

We thank BID-FINEP and FAPESP (Brazil) and CONICET and CIC Provincia Buenos Aires (Argentina) for financial support.

### References

- AGRELL, I. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1281–1289.
- AMALVY, J. I., VARETTI, E. L., AYMUNINO, P. J., CASTELLANO, E. E., PIRO, O. E. & PUNTE, G. (1982). To be published.
- BARCA, R., ELLIS, J., TSAO, M.-S. & WILMARTH, W. K. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 243–248.
- CROMER, D. T. & IBERS, J. A. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, p. 149. Birmingham: Kynoch Press.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- CRUICKSHANK, D. W. J., FILIPPINI, G. & MILLS, O. S. (1972). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 101–102.
- CURRY, N. A. & RUNCIMAN, W. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 674.
- DELLA VEDOVA, C. O., LESK, J. H., VARETTI, E. L., AYMUNINO, P. J., PIRO, O. E., RIVERO, B. E. & CASTELLANO, E. E. (1981). *J. Mol. Struct.* **70**, 241–254.
- DORI, Z. & ZIOLO, R. F. (1973). *Chem. Rev.* **73**, 247–254.
- FAWCETT, J., PEACOCK, R. D. & RUSSEL, D. P. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2294–2296.
- GIL, E. R. DE, DE BURGUERA, M., RIVERA, A. V. & MAXFIELD, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 578–579.
- GUTTERMAN, D. F. & GRAY, H. B. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3364–3371.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LINHARD, M. & FLYGARE, M. (1950). *Z. Anorg. Chem.* **262**, 328.
- MAXWELL, I. E. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1782–1788.
- PALENIK, G. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 360–367.
- RESTIVO, R. J., FERGUSON, G., HAY, R. W. & PIPLANI, D. P. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1131–1134.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SÖDERQUIST, R. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 450–455.
- YOFFE, A. D. (1966). *Developments in Inorganic Chemistry*, Vol. 1, edited by G. B. COLBURN, p. 72. New York: Elsevier.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 2242–2245

## Structure de l'Oxyde Double de Mercure et de Rhénium $\text{Hg}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$

PAR J.-P. PICARD, G. BAUD, J.-P. BESSE ET R. CHEVALIER

*Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux, ERA 897, Université de Clermont-Ferrand II, BP 45, 63170 Aubière, France*

ET M. GASPÉRIN

*Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France*

(Reçu le 19 janvier 1982, accepté le 22 mars 1982)

**Abstract.**  $\text{Hg}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$ , monoclinic,  $P2_1/b$ ,  $a = 6.401$  (5),  $b = 7.981$  (5),  $c = 11.538$  (7) Å,  $\gamma = 98.87$  (19)° (from powder diagrams),  $Z = 2$ . Single-crystal diffraction data were collected on an automatic four-circle diffractometer. The structure has been refined by least-squares procedures to an  $R$  of 0.062 for 1791 observed reflexions. It can be visualized as composed of  $(\text{Hg}_2)_4\text{O}_4$  rings formed by  $(\text{Hg}_2)^{2+}$  pairs joined together by an O atom. These rings are bridged by  $\text{Hg}^{2+}$  atoms and form a two-dimensional network in which the  $\text{ReO}_4^-$  tetrahedra are located. The cohesion of this structure is assured by electrostatic bonds between  $[(\text{Hg}_2)_4\text{O}_4\text{Hg}_2]_n^{4+}$  macrocations and  $\text{ReO}_4^-$  anions.

**Introduction.** Ce travail s'insère dans le cadre d'une étude cristallochimique des oxydes doubles  $A\text{—Re—O}$  ( $A =$  lanthanides, Y, alcalino-terreux, Cd, Hg, Pb) en vue d'en établir une éventuelle filiation structurale.

