

Fig. 2. The packing of the  $[\text{PtI}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$  molecules viewed down the  $b$  axis. C(61) has been omitted for clarity.

of intermolecular steric interactions between the cyclopropane rings. Moreover, the shortest Pt...Pt distance of 3.727 (1) Å is evidently too long for metal-metal interactions between the neighbouring molecules. There are no hydrogen bonds, but the structure is held together through weak van der Waals interactions.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 1495–1497

## Structure du Composé $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{HgCl}_3$

PAR S. CHAARI

*Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunisie*

A. BEN SALAH

*Laboratoire de l'Etat Solide, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, BPW 3038 Sfax, Tunisie*

T. JOUINI

*Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunisie*

ET A. DAUD

*Laboratoire de l'Etat Solide, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, BPW 3038 Sfax, Tunisie*

(Reçu le 25 février 1988, accepté le 3 janvier 1989)

**Abstract.** Tetraphenylarsenic(I) trichloromercurate(II),  $M_r = 689.71$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.96$  (3),  $b = 9.83$  (4),  $c = 9.76$  (1) Å,  $\alpha = 100.2$  (3),  $\beta = 94.1$  (2),  $\gamma = 108.2$  (2)°,  $V = 1152.78$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.95$ ,  $D_x = 1.98$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 7.11$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 636$ ,  $T = 300$  K,  $R = 0.052$ ,  $wR = 0.051$  for 1711 reflections with  $I > \sigma(I)$ . The structure consists of isolated bitetrahedral  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_6)^{2-}$  units sharing one edge, with two short bonds of 2.365 (5) and 2.370 (5) Å, and two long bonds of 2.614 (5) and 2.589 (5) Å. The organic cation

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$  is located between the  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_6)^{2-}$  units.

**Introduction.** Différents types de coordination ont été observés par l'étude structurale des complexes du mercure(II), une étude détaillée a été réalisée par Grdenic (1960), Sandström (1978) et Ben Salah (1984) montrant les différentes coordinations du mercure. Dans les composés du type  $R^I M^{II} X_3$  où  $R^I$  est un cation monovalent,  $M^{II}$  un métal divalent, la structure est du type  $\text{CsNiCl}_3$  formant des chaînes

## References

- HALL, S. R. & STEWART, J. M. (1987). Editors. *XTAL2.2 User's Manual*. Univ. of Western Australia, Australia, and Maryland, USA.
- HOWARD-LOCK, H. E., LOCK, C. J. L., TURNER, G. & ZVAGULIS, M. (1981). *Can. J. Chem.* **59**, 2737–2745.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- LAITALAINEN, T. & OKSANEN, A. (1989). To be published.
- LAITALAINEN, T., OKUNO, Y. & TOMOHIRO, T. (1987). Fifth Int. Symp. Platinum Other Met. Coord. Comp. Cancer Chemother. Italy, 375.
- MÉGNAMISI-BÉLOMBÉ, M. & ENDRES, H. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 513–515.
- RAUDASCHL-SIEBER, LIPPERT, B., BRITTEN, J. F. & BEAUCHAMP, A. L. (1986). *Inorg. Chim. Acta*, **124**, 213–217.
- ROSENBERG, B., VAN CAMP, L., TROSKO, J. E. & MANSOUR, V. H. (1969). *Nature (London)*, **222**, 385–386.
- SHELDRICK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Program for crystal structure solution. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- SHIMURA, T., TOMOHIRO, T., LAITALAINEN, T., MORIYAMA, H., UEMURA, T. & OKUNO, Y. (1988). *Chem. Pharm. Bull.* **36**, 448–451.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

linéaires d'octaèdres  $\text{NiCl}_6$  mettant une face en commun. Par ailleurs, dans les complexes du mercure  $\text{RHgCl}_3$ , il n'a jamais été signalé une coordination du type trigonale. Par contre, on cite des ions  $\text{HgCl}_3^-$  isolés sous forme de bipyramide trigonale (Clegg, Grenhalgh & Strangham, 1975) ou allongée (Brodersen, 1955) contribuant à la formation de différents types de chaînes engageant des ions plan trigonaux  $\text{HgX}_3^-$  (Clegg *et al.*, 1975; Gerken & Pakhomov, 1969). Ces composés présentent de nombreuses transitions de phase, il est donc nécessaire d'étudier leurs structures cristallines en vue d'éclairer les études des propriétés physiques envisagées. Nous présentons ici la structure cristalline de l'un d'eux.

