	2/100 3,813 (10)
Cl(1)-C(4)	3/1T0 3,839 (12)
Cl(1)-C(7)	3/1T0 3,917 (16)
Cl(1)-N(2)	3/1T0 3,586 (8)
Cl(1)-C(9)	3/1T0 3,438 (15)
Cl(1)-C(10)	3/1T0 3,643 (21)
Cl(1)-C(6)	4/00T 3,981 (12)
Cl(2)-C(1)	2/101 3,923 (11)
Cl(2)-C(2)	2/101 3,839 (10)
Cl(2)-C(3)	3/1T0 3,968 (10)
Cl(2)-C(4)	3/1T0 3,999 (14)
Cl(2)-C(6)	3/1T0 3,922 (12)
Cl(2)-C(5)	4/00T 3,857 (10)
Cl(3)-C(1)	2/101 3,832 (10)
Cl(3)-C(4)	2/101 3,819 (13)
Cl(3)-C(7)	3/1T0 3,972 (16)
Cl(3)-C(8)	3/1T0 3,848 (21)
Cl(3)-C(11)	3/1T0 3,529 (10)
Cl(3)-N(2)	3/1T0 3,174 (8)
Cl(4)-C(9)	1/100 3,742 (14)
Cl(4)-C(5)	4/00T 3,912 (10)
Cl(4)-C(12)	4/100 3,793 (10)
Cl(4)-C(10)	4/100 3,878 (21)
C(2)-C(10)	4/100 3,960 (20)
C(4)-C(6)	2/111 3,809 (17)
C(6)-C(8)	3/100 3,996 (24)
C(6)-C(12)	4/100 3,819 (15)
C(7)-C(1)	4/000 3,941 (17)
C(10)-C(10)	2/010 3,447 (29)
C(12)-C(12)	2/000 3,846 (14)

Les auteurs remercient Messieurs les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, ainsi que Monsieur M. Vermeire pour la sélection et la préparation de l'échantillon.

#### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM 360 system. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BONAMARTINI, A., NARDELLI, M., PALMIERI, C. & PELIZZI, C. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1775–1779.
- BONAMICO, M., DESSY, G. & VACIAGO, A. (1967). *Théor. Chim. Acta*, 7, 367–374.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem*. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.
- GENET, F. (1965). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 88, 463–482.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1040–1044.
- HELMHOLTZ, L. & KRUEH, R. F. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1176–1181.
- LAMOTTE-BRASSEUR, J. (1972). *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 41, 337–340.
- MOROSIN, B. & LINGAFELTER, E. C. (1961). *J. Phys. Chem.* 65, 50–51.
- REMY, H. & LAVES, G. (1933). *Ber. dtsh. chem. Ges.* 66, 401–407.
- RUSSELL, J. H. & WALLWORK, S. C. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1691–1695.
- STEADMAN, J. P. & WILLETT, R. D. (1970). *Inorg. Chem. Acta*, 4, 367–371.
- WILLETT, R. D. (1964). *J. Chem. Phys.* 41, 2243–2244.

*Acta Cryst.* (1973). B29, 246

## Thiourea Coordination Complexes of Pb(II) Salts. IV.\* Irregular Coordination in Bis(thiourea)lead(II) Formate Monohydrate $Pb(HCOO)_2 \cdot [SC(NH_2)_2]_2 \cdot H_2O$

BY ILAN GOLDBERG† AND F. H. HERBSTEIN

*Department of Chemistry, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel*

(Received 2 September 1972; accepted 4 September 1972)

$Pb(HCOO)_2 \cdot 2tu \cdot H_2O$  (tu = thiourea) is triclinic with  $a = 12.58$  (2),  $b = 8.91$  (2),  $c = 5.94$  (3) Å,  $\alpha = 90^\circ 40'$  (30'),  $\beta = 106^\circ 10'$  (30'),  $\gamma = 98^\circ 25'$  (20'), space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . The structure was solved by Patterson and Fourier methods (using intensities visually estimated from Weissenberg photographs) and refined to  $R = 15.2\%$  by least-squares calculations. The first coordination sphere of  $Pb^{2+}$  has three sulphur atoms and five oxygen atoms in a distorted dodecahedral arrangement. The structure can be described in terms of two parallel  $\cdots S \cdots Pb \cdots S \cdots$  chains extended along [001], with each pair of centrosymmetrically related lead ions bridged by two similarly related formate ions. The sulphur atoms of the thiourea molecules in the chains are bicoordinate, while the bridging formate ions each have one monocoordinate and one bicoordinate oxygen atom. The remaining water molecule, thiourea molecule and formate ion of the formula unit are monocoordinately bonded to the same lead ion. The bonding within the chains is by ion–dipole forces, while the bonding between chains is by a fairly isotropic distribution of hydrogen bonds and by electrostatic interactions.

### Introduction

During the study of  $\frac{3}{2}Pb(HCOO)_2 \cdot 4tu$  (tu = thiourea) (Goldberg & Herbstein, 1972b), large colourless triclinic rhombs were obtained from mother liquors that had been left to stand. A chemical analysis indicated that the composition of the rhombs was  $Pb(HCOO)_2 \cdot 2tu \cdot H_2O$ : measured and calculated weight percentages were C = 10.64, 10.28; H 2.50, 2.56; N 12.40, 11.98; O 17.47, 17.11; Pb 44.30, 44.35; S 9.71, 13.72; total 97.12, 100.00. As compounds of this type had not been investigated previously, it was decided to determine the crystal structure of the title compound. The proposed composition was confirmed and a rather complicated crystal structure found.

\* Part III: Goldberg & Herbstein (1972b).

† In part fulfilment of the requirements for M.Sc. degree in Chemistry.

### Experimental

Unit-cell dimensions were measured from Weissenberg [ $\lambda(Cu K\alpha) = 1.5418$  Å] and precession [ $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$  Å] photographs.

#### Crystallographic results

$Pb(HCOO)_2 \cdot [SC(NH_2)_2]_2 \cdot H_2O$ ,  $M = 467.4$ ;  
 $\mu = 287$  cm<sup>-1</sup> (Cu  $K\alpha$ ); triclinic;  
 $a = 12.58$  (2),  $b = 8.91$  (2),  $c = 5.94$  (3) Å,  
 $\alpha = 90^\circ 40'$  (30'),  $\beta = 106^\circ 10'$  (30'),  $\gamma = 98^\circ 25'$  (20');  
 $a^* = 0.08383$  (10),  $b^* = 0.1137$  (1),  $c^* = 0.1756$  (1) Å<sup>-1</sup>;  
 $\alpha^* = 86.8$  (5)°,  $\beta^* = 75.5$  (5)°,  $\gamma^* = 81.0$  (5)°.  
 $U = 631.4$  Å<sup>3</sup>;  
 $D_m = 2.47$  (1) g. cm<sup>-3</sup>,  $D_x = 2.46$  (1) g. cm<sup>-3</sup> for  $Z = 2$ .

No systematic absences, hence space group  $P1$  (No. 1) or  $P\bar{1}$  (No. 2).