L'étude des systèmes  $\text{Ln—Re—O}$  s'est révélée particulièrement riche et a permis de mettre en évidence des composés de structures très variées:  $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$  (Morrow & Katz, 1968; Longo & Sleight, 1968),  $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$  (Wilhelmi, Lagervall & Muller, 1970),  $\text{Sm}_3\text{ReO}_8$  (Besse, Bolte, Baud & Chevalier, 1976),  $\text{La}_2\text{ReO}_5$  (Waltersson, 1976),  $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$  (Besse, Baud, Chevalier & Gaspérin, 1978),  $\text{La}_3\text{ReO}_8$  (Baud, Besse, Chevalier & Gaspérin, 1979),  $\text{Y}_3\text{ReO}_8$  (Baud, Besse, Chevalier & Gaspérin, 1981). Par contre dans les

systèmes contenant un élément divalent les structures effectuées jusqu'ici sont soit d'un type courant: pyrochlore Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Donohue, Longo, Rosenstein & Katz, 1965) et PbReO<sub>3</sub> (Longo, Raccach & Goodenough, 1969), perovskites hexagonales Ba<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Calvo, Ng & Chamberland, 1978), type KSbO<sub>3</sub> cubique Sr<sub>0,4</sub>ReO<sub>3</sub> (Baud, Besse, Chevalier & Chamberland, 1979) soit résultant de l'introduction dans le réseau oxygéné d'anions X<sup>-</sup>: Ba<sub>5</sub>(ReO<sub>5</sub>)<sub>3</sub>X, X = Cl (Besse, Baud, Lévassier & Chevalier, 1979), X = Br, I (Baud, Besse, Sueur & Chevalier, 1979), X = O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Besse, Baud, Chevalier & Zarembowitch, 1980), X = F<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Baud, Besse, Capestan, Sueur & Chevalier, 1980).

Le présent travail est relatif à l'étude d'un oxyde double de rhénium et de mercure de composition inédite Hg<sub>5</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.

**Partie expérimentale.** Ce composé a été obtenu par synthèse hydrothermale à partir d'un mélange de composition Hg(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-4HgO dans les conditions suivantes: chauffage en ampoule scellée d'argent à 773 K sous 0.16 GPa pendant 15 h suivi d'un refroidissement lent (10 K h<sup>-1</sup>) jusqu'à la température ambiante. Nous avons ainsi obtenu des cristaux jaune clair de forme prismatique en mélange avec des cristaux rouge de HgO.

La composition des cristaux obtenus: Hg<sub>5</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>10</sub> n'a pas été signalée dans l'étude du système Re-Hg-O effectuée par Priou (1978). Ceci peut s'expliquer par les conditions expérimentales particulières utilisées pour l'obtention de ce composé.

L'étude préliminaire de ces cristaux par les méthodes de Weissenberg et de précession conduit à leur attribuer une maille monoclinique, groupe d'espace P2<sub>1</sub>/b. Les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir des diagrammes de poudre.

Le monocristal choisi pour l'étude structurale se présente sous forme d'un parallélépipède régulier dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 1.

L'enregistrement des intensités a été effectué sur le diffractomètre automatique Nonius CAD-4 du Centre de Mesures Physiques de Clermont-Ferrand.

L'exploration de l'unité asymétrique de l'espace réciproque nous a conduit à enregistrer 1792 réflexions indépendantes non nulles, dans les conditions

suivantes: radiation Mo K $\alpha$ , monochromateur à lame de graphite; 0 ≤  $\theta$  ≤ 40°; intégration en  $\omega-2\theta$  avec vitesse d'intégration variable comprise entre 5 et 1° min<sup>-1</sup>; amplitude de balayage de la forme (0,8 + 0,35 × tg  $\theta$ )°; contrôle des intensités toutes les heures et d'orientation toutes les 100 réflexions.

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Etant donné l'importance du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu = 890$  cm<sup>-1</sup>) nous avons effectué une correction d'absorption en utilisant la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965) (programme *AGNOST*) (Ahmed, 1974). Les facteurs de diffusion sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) et corrigés, pour les atomes lourds, des coefficients de diffusion anormale  $f'$  et  $f''$ .