**Partie expérimentale.** La préparation du composé titre a été effectuée en dissolvant le chlorure mercurique  $\text{HgCl}_2$ , dans le minimum d'acétone, et le chlorure de tétraphénylarsénium  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$  dans le minimum d'alcool. Le mélange des deux solutions est évaporé à la température ambiante jusqu'à cristallisation.  $D_m$  mesurée par pycnomètre (bromobenzène).

Les cristaux obtenus sont des parallélépipèdes allongés. La fragmentation de l'un d'eux a permis d'obtenir un cristal de forme cubique, d'arête mesurant environ 0,02 mm qui a servi à toute l'étude cristallographique. La maille a été déterminée directement au diffractomètre automatique: PW 1100 Philips, et affinée à partir des données angulaires obtenues sur cet appareil. 25 réflexions,  $3,5 < \theta < 8^\circ$ , le groupe d'espace se révéla être  $P\bar{1}$ .

L'exploration de la moitié de l'espace réciproque pour des angles  $\theta$  compris entre 3 et  $25^\circ$  a permis d'enregistrer 1711 réflexions indépendantes avec un balayage  $\omega - 2\theta$  de largeur  $1,2 + 0,20\text{tg}\theta^\circ$  et de vitesse  $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ . Le temps de mesure du fond continu à chaque extrémité du domaine balayé est:  $\text{pkt}/2(I_{\text{bck}}/I_{\text{int}})^{1/2}$  où pkt est le temps en seconde des balayages successifs du pic;  $I_{\text{bck}}$  la moyenne des mesures préliminaires du fond continu, pendant 5 s, à chaque extrémité du domaine balayé;  $I_{\text{int}}$  la moyenne en coups  $\text{s}^{-1}$  des impulsions enregistrées lors des balayages du pic. Les 356 réflexions qui après le premier balayage ne satisfont pas la condition:  $I_{\text{top}} - 2I_{\text{top}}^{1/2} > I_{\text{bck}}$  sont abandonnées et considérées comme étant inobservées ( $I_{\text{top}}$  est le nombre de coups  $\text{s}^{-1}$  enregistré lors du premier balayage,  $I_{\text{bck}}$  a la même signification que ci-dessus).

Trois réflexions de référence ( $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ , 310 et 202) mesurées toutes les 120 min n'ont pas subi de variations significatives pendant toute la collecte.

Une correction d'absorption a été appliquée aux intensités diffractées en assimilant le cristal de forme cubique utilisé à une sphère de rayon 0,02 mm. Min., max. facteurs de transmission 0,00, 0,03.

Les facteurs de diffusion atomique pour les atomes autres que le carbone ont été additionnées des parties réelles et imaginaires de la correction de dispersion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

La résolution de la structure a été effectuée par la méthode de l'atome lourd.

Les coordonnées de l'atome de mercure ont été déduites d'une fonction de Patterson tridimensionnelle.

Des calculs successifs de synthèse de Fourier des différences, alternés avec quelques cycles d'affinement ont ensuite permis de placer tous les autres atomes à l'exception des atomes d'hydrogène qui n'ont pu être localisés à cause de la forte contribution des atomes de mercure.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes de mercure, d'arsenic et de chlore et isotropes pour les atomes de carbone au moyen du programme *ORXFLS4* et *ORFFE4* (Busing, Martin & Levy, 1979a,b) conduit à des valeurs du facteur de fiabilité non pondéré et pondéré respectivement égales à  $R = 0,053$  et  $wR = 0,051$  pour 1711 réflexions observées.\*  $w = 1/\sigma^2$ ,  $S = 3,5$ , max.  $\Delta/\sigma = 0,025$ , max., min.  $\Delta\rho = 1,47, -0,88 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51705: 13 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.

