

[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂]-Gruppen sind schliesslich über O(W1)—H(W1)···O(7) und O(W1)—H(W2)···O(2) bzw. O(W2)—H(W3)···O(6) und O(W2)—H(W4)···O(7) vernetzt. In der Ca[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].2H₂O-Struktur verknüpfen die Brücken O(W)—H(W1)···O(42) und O(W)—H(W2)···O(11) Antimontartrat-Komplexe in gleicher Höhe bezüglich z.

Erste kristallphysikalische Untersuchungen an Ca[Sb₂{(+)-C₄H₂O₆}₂].2H₂O zeigen einige interessante Eigenschaften. Der Beitrag der strukturellen Chiralität zur optischen Aktivität ist demjenigen der molekularen Chiralität entgegengesetzt: der Kristall ist in Richtung der optischen Achse schwach linksdrehend, seine Lösung ist dagegen rechtsdrehend.

Die Grössenordnungen der linearen Elektrostriktion und des linearen elektrooptischen Effektes sind mit derjenigen des Quarzes vergleichbar. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird später berichtet.

Literatur

GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339–380.
GRDENIĆ, D. & KAMENAR, B. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 197–199.

GRESS, M. E. & JACOBSON, R. A. (1974). *Inorg. Chim. Acta*, **8**, 209–217.
GROTH, P. (1910). *Chemische Kristallographie*, Bd.3. Leipzig: Verlag W. Engelmann.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
KAMENAR, B., GRDENIĆ, D. & PROUT, C. K. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 181–188.
KIOSSE, G. A., GOLOVASTIKOV, N. I. & ABLOV, A. V. & BELOV, N. V. (1967). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **177**, 329–332.
KIOSSE, G. A., GOLOVASTIKOV, N. I. & BELOV, N. V. (1964). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **155**, 545–548.
MATSUMOTO, K., OOI, S., SAKUMA, M. & KUROYA, H. (1976). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **49**, 2129–2132.
NAKAYAMA, Y., MATSUMOTO, K., OOI, S. & KUROYA, H. (1977). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **50**, 2304–2309.
SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. A program for crystal structure determination. Univ. Cambridge, England.
TAPSCOTT, R. E., BELFORD, R. L. & PAUL, I. C. (1969). *Coord. Chem. Rev.* **4**, 323–359.
TEMPLETON, D. H., ZALKIN, A. & UEKI, T. (1966). *Acta Cryst.* **21**, A154.
TRAUBE, H. (1893). *Neues Jahrb. Mineral. Beil.-Bd.* **8**, 499–509.
YOKOHO, K., MATSUMOTO, K., OOI, S. & KUROYA, H. (1976). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **49**, 1864–1866.
YUEN, P. S. & NYBURG, S. C. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 258.
ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H. & UEKI, T. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1641–1646.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 63–66

Structure du Tétrachloromercurate(II) d'Ethylammonium, [NH₃(C₂H₅)₂]₂[HgCl₄], à 243 K

PAR A. BEN SALAH ET A. DAUD

Laboratoire de Chimie du Solide de la Faculté des Sciences et Techniques, BPW, Sfax, Tunisie

G. CONSTANT

Laboratoire de Chimie Minérale et de Cristallochimie, ENSC, route de Narbonne, Toulouse, France

ET J. JAUD ET J. GALY

GITER, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

(Reçu le 26 octobre 1981, accepté le 11 octobre 1982)

Abstract. $M_r = 434.6$, orthorhombic, $Pccn$, $a = 7.826$ (3), $b = 7.828$ (3), $c = 20.378$ (3) Å, $Z = 4$, $V = 1248$ Å³, $D_m = 2.19$ (2), $D_x = 2.31$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 13.08$ mm⁻¹, $T = 243$ K; $R = 0.048$, $R_w = 0.058$ for 908 reflexions with $I > 3\sigma(I)$. The structure is of the K₂NiF₄ type and consists of HgCl₆ octahedra which are held together through equatorial Cl atoms forming a two-dimensional [HgCl₄]_n²ⁿ⁻ layer. (Hg—Cl_{ax} is shorter than Hg—Cl_{eq}.) The organic cations NH₃(C₂H₅)⁺ inserted between

these layers are partially disordered and joined to the layers by hydrogen bonding.

