

La cohésion entre ces couches $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_\infty$ de composition stoechiométrique est assurée par des liaisons hydrogène du type $W \cdots \text{Cl} = 3,215$ (8) Å, Le deuxième type de liaison hydrogène $W \cdots \text{Cl} = 3,285$ (8) Å unit deux atomes appartenant à une même couche.

Contrairement à ce que pensait Yamaguchi (1942) la structure du $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas analogue à celle de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En effet dans cette dernière (Engberg, 1970; Peterson & Levy, 1957) le cuivre est entouré de quatre atomes (deux Cl et deux H_2O) qui lui sont coplanaires.

Acta Cryst. (1977). B33, 1610–1613

2-Methoxythioformanilid

VON O. JARCHOW UND H. W. SCHMALLE

*Mineralogisch–Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
2000 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 2. August 1976; angenommen am 11. Januar 1977)

Abstract. $\text{C}_8\text{H}_9\text{NOS}$ (MTFA), monoclinic, space group $P2_1/a$, $a = 7.174$ (3), $b = 14.045$ (6), $c = 8.313$ (3) Å, $\beta = 90.60$ (1)°, $Z = 4$, $D_m = 1.298$ (5) (pycnometer method), $D_x = 1.325$ g cm⁻³, $M_r = 167.2$, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 28.3$ cm⁻¹, $F(000) = 352$. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations, with anisotropic thermal parameters. The final R index was 0.072 from 1507 observed reflexions. The molecules are arranged in planes. The bond lengths are C–C (mean value) = 1.379 (6), C(1)–N = 1.409 (5), C(7)–N = 1.317 (5), C(7)–S = 1.632 (4) Å. Pairs of weak hydrogen bonds of type N–H \cdots S and 3.71 Å in length connect molecules as dimers across centres of symmetry.

Einführung. MTFA wurde von Sewekow (1970) zwecks Untersuchungen an Thioamiden und -aniliden nach einem Syntheseverfahren von Mayer & Orgis (1964) hergestellt. Die gelben, monoklinen Kristalle besaßen hauptsächlich extrem tafelige Formen. Der Schmelzpunkt wurde zu 77,7 °C bestimmt.

Aus IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen an MTFA (Sewekow, 1970) war bekannt, dass die Planarität des Moleküls durch eine intramolekulare H-Brückenbindung $\text{O} \cdots \text{H}(1)$ begünstigt wird. Die Röntgenstrukturanalyse sollte diesen Sachverhalt überprüfen und klären, ob nach dem E/Z -Nomenklaturvorschlag von Blackwood, Gladis, Loenig, Perarca & Rush (1968) und der Cahn, Ingold & Prelog'schen (1966) Prioritätsregel die E - oder Z -

- Références**
- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 ENGBERG, A. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3510–3526.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 PETERSON, S. N. & LEVY, H. A. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 220–221.
 YAMAGUCHI, Y. (1942). *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **40**, 143–146.

Form im kristallinen Zustand ausgebildet ist (Fig. 1). Nach Sewekow (1972) liegen in Lösung über 90% der Substanz in der E -Form vor. Wegen des E/Z -Isomerenverhältnisses von ca 9:1 kristallisiert MTFA bevorzugt in der E -Form, daher entfallen die für die Z -Form (Fig. 1, II) charakteristischen sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Schwefelatom und dem Arylring. Ferner waren die intra- und mögliche intermolekulare Wasserstoffbrücken zu lokalisieren und zu zeigen, ob die Moleküle als Kettenassoziate oder als zyklische Dimere im Kristall miteinander verbunden sind. Die Kristallstruktur von MTFA wurde nach Wissen der Autoren bisher nicht bestimmt, jedoch sind eine Reihe vergleichbarer Amide und Anilide untersucht worden: Truter (1960), Hamilton (1965), Brown (1966), Takano, Sasada & Kakudo (1966), Jarchow (1969), Holst (1971).

Ein Kristall von MTFA mit den Ausmassen $0,92 \times 0,97 \times 0,28$ mm und einem mittleren μR von 1,25 (Cu

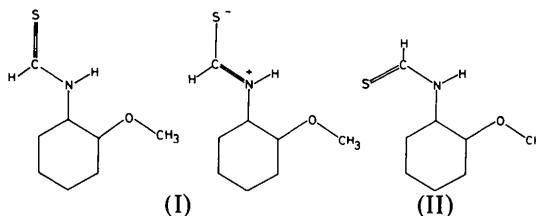


Fig. 1. Mesomere Grenzstrukturen der E -Form (I) und Z -form (II) von MTFA.