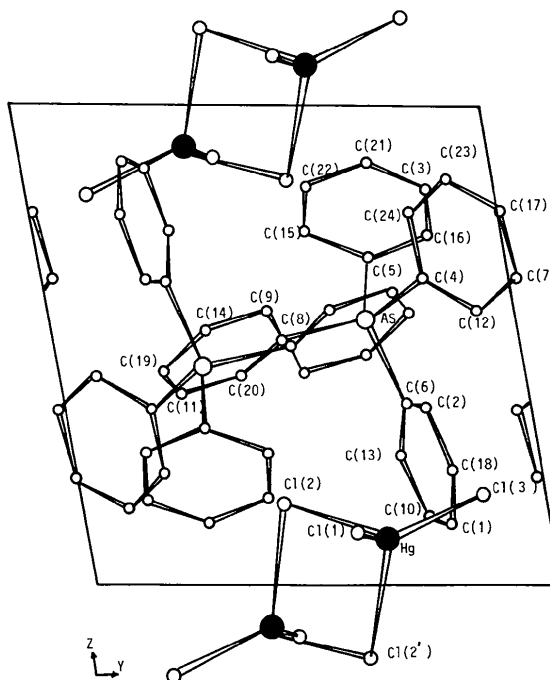


Fig. 1. Vue de la structure en projection dans le plan zy.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et agitations thermiques équivalentes

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Hg	0,45059 (7)	0,64589 (9)	0,0922 (2)	3,56 (6)
As	0,8334 (1)	0,6869 (2)	0,5524 (3)	1,88 (12)
Cl(1)	0,2615 (4)	0,5829 (5)	0,1121 (7)	4,01 (32)
Cl(2)	0,5209 (4)	0,4434 (7)	0,1636 (7)	2,81 (32)
Cl(3)	0,5882 (4)	0,8715 (5)	0,1979 (7)	3,93 (32)
C(1)	0,931 (2)	0,782 (2)	0,121 (3)	3,19 (44)*
C(2)	0,992 (1)	0,777 (2)	0,366 (3)	3,057 (44)*
C(3)	1,122 (1)	0,858 (2)	0,824 (3)	3,16 (43)*
C(4)	0,766 (1)	0,820 (2)	0,643 (3)	1,51 (35)*
C(5)	0,953 (1)	0,705 (2)	0,678 (2)	1,79 (35)*
C(6)	0,876 (1)	0,734 (2)	0,373 (3)	2,47 (39)*
C(7)	0,700 (2)	1,022 (2)	0,643 (3)	3,62 (48)*
C(8)	0,729 (1)	0,498 (2)	0,509 (2)	2,37 (38)*
C(9)	0,629 (1)	0,471 (2)	0,559 (2)	2,40 (38)*
C(10)	0,820 (21)	0,736 (2)	0,135 (3)	4,18 (52)*
C(11)	0,681 (2)	0,250 (2)	0,387 (3)	4,33 (50)*
C(12)	0,748 (1)	0,922 (2)	0,567 (2)	2,56 (39)*
C(13)	0,794 (1)	0,712 (2)	0,267 (3)	3,07 (44)*
C(14)	0,555 (1)	0,329 (2)	0,519 (2)	2,56 (39)*
C(15)	0,962 (1)	0,584 (2)	0,732 (2)	2,04 (36)*
C(16)	1,033 (1)	0,841 (2)	0,727 (2)	2,67 (40)*
C(17)	0,674 (1)	1,006 (2)	0,780 (3)	3,57 (49)*
C(18)	1,012 (1)	0,799 (2)	0,230 (3)	3,02 (44)*
C(19)	0,580 (1)	0,220 (2)	0,434 (3)	3,17 (43)*
C(20)	0,760 (1)	0,392 (2)	0,426 (2)	3,52 (46)*
C(21)	1,130 (1)	0,739 (2)	0,877 (3)	3,43 (45)*
C(22)	1,049 (1)	0,602 (2)	0,830 (2)	2,91 (42)*
C(23)	0,693 (1)	0,903 (2)	0,849 (3)	3,25 (43)*
C(24)	0,743 (2)	0,808 (2)	0,780 (3)	3,20 (46)*

\*  $B_{iso}$ .