Introduction. Un grand nombre de composés complexes, oxygénés ou halogénés, de formule générale A_2BX_4 ($A =$ alcalins, alcalino-terreux ... groupes alkylammonium; $B =$ métal; $X =$ O, halogènes) présentent une structure cristalline dérivant de la perovskite; elle consiste en des feuillettes de composition globale $[MX_4]_n$ formés d'octaèdres MX_6 mettant en commun leurs

sommets équatoriaux. Dans le cas de la formule titre $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]_2[\text{HgCl}_4]$, on peut penser que le groupe éthylammonium s'insère entre les feuillettes $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, des liaisons hydrogène pouvant s'établir entre groupes NH_3 et les atomes de chlore du feuillet. Ces composés présentent de nombreuses transitions de phase liées au mode d'intercalation des groupes; il était nécessaire, pour éclairer les études de propriétés physiques envisagées, notamment dans le domaine de la ferroélectricité, de préciser la structure cristalline du composé titre.

Partie expérimentale. La préparation du composé titre a été effectuée en dissolvant le chlorure d'éthylammonium $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Cl}$ dans le minimum d'alcool et le chlorure mercurique HgCl_2 dans le minimum d'acétone. Le mélange des deux solutions est laissé à évaporation à la température ambiante jusqu'à cristallisation. Les cristaux obtenus ont une forme de plaquettes carrées minces et transparentes dont les faces sont (110), (110), (001). Les dimensions du cristal sélectionné sont $0,020 \times 0,028 \times 0,030$ mm. La maille cristalline de ce composé a été déterminée à la suite d'études sur des chambres de Weissenberg et de précession et la masse spécifique déterminée par flottation; les résultats sont indiqués dans l'*Abstract*. Les paramètres réticulaires à 295 et 243 K ont été affinés à l'aide de 25 réflexions mesurées sur le diffractomètre automatique.

L'intensité des réflexions hkl a été mesurée à l'aide d'un diffractomètre Enraf-Nonius de type CAD-4 pour la raie $K\alpha$ du molybdène (monochromatisation: lame de graphite orienté); 2312 réflexions ont été enregistrées parmi lesquelles 908 ont une intensité I supérieure à $3\sigma(I)$; les autres, trop faibles, n'ont pas été prises en compte pour l'affinement; les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'absorption: les coefficients correctifs restent compris entre 0,706 et 0,792 pour l'ensemble des taches, ce qui apporte une correction minime due à la forme du cristal. Une série de tests (après traitement des données par le programme *EQUIVA* de J. Ibers) sur les réflexions susceptibles d'avoir une intensité équivalente ($h0l$ et $0kl$) dans le cas du système quadratique (groupe spatial $P4_2/ncm$), indique que le cristal étudié appartient au système orthorhombique.

Conditions d'enregistrement: distance cristal-détecteur: 207 mm; fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur = 4 mm; angle de 'take-off': 3° ; mode de balayage: ω scan; angle de Bragg maximum: 36° ; amplitude de balayage: $(0,90 + 0,347\text{tg } \theta)^\circ$ en ω ; valeurs déterminant la vitesse de balayage: $\sigma_{\text{pre}} = 0,66^*$, $\sigma = 0,018^*$, $V_{\text{pre}} = 10^\circ \text{ mm}^{-1}$, $T_{\text{max}} = 90\text{s}$; * contrôle d'intensité: réflexions choisies: 008, 0,2,10, 113, 444 (périodicité: toutes les heures d'irradiation); contrôle d'orientation: réflexions choisies: 804, 0,4,10, 1,3,15 (périodicité: toutes les 200 taches).

* Les méthodes présidant au choix de ces conditions ont été décrites par Mosset, Bonnet & Galy (1977).

Conditions d'affinement: nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25; nombre de réflexions enregistrées: 2312, indépendantes: 1117; nombre de réflexions utilisées: 908 avec $I > 3\sigma(I)$; nombre de variables affinées: 72.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans les calculs des facteurs de structure proviennent des tables publiées par Cromer & Waber (1965); ils ont été corrigés de la dispersion anormale (Cromer & Liberman, 1970).