$K\alpha$) wurde für das Beugungsexperiment ausgewählt. Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen lieferten angenäherte Gitterkonstanten und die Raumgruppe $P2_1/a$, wie die systematisch ausgelöschten Reflexe zeigen: ($h0l$) mit $h = 2n - 1$ und ($0k0$) mit $k = 2n - 1$. Genauere Gitterkonstanten wurden an einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Fa. Siemens) mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) nach der differentiellen Messmethode durch $\Delta\theta - \Delta\varphi$ bzw. $\Delta\theta - \Delta\chi$ -Abtastung von 15 Reflexen des höheren θ -Bereiches gewonnen. Die Intensitätsdaten wurden nach der integrierenden Fünfwert-Methode (Hoppe, 1969) im Bereich $6^\circ < \theta < 72^\circ$ unter Verwendung von Ni-gefilterter Cu- $K\alpha$ -Strahlung gesammelt. Eine Absorptionskorrektur nach Burnham (1961) wurde zusätzlich zu den üblichen Korrekturen durchgeführt. Nach der Datenreduktion standen 1565 symmetrieunabhängige Strukturamplituden zur Verfügung, wovon 58 Reflexe nach dem Signifikanzkriterium $I < 3\sigma(I)$ als zufällig ausgelöscht betrachtet wurden, wobei $\sigma(I)$ die Standardabweichung einer Einzelmessung darstellt. Das Programm *AST* zur Erzeugung der Steuer-

lochstreifen für das Diffraktometer sowie das Auswertprogramm *NAWAR* für die Messung sind von Eck, Kato & Riechert (1968) und Eck (1971) erstellt worden.

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst, wobei folgende Programme verwendet wurden: *FAME* von Dewar (1970) und *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Mit den aus *MULTAN* bestimmten Phasen wurden Elektronendichteverteilungen (*E-Maps*) nach dem Programm *FOUR-PATT* von Kopf (1973) berechnet, aus denen sich alle 11 Nichtwasserstofflagen lokalisieren ließen. Nach ihrer Verfeinerung gelang die Ermittlung der neun Wasserstoffpositionen mittels Differenz-Fouriersynthese; die anschließende Verfeinerung aller Atome erfolgte nach der Gauss'schen Ausgleichsmethode unter Verwendung des Programms *ORFLS* von Busing, Martin & Levy (1962). Die hierfür notwendigen Atomstreurollen wurden den *International Tables for X-ray Crystal-*

Tabelle 1. *Positionsparameter* ($\times 10^4$) *mit ihren in Klammern gesetzten Standardabweichungen*

| | x | y | z |
|------|----------|----------|----------|
| S | 5395 (2) | 5611 (1) | 2685 (1) |
| O | 4560 (4) | 2457 (2) | 5181 (3) |
| N | 5322 (4) | 3749 (2) | 3041 (3) |
| C(1) | 5450 (4) | 2784 (2) | 2565 (4) |
| C(2) | 5083 (5) | 2108 (2) | 3723 (4) |
| C(3) | 5162 (6) | 1152 (3) | 3336 (5) |
| C(4) | 5710 (7) | 881 (3) | 1795 (5) |
| C(5) | 6105 (6) | 1548 (3) | 666 (5) |
| C(6) | 6001 (6) | 2503 (3) | 1036 (4) |
| C(7) | 5526 (6) | 4504 (3) | 2120 (4) |
| C(8) | 4288 (8) | 1820 (4) | 6483 (6) |

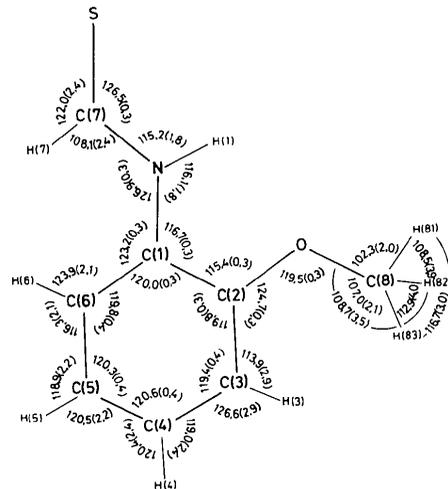


Fig. 3. *Bindungswinkel* ($^\circ$) *mit Standardabweichungen* für MTFA.