L'interprétation des sections de la fonction de Patterson a permis de localiser, dans un premier temps, les atomes lourds dans quatre positions indépendantes [trois sites 4(e) et un site 2(d)]. Une synthèse de Fourier effectuée avec la seule table de diffusion du mercure montre immédiatement que l'un des trois atomes en position générale est d'un poids inférieur, ce qui nous conduit à attribuer ce site à l'atome de rhénium. Un premier cycle d'affinement effectué dans ces conditions conduit à un facteur R de 0,11. L'étude des sections de la fonction 'différence' de densité électronique nous permet de localiser cinq atomes d'oxygène en position générale. Un nouveau cycle d'affinement faisant intervenir l'ensemble des atomes conduit à une valeur de R de 0,095. Un dernier cycle effectué sans pondération et en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique de tous les atomes permet d'abaisser le facteur R à 0,063 pour 1791 réflexions. Après élimination de la raie la plus intense 120 notoirement sous estimée en raison d'extinctions primaire et secondaire, on aboutit à une valeur de R de 0,062.\*

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36819: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$  pour Hg, Re,  $\times 10^3$  pour O) et facteurs d'agitation thermique équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	B <sub>eq</sub>
Hg(1)	8 (2)	3087 (2)	890 (1)	1,0 (0,1)
Hg(2)	1224 (2)	3250 (2)	7824 (1)	0,9 (0,1)
Hg(3)	5000	0	5000	0,7 (0,1)
Re(1)	3862 (2)	4838 (2)	3442 (1)	1,0 (0,1)
O(1)	809 (3)	561 (3)	52 (2)	0,6 (0,6)
O(2)	458 (5)	168 (3)	82 (3)	2,6 (1,0)
O(3)	185 (4)	855 (5)	94 (2)	3,0 (0,9)
O(4)	596 (5)	881 (4)	178 (3)	2,5 (1,1)
O(5)	297 (5)	542 (3)	207 (2)	1,7 (0,9)

Tableau 1. Caractéristiques du cristal utilisé

Notation des faces	Distance des faces au centre de gravité du cristal (en mm)
(011)	0,0070
(01 $\bar{1}$ )	0,0047
(0 $\bar{1}$ 1)	0,0047
(0 $\bar{1}\bar{1}$ )	0,0070
(100)	0,0050
( $\bar{1}$ 00)	0,0050

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation équivalents (calculés selon la formule:  $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ ) des différents atomes sont donnés dans le Tableau 2.

**Discussion.** Le polyèdre de coordination du rhénium est constitué d'un tétraèdre peu déformé; la distance moyenne  $\langle \text{Re}-\text{O} \rangle = 1,71$  (3) Å est du même ordre que celle trouvée dans les perrhénates de lanthanides: 1,73 Å dans La(ReO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (Pashoukin, Ilyukhin & Belov, 1976) et dans les perrhénates alcalins: 1,72 Å dans KReO<sub>4</sub> (Lock & Turner, 1975). Le nombre d'oxydation +7 du rhénium, que nous laissons prévoir la faible coloration de ce composé, est confirmé par la présence des tétraèdres ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Deux des atomes de mercure Hg(1) et Hg(2) forment une paire avec une liaison Hg—Hg = 2,546 (2) Å typique du groupement (Hg<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> qui apparaît dans tous les composés du mercure monovalent.

L'atome Hg(3) est lié à deux oxygènes O(1); l'angle de liaison O(1)—Hg(3)—O(1) de 180° ainsi que les distances Hg(3)—O(1) sont caractéristiques de la présence de mercure divalent. Cet angle de 180° attribuable à une hybridation *sp* des orbitales atomiques du mercure se retrouve dans de nombreux composés moléculaires HgX<sub>2</sub>.

Les distances et angles caractéristiques sont données dans le Tableau 3.

Les entités (Hg<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> sont reliées entre elles par les atomes d'oxygène O(1) (...O—Hg—Hg—O—Hg—Hg...) et forment des cycles (Hg<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 1). Ces cycles sont eux-mêmes 'pontés' par l'atome de mercure Hg(3) et constituent ainsi un véritable filet bidimensionnel orienté suivant les plans (120) (Fig. 2) dans les mailles duquel viennent se loger les entités tétraédriques ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

La cohésion de l'ensemble: macrocations [(Hg<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>4+</sup> et anions ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> est assurée par des interactions électrostatiques. En effet les distances entre

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons caractéristiques (°)