La première série de mesures, collectée à température ambiante, n'ayant pas permis d'aboutir à la localisation du deuxième carbone du cation ammonium, une deuxième série a été réalisée à plus basse température (243 K). C'est sur ce jeu de données que porte la présente étude structurale. Il n'apparaît pas de transition de phase; les paramètres a et b tendent vers l'égalisation. [A 295 ± 2 K: $a = 7,843$ (3), $b = 7,851$ (3), $c = 20,508$ (7) Å.]

Les positions des atomes de mercure, d'azote et de chlore sont déduites de la fonction de Patterson; ces coordonnées affinées par moindres carrés conduisent à un indice résiduel $R = 0,12$.

En raison du désordre observé dans les séries de Fourier sur les atomes de carbone, l'affinement des coordonnées a été effectué avec deux atomes C(11) et C(12) liés à l'atome d'azote, chacun d'eux occupant 50% du site cristallographique; la série de Fourier différence suivant ce calcul met en évidence un atome de carbone C(21) lié à C(11). Un affinement et une nouvelle série de Fourier 'différence' a permis de localiser le deuxième carbone C(22); C(21) et C(22) étant deux sites occupés statistiquement à 50%.

Les atomes étant positionnés, un affinement est effectué en faisant varier le facteur d'échelle, le facteur d'extinction secondaire, la position et l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes. Pour les 908 facteurs de structures utilisés, l'indice résiduel s'abaisse à la valeur $R = \sum |kF_o - |F_c|| / \sum kF_o = 0,048$ $\{R_w = [\sum w(|kF_o - |F_c||)^2 / \sum wk^2 F_o^2]^{1/2} = 0,058$ où $w = 1/\sigma(F)$; * $F(000) = 808$. Une série de Fourier différence ne laisse apparaître que des pics d'intensité inférieure ou égale à $0,2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$: les hauteurs des pics résiduels étant trop faibles, aucun atome d'hydrogène n'a pu être localisé, ceci pouvant raisonnablement s'expliquer par la présence des atomes lourds tels le mercure et le chlore.

Des affinements ont été conduits dans le cadre du système quadratique avec le groupe spatial $P4_2/ncm$; ils n'ont pas convergé de manière satisfaisante, notamment les agitations thermiques des atomes de carbone terminaux deviennent négatives.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des angles Cl-Hg-Cl ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38137: 6 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 1. Coordonnées atomiques et agitations thermiques équivalentes

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_i \beta_j a_i a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Hg	0	0	0	2,70 (7)
Cl(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-0,0319 (3)	3,05 (8)
Cl(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0002 (3)	3,37 (9)
Cl(3)	0,0569 (6)	0,0556 (2)	0,1156 (2)	3,85 (16)
N	-0,0236 (16)	-0,0217 (15)	0,4052 (6)	3,50 (28)
C(11)	-0,020 (10)	-0,053 (10)	0,334 (5)	9,87 (37)
C(12)	0,047 (6)	-0,014 (7)	0,337 (1)	5,31 (32)
C(21)	-0,134 (5)	0,007 (6)	0,300 (2)	6,71 (41)
C(22)	0,000 (9)	0,138 (6)	0,304 (3)	5,58 (35)

Discussion. Les coordonnées atomiques des atomes de mercure, chlore, azote et carbone ainsi que leur agitation thermique sont rassemblées dans le Tableau 1.

La structure de $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{HgCl}_4]$ peut être décrite comme l'empilement suivant l'axe c des feuillets $[\text{HgCl}_4]_n^{2-}$ constitués d'octaèdres HgCl_6 partageant leurs sommets équatoriaux. Cette structure dérive directement de la structure type K_2NiF_4 , les cations éthylammonium étant situés entre les feuillets comme le montre la Fig. 1.