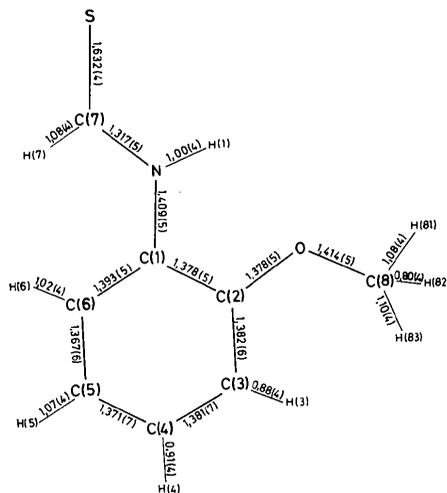


Fig. 2. *Bindungslängen* (\AA) *mit Standardabweichungen* für MTFA.

Tabelle 2. *Gleichung der Molekülebene von MTFA sowie die Abweichungen der Atome von der Ebene (in \AA)*

Die Werte derjenigen Atome, die bei der Ausgleichsrechnung berücksichtigt wurden, sind in Klammern gefasst. Das orthogonale Bezugssystem ist wie folgt definiert: $X \parallel a^*$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c$. Die Ebenengleichung lautet: $0,9451X - 0,0144Y + 0,3267Z = 0,597$.

| | | | |
|------|----------|-------|--------|
| S | -0,052 | C(8) | 0,128 |
| O | 0,000 | H(1) | -0,180 |
| N | 0,003 | H(3) | 0,010 |
| C(1) | (-0,014) | H(4) | 0,038 |
| C(2) | (0,017) | H(5) | 0,089 |
| C(3) | (-0,012) | H(6) | 0,039 |
| C(4) | (0,004) | H(7) | 0,161 |
| C(5) | (-0,001) | H(81) | 0,232 |
| C(6) | (0,006) | H(82) | 0,846 |
| C(7) | -0,087 | H(83) | -0,805 |

lography (1968) entnommen. In den abschliessenden Verfeinerungszyklen wurden die isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome mit $B = 3,0 \text{ \AA}^2$ konstant gehalten und nur die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der S-, O-, N- und C-Atome verfeinert. Die Rechnung konvergierte schliesslich bei einem R -wert ($= \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$) = 0,072 für alle 1507 beobachteten Reflexe. Verfeinert wurde die Funktion $\Sigma w \Delta^2$ mit $w = 1$. Die Standardabweichung $[\Sigma w \Delta^2 / (m - s)]^{1/2}$ betrug für einen Einzelreflex mit Einheitsgewicht 3,41. Die Anzahl m der Reflexe war 1507 bei $s = 128$ verfeinerten Parametern. Tabelle 1 gibt die aus dem letzten Verfeinerungszyklus stammenden Lageparameter wieder.*

Diskussion. In Fig. 2 und 3 sind die aus den Positionsparametern der Tabelle 1 errechneten Bindungsabstände und -winkel dargestellt. Zur Berechnung wurde das *ORFFE*-Programm von Busing, Martin & Levy (1964) verwendet. Tabelle 2 zeigt die Ebenengleichung eines Moleküls und die Abstände der Atomlagen von dieser Ebene. Mit Ausnahme der Methylgruppe liegen alle Atome annähernd in der Ebene (103), wie aus der Ebenengleichung ersichtlich ist.

Der aus sterischen Gründen leicht deformierte Valenzwinkel am N-Atom von $126,9^\circ$ wird auch bei anderen Aniliden beobachtet: Acetanilid $127,0^\circ$ (Brown, 1966); Thioacetanilid-S-oxid $126,7^\circ$ (Jarchow, 1969). Bei den intermolekularen Abständen (Fig. 5) ist der verhältnismässig grosse S...N Abstand von $3,71 \text{ \AA}$ bemerkenswert, da andere bekannte Literaturwerte (Downie, Harrison, Raper & Hepworth, 1972) zwischen $3,26$ und $3,50 \text{ \AA}$ liegen.

Je zwei Moleküle der *E*-Form (Fig. 1, I) bilden über schwache intermolekulare H-Brücken der Art N—H(1)...S zyklische Dimere mit der Eigensym-

* Die Liste der Strukturparameter, die Ortsparameter der Wasserstoffatome sowie die Koeffizienten β_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32412: 10 pp) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

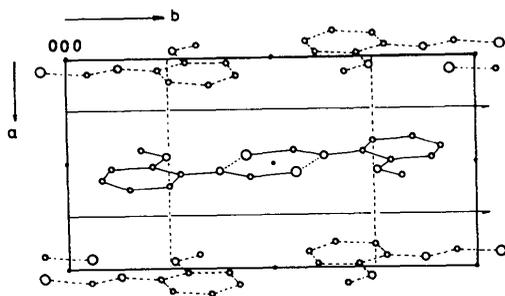


Fig. 4. Molekulpackung von MTFA, dargestellt anhand der Projektion entlang c .