Environnement du rhénium			
Re—O(3)	1,67 (3)	O(3)—Re—O(4)	111 (2)
Re—O(4)	1,70 (3)	O(3)—Re—O(2)	113 (2)
Re—O(2)	1,70 (3)	O(3)—Re—O(5)	107 (1)
Re—O(5)	1,77 (3)	O(4)—Re—O(2)	112 (2)
		O(4)—Re—O(5)	108 (2)
		O(2)—Re—O(5)	106 (1)
$\langle \text{Re}-\text{O} \rangle$	1,71 (3)		
Environnement du mercure			
Hg(1)—O(1)	2,19 (2)	Hg(3)—O(1)—Hg(2)	119 (2)
Hg(2)—O(1)	2,14 (2)	Hg(3)—O(1)—Hg(1)	110 (1)
Hg(3)—O(1)	2,05 (2) × 2	Hg(2)—O(1)—Hg(1)	114 (2)
Hg(1)—Hg(2)	2,546 (2)		

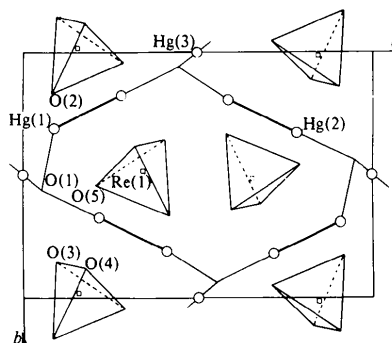


Fig. 1. Projection de la structure selon l'axe a.

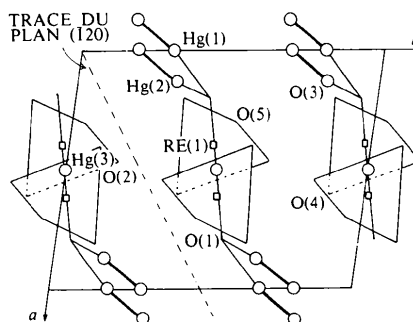


Fig. 2. Projection de la structure selon l'axe c.

les atomes de mercure et les oxygènes des tétraèdres ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> sont très grandes:

Hg(1)—O(3) = 2,67 (3) Å	Hg(2)—O(4) = 2,66 (3) Å
Hg(1)—O(5) = 2,80 (3)	Hg(2)—O(3) = 2,66 (3)
H(3)—O(5) = 2,76 (3) × 2	Hg(3)—O(2) = 2,79 (3) × 2,

ce qui interdit d'envisager la présence de liaisons covalentes entre ces atomes. Un type d'interaction analogue a été observé dans la structure du composé α-Hg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Quarton, Angenault & Rimsky, 1979).

L'originalité de cette structure tient à la présence:

- de mercure sous deux états d'oxydation différents,
- de cycles (Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>)<sub>4</sub>O<sub>4</sub> reliés entre eux par des atomes de mercure divalent pour former un réseau bidimensionnel,
- d'interactions de type électrostatique entre les macrocations [(Hg<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>4+</sup> et les anions ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

## Références

- AHMED, F. R. (1974). *Crystallographic Computing Techniques*. Copenhagen: Munksgaard.
- BAUD, G., BESSE, J.-P., CAPESTAN, M., SUEUR, G. & CHEVALIER, R. (1980). *Ann. Chim. (Paris)*, **5**, 575–583.
- BAUD, G., BESSE, J.-P., CHEVALIER, R. & CHAMBERLAND, B. L. (1979). *J. Solid State Chem.* **28**, 157–162.
- BAUD, G., BESSE, J.-P., CHEVALIER, R. & GASPÉRIN, M. (1979). *J. Solid State Chem.* **29**, 267–272.
- BAUD, G., BESSE, J.-P., CHEVALIER, R. & GASPÉRIN, M. (1981). *J. Solid State Chem.* **38**, 186–191.