Le mercure est en site de coordinence octaédrique, six atomes de chlore se trouvant aux sommets d'un octaèdre déformé (Fig. 2). La distance $\text{Hg}-\text{Cl}_{ax} = 2,437(4) \text{ Å}$ est plus courte que les deux distances $\text{Hg}-\text{Cl}_{eq}$, respectivement égales à $2,842(1) \text{ Å}$ et

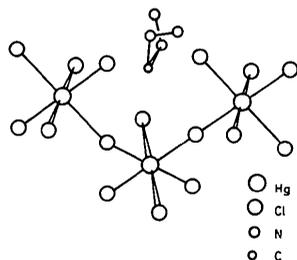


Fig. 1. Schéma en perspective d'une partie du feuillet.

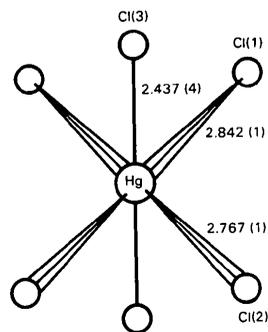
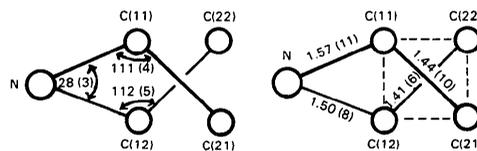
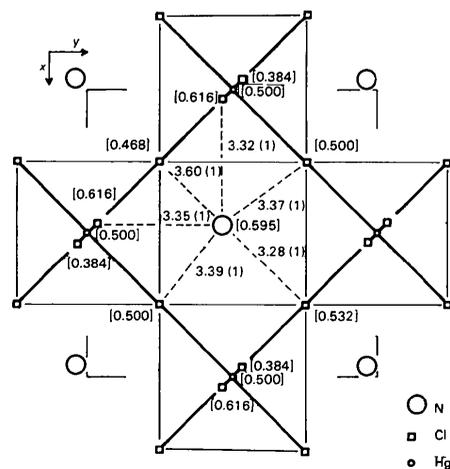


Fig. 2. Environnement du mercure. (Distances en Å.)

$2,767(1) \text{ Å}$. Les angles $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ sont peu différents de 90° . La symétrie D_{4h} trouvée pour un composé homologue du manganèse ne se retrouve donc pas (Peterson & Willet, 1972).

Le cation $\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ présente un désordre d'occupation ne portant que sur la position des deux carbones, l'atome d'azote restant fixe quelle que soit la position du groupe C_2H_5 . Les deux angles $\text{N}-\text{C}-\text{C}$ égaux à 110 et 112° sont proches de l'angle attendu. Les distances $\text{N}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{C}$ ne sont pas déterminées avec une bonne précision par suite du désordre observé et des fortes agitations thermiques du cation (Fig. 3). Dans $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{CuCl}_4]$, Steadman & Willet (1970) ont également montré que l'atome d'azote occupe un seul site, le premier atome de carbone occupant statistiquement deux sites et le second quatre sites.

Les trois atomes d'hydrogène fixés à l'atome d'azote n'ont pas été localisés. Ces atomes, trop légers devant le mercure, doivent certainement occuper statistiquement plusieurs sites comme les atomes de carbone C(1). Recherchant les atomes de chlore les plus proches d'un atome d'azote (Fig. 4), on dénombre six courtes distances $\text{N}\cdots\text{Cl}$: $3,28$; $3,32$; $3,32$; $3,35$; $3,37$ et $3,39 \text{ Å}$. Ces résultats sont très proches de ceux de Chapuis, Kind & Arend (1975, 1976) annoncés pour le composé $[\text{NH}_3(\text{CH}_3)_2][\text{CdCl}_4]$ à 147 K où les distances

Fig. 3. Caractéristiques du cation ammonium désordonné. (Distances en Å, angles en $^\circ$.)Fig. 4. Atomes proches du plan de cote $z = \frac{1}{2}$ (les cotes sont notées entre [] montrant les différentes liaisons hydrogène possibles). (Distances en Å.)

N...Cl sont 3,262 (5)–3,324 (6) et 3,206 (5) Å. Ces auteurs proposent un modèle de transition de phase dans ce composé et le déduisent des mouvements possibles du cation ammonium, mouvements liés à l'existence d'un ensemble de liaisons hydrogène.