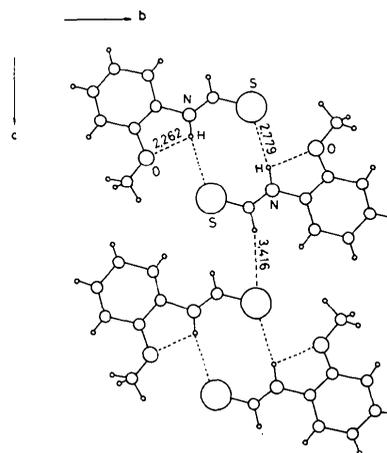


Fig. 5. Wasserstoffbrückenbindungen von MTFA. Es sind zwei Elementarzellen in Projektion auf die Ebene (100) gezeigt (Atomabstände in Å).

metrie $\bar{1}$ (Fig. 5). Die Molekülebene einer dimeren Einheit ist um 17° aus der (100)-Ebene herausgedreht, wobei die 2_1 -Achse parallel b die Drehachse ist. Aus Fig. 4 und 5 folgt auch anschaulich, wie sich die Struktur in Schichten ($a/2$), b , c zerlegen lässt. Innerhalb einer Schicht ist jede dimere Einheit von vier weiteren benachbart. Hinzu kommen vier plus vier Nachbarn aus den angrenzenden Schichten (Fig. 4), so dass insgesamt eine *ABAB*-Schichtenfolge resultiert mit einer hexagonal dichten Molekulpackung im Sinne Kitaigorodskys (1961). Aus den Abstandsrechnungen ergeben sich keinerlei Hinweise auf weitere intermolekulare H-Brücken, so dass die dimeren Einheiten untereinander offenbar ausschliesslich über van-der-Waals-Bindungen verknüpft sind.

Wir danken den Mitarbeitern Frau Baruschke, Frl. Cornelisen, Frl. Dettmann und Frl. Möller für ihre Unterstützung sowie den Herren Dr Eck und Dr Adiwidjaja für die Vermessung des Kristalls am Diffraktometer. Den Mitarbeitern am Rechenzentrum der Universität Hamburg danken wir für die ausgeführten Rechnungen.

Literatur

- BLACKWOOD, J. E., GLADIS, C. L., LOENIG, K. L., PERARCA, A. E. & RUSH, J. E. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 509–510.
 BROWN, J. C. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 442–445.
 BURNHAM, C. W. (1961). Dissertation, Massachusetts Institute of Technology.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

- CAHN, R. S., INGOLD, C. K. & PRELOG, V. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 413–477.
- DEWAR, R. B. K. (1970). *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. R. HALL & C. P. HUBER, S. 63. Copenhagen: Munksgaard.
- DOWNIE, T. C., HARRISON, W., RAPER, E. S. & HEPWORTH, M. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 283–290.
- ECK, J. (1971). *NAWAR*, ein Programm zur Auswertung der Fünf-Wertmessung, unveröffentlicht. Univ. Hamburg.
- ECK, J., KATO, K. & RIECHERT, L. (1968). *AST*, ein Programm zur Erzeugung der Steuerlochstreifen, unveröffentlicht. Univ. Hamburg.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 866–870.
- HOLST, J. (1971). Dissertation, Univ. Hamburg.
- HOPPE, W. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 67–76.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, S. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- JARCHOW, O. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 267–275.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- KOPF, J. (1973). Dissertation, Univ. Hamburg.
- MAYER, R. & ORGIS, J. (1964). *Z. Chem.* **4**, 457.
- SEWEKOW, U. (1970). Diplomarbeit, Univ. Hamburg.
- SEWEKOW, U. (1972). Private Mitteilung.
- TAKANO, T., SASADA, Y. & KAKUDO, M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 514–522.
- TRUTER, M. R. (1960). *J. Chem. Soc.* S. 997–1007.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1613–1615

Un Tripolyphosphate Acide de Fer $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR M. T. AVERBUCH ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, 166X, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 3 janvier 1977, accepté le 14 janvier 1977)

Abstract. $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, monoclinic, $C2/c$, $a = 12.076$ (9), $b = 8.443$ (7), $c = 9.352$ (7) Å, $\beta = 112.10$ (1)°, $Z = 4$. The crystal structure has been solved with 1282 independent reflexions. The final R value is 0.043. The atomic arrangement is a three-dimensional framework built up from the tripolyphosphate P_3O_{10} anions linked by FeO_6 octahedra.