- BAUD, G., BESSE, J.-P., SUEUR, G. & CHEVALIER, R. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 675–682.
- BESSE, J.-P., BAUD, G., CHEVALIER, R. & GASPÉRIN, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3532–3535.
- BESSE, J.-P., BAUD, G., CHEVALIER, R. & ZAREMBOWITZ, J. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 1255–1261.
- BESSE, J.-P., BAUD, G., LEVASSEUR, G. & CHEVALIER, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1756–1759.
- BESSE, J.-P., BOLTE, M., BAUD, G. & CHEVALIER, R. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3045–3048.
- CALVO, C., NG, H. N. & CHAMBERLAND, B. L. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 699–701.
- DONOHUE, P. C., LONGO, J. M., ROSENSTEIN, R. D. & KATZ, L. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1152–1153.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LOCK, C. J. L. & TURNER, G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1764–1765.
- LONGO, J. M., RACCAH, P. M. & GOODENOUGH, J. B. (1969). *Mater. Res. Bull.* **4**, 191–202.
- LONGO, J. M. & SLEIGHT, A. W. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 108–111.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- MORROW, N. L. & KATZ, L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1466–1471.
- PASHOUKIN, V. P., ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1976). *Sov. Phys. Dokl.* **20**, 598–599.
- PRIOU, R. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**, 206–222.
- QUARTON, M., ANGENAULT, T. & RIMSKY, A. (1979). *Acta Cryst.* **B29**, 567–573.
- WALTERSSON, K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1485–1489.
- WILHELMI, K. A., LAGERVALL, E. & MULLER, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3406–3408.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 2245–2247

## Tetrakis(1-methyl-4-imidazoline-2-thione)platinum(II) Dichloride Dihydrate

BY PAUL J. M. W. L. BIRKER, JAN REEDIJK AND GERRIT C. VERSCHOOR

*Department of Chemistry, Gorlaeus Laboratories, State University Leiden, PO Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands*

AND JEANNE JORDANOV

*Laboratoire associé au CNRS n° 321, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, F-38041 Grenoble, France*

(Received 15 December 1981; accepted 12 March 1982)

**Abstract.** Yellow crystals of [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub>PtS<sub>4</sub><sup>2+</sup>·2Cl<sup>-</sup>·2H<sub>2</sub>O, were prepared from K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> and 1-methyl-2-imidazoethiol in a 1:1 water-methanol solution. Space group *P*1̄, *a* = 8.774 (2), *b* = 9.830 (2), *c* = 10.430 (3) Å, *α* = 107.07 (2), *β* = 125.84 (2), *γ* = 92.90 (2)°, *D*<sub>m</sub> = 1.88 (1), *D*<sub>c</sub> = 1.88 g cm<sup>-3</sup> for *Z* = 1. The Pt atom lies at an inversion centre and is planar coordinated by four S atoms. Each chloride counter ion is linked by four hydrogen bonds to two N–H groups of [Pt(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ions and two H<sub>2</sub>O molecules of crystallization. Each H<sub>2</sub>O molecule forms a bridge between two chloride ions, thus forming a continuous hydrogen-bonded structure. The final *R* value is 0.0176 for 3875 independent reflections.

**Introduction.** The title compound was prepared in order to obtain information on the coordinating behaviour of the potentially ambidentate ligand 1-methyl-2-imidazoethiol with heavy metals such as

platinum. This ligand can bind through the heterocyclic N atom, or through the exocyclic S atom (Cavalca, Damiano, Musatti & Sgarabotto, 1968; Battaglia, Corradi, Nardelli & Tani, 1976; Raper & Nowell, 1979; Nowell, Cox & Raper, 1979), and even through both N and S atoms when the ligand is deprotonated (Agnus, Louis & Weiss, 1980). Infrared data (Jordanov, 1978) indicate the ligand to be monodentate in the title compound, and water molecules also to be present (sharp bands at 3500 and 3436 cm<sup>-1</sup>). The detailed coordination geometry around the Pt atom could not, however, be established solely from the spectroscopic data. The present structural study has therefore been undertaken. The quality of the crystals appeared to be extremely good. The intensities of 3875 independent reflections were measured on a Nonius CAD4 automatic diffractometer using a crystal of 0.35 × 0.27 × 0.26 mm [graphite-monochromated Mo *K*α radiation, λ(*α*<sub>1</sub>) = 0.70930 Å, θ < 28°]. No less than 3853 of these satisfied the criterion *I* > 2σ(*I*).