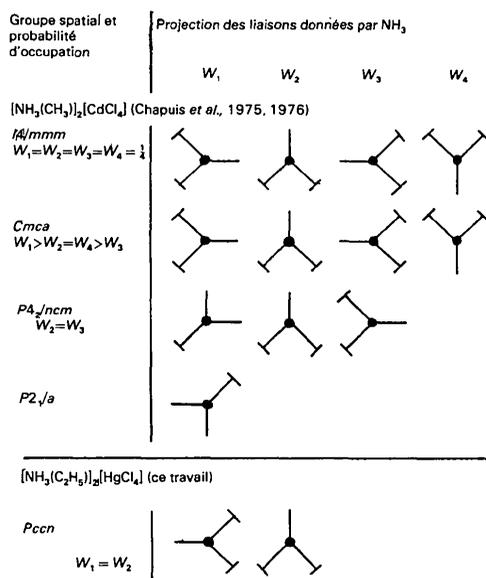


Fig. 5. Liaisons hydrogène pour différentes phases de composés [NH₃(R)]₂[MCl₄]. (La liaison avec un chlore équatorial est schématisée par une barre terminale.)

Par comparaison avec leurs résultats, il apparaît donc raisonnable de proposer que les trois atomes d'hydrogène fixés sur l'atome d'azote sont tous engagés dans des liaisons hydrogène N...H...Cl. Mais comme on dénombre six courtes distances N...Cl (< 3,40 Å), dont une un peu plus courte que les autres, d'une part, et que d'autre part, la chaîne C–C du groupement C₂H₅ occupe statistiquement deux positions, ceci laisse penser que deux hydrogènes occupent chacun deux positions avec des distances N...Cl égales à 3,32–3,35 Å pour l'un et 3,37–3,39 Å pour l'autre, le troisième hydrogène restant relativement fixe à distance plus faible, 3,28 Å (Fig. 5).

Nous remercions le CNRS, la DGRST et DESR qui ont apporté leur aide matérielle à la réalisation de ce travail.

Références

- CHAPUIS, G., KIND, R. & AREND, H. (1975). *Phys. Status Solidi A*, **31**, 449–454.
 CHAPUIS, G., KIND, R. & AREND, H. (1976). *Phys. Status Solidi A*, **36**, 285–289.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 MOSSET, A., BONNET, J. J. & GALY, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2639–2644.
 PETERSON, E. R. & WILLET, R. D. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**, 1879–1882.
 STEADMAN, J. P. & WILLET, R. D. (1970). *Inorg. Chim. Acta*, **4**(3), 367–371.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 66–68

Structure of Sodium Dimethyldithiocarbamate Dihydrate, Na[S₂CN(CH₃)₂].2H₂O

BY ÅKE OSKARSSON AND INGVAR YMÉN*

Inorganic Chemistry 1, Chemical Center, University of Lund, POB 740, S-220 07 Lund 7, Sweden

(Received 29 June 1982; accepted 8 October 1982)

Abstract. $M_r = 179.2$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 11.981$ (1), $b = 5.871$ (2), $c = 12.878$ (1) Å, $\beta = 113.62$ (1)°, $V = 830$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.434$ (2) Mg m⁻³, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.61$ mm⁻¹, $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| = 0.034$ for 1478 reflections. The crystal structure was determined by direct and Fourier methods from X-ray intensities collected with a four-circle single-crystal diffractometer. Na coordinates four water O atoms and two S atoms, forming a distorted octahedron. These polyhedra share edges and corners in layers parallel to the ab plane. Along c the

structure is kept together by van der Waals bonds. Both S atoms form S...H–O hydrogen bonds to the water molecules. The structure is very similar to that of Na[S₂CN(CH₃)₂].2H₂O. The most significant difference in the comparable parts of the ligands in the two compounds is the ligand bite angle, 120.9 (1)° in ⁻S₂CN(CH₃)₂ and 122.3 (1)° in ⁻S₂CN(CH₃)₄.

Introduction. Substituted dithiocarbamate ions, ⁻S₂CNR₂, form compounds with a great variety of metal ions (Willemse, Cras, Steggerda & Keijzers, 1976). The geometry of the >NCS₂ moiety is dependent

* To whom correspondence should be addressed.