Introduction. La calcination, à 240°C durant 24 h, d'un mélange constitué par 0,6 g de Fe_2O_3 et 6 ml d'acide monophosphorique permet l'obtention de cristaux rosés de $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les cristaux sont extraits du fondant par lavage à l'eau chaude. Signalons que, lors d'essais similaires de préparation, d'autres hydrates ont été obtenus: $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Remy & Boullé, 1972) et $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D'Yvoire, 1962). Ce dernier auteur a également synthétisé deux formes anhydres: $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I) et $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II).

L'étude d'un des cristaux du tripolyphosphate $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Weissenberg montre qu'il s'agit d'un composé monoclinique (groupe d'espace: $C2/c$ ou Cc) dont la maille renferme quatre unités formulaires. Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel. Il est à noter que les dimensions de la maille obtenue après affinement par moindres carrés des données du diagramme

Tableau 1. Dépouillement d'un diagramme de poudre $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, effectué à la longueur d'onde du cuivre sur diffractomètre Philips Norelco à la vitesse de $\frac{1}{8}^\circ$ (θ) min^{-1}

Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

| hkl | d_{calc} | d_{obs} | I_{obs} | hkl | d_{calc} | d_{obs} | I_{obs} |
|---------------|-------------------|------------------|------------------|---------------|-------------------|------------------|------------------|
| 1 1 0 | 6,73 | 6,74 | 25 | 4 0 0 | 2,792 | 2,792 | 13 |
| 1 1 $\bar{1}$ | 6,02 | 6,02 | 100 | 1 3 0 | 2,728 | 2,728 | 2 |
| 2 0 0 | 5,58 | 5,59 | 26 | 3 1 $\bar{3}$ | 2,713 | 2,714 | 8 |
| 1 1 1 | 4,81 | 4,81 | 4 | 1 3 $\bar{1}$ | 2,674 | 2,674 | 2 |
| 0 0 2 | 4,33 | 4,33 | 11 | 1 3 1 | 2,536 | — | — |
| 2 0 $\bar{2}$ | 4,30 | 4,30 | 22 | 2 2 $\bar{3}$ | 2,489 | 2,490 | 2 |
| 0 2 0 | 4,22 | — | — | 1 1 3 | 2,457 | 2,458 | 2 |
| 1 1 $\bar{2}$ | 4,09 | 4,09 | 34 | 4 2 $\bar{1}$ | 2,451 | 2,451 | 2 |
| 0 2 1 | 3,794 | 3,790 | 2 | 1 3 2 | 2,411 | — | — |
| 3 1 $\bar{1}$ | 3,627 | 3,626 | 3 | 2 2 2 | 2,405 | — | — |
| 2 2 $\bar{1}$ | 3,412 | 3,412 | 33 | 4 2 2 | 2,389 | 2,389 | 4 |
| 3 1 0 | 3,406 | — | — | 0 2 3 | 2,382 | — | — |
| 2 2 0 | 3,367 | 3,370 | 2 | 2 0 4 | 2,338 | — | — |
| 1 1 2 | 3,313 | — | — | 4 2 0 | 2,329 | — | — |
| 3 1 2 | 3,286 | 3,287 | 31 | 3 1 2 | 2,315 | — | — |
| 0 2 2 | 3,022 | 3,022 | 30 | 3 3 $\bar{1}$ | 2,304 | 2,304 | 4 |
| 2 2 2 | 3,011 | 3,011 | 45 | 5 5 $\bar{1}$ | 2,302 | — | — |
| 2 0 2 | 2,926 | 2,926 | 3 | 5 5 $\bar{2}$ | 2,297 | — | — |
| 2 2 1 | 2,921 | 2,921 | 15 | 3 3 0 | 2,245 | — | — |
| 1 1 $\bar{3}$ | 2,903 | 2,903 | 5 | 1 3 2 | 2,217 | — | — |
| 4 0 $\bar{2}$ | 2,899 | — | — | 1 1 4 | 2,212 | — | — |
| 3 1 1 | 2,851 | 2,851 | 10 | 3 3 $\bar{2}$ | 2,209 | 2,209 | 35 |
| | | | | 3 1 4 | 2,204 | 2,204 | 17 |