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison

Hg—Cl(1)	2,365 (5)	C(8)—C(9)	1,39 (2)
Hg—Cl(2)	2,614 (5)	C(9)—C(14)	1,39 (2)
Hg—Cl(2')	2,589 (5)	C(14)—C(19)	1,37 (3)
Hg—Cl(3)	2,370 (5)	C(19)—C(11)	1,39 (2)
		C(11)—C(20)	1,40 (2)
		C(20)—C(88)	1,38 (2)
		C(4)—C(24)	1,40 (3)
As—C(4)	1,92 (2)	C(24)—C(23)	1,40 (3)
As—C(5)	1,85 (2)	C(23)—C(17)	1,39 (3)
As—C(8)	1,88 (2)	C(17)—C(7)	1,42 (3)
As—C(6)	1,96 (2)	C(7)—C(12)	1,45 (2)
C(6)—C(2)	1,44 (2)	C(12)—C(44)	1,41 (2)
C(2)—C(18)	1,41 (3)	C(5)—C(15)	1,41 (2)
C(18)—C(1)	1,39 (3)	C(15)—C(22)	1,37 (2)
C(1)—C(10)	1,39 (2)	C(22)—C(21)	1,40 (2)
C(10)—C(13)	1,41 (3)	C(21)—C(3)	1,40 (2)
C(13)—C(6)	1,35 (3)	C(3)—C(16)	1,38 (2)
		C(16)—C(5)	1,39 (2)
Cl(1)—Hg—Cl(3)	126,9 (2)	C(9)—C(14)—C(19)	121 (2)
Cl(1)—Hg—Cl(2')	110,4 (2)	C(14)—C(19)—C(11)	119 (2)
Cl(1)—Hg—Cl(2)	108,5 (2)	C(19)—C(11)—C(20)	121 (2)
Cl(3)—Hg—Cl(2')	110,9 (2)	C(11)—C(20)—C(8)	116 (2)
Cl(3)—Hg—Cl(2)	105,5 (2)	C(8)—C(9)—C(14)	116 (2)
Cl(2')—Hg—Cl(2)	88,3 (2)	C(20)—C(8)—C(9)	124 (2)
C(5)—As—C(8)	113,3 (7)	C(4)—C(24)—C(23)	117 (2)
C(5)—As—C(4)	105,5 (8)	C(24)—C(23)—C(17)	117 (2)
C(5)—As—C(6)	111,9 (8)	C(23)—C(17)—C(7)	125 (2)
C(8)—As—C(4)	108,4 (7)	C(17)—C(7)—C(12)	119 (2)
C(8)—As—C(6)	106,5 (9)	C(7)—C(12)—C(4)	113 (2)
C(4)—As—C(6)	110,9 (9)	C(12)—C(4)—C(24)	127 (2)
C(18)—C(2)—C(6)	109 (2)	C(5)—C(15)—C(22)	119 (1)
C(13)—C(6)—C(2)	128 (2)	C(15)—C(22)—C(21)	120 (2)
C(6)—C(13)—C(10)	119 (2)	C(22)—C(21)—C(3)	120 (2)
C(13)—C(10)—C(1)	115 (2)	C(21)—C(3)—C(16)	119 (2)
C(10)—C(1)—C(18)	122 (2)	C(3)—C(16)—C(5)	121 (2)
C(1)—C(18)—C(2)	124 (2)	C(16)—C(5)—C(15)	119 (2)

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les agitations thermiques équivalentes sont rapportés dans le Tableau 1, les longueurs et angles dans le Tableau 2. La molécule est représentée dans la Fig. 1.

Les atomes de mercure environnés de quatre chlores forment des tétraèdres  $\text{HgCl}_4$  déformés. Ces tétraèdres se groupent par paires centrosymétriques  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_6)^{2-}$  partageant une arête. Dans chaque tétraèdre, on distingue deux liaisons courtes Hg—Cl(1) et Hg—Cl(3) de 2,365 et de 2,370 Å et deux liaisons longues Hg—Cl(2) et Hg—Cl(2') de 2,614 et de 2,589 Å. L'angle formé par les liaisons courtes Cl(1)—Hg—Cl(3) ( $126,9^\circ$ ) est nettement plus ouvert que celui formé par les liaisons longues Cl(2)—Hg—Cl(2') ( $88,3^\circ$ ).

Le mercure(II) présente le plus fréquemment un environnement linéaire  $L\text{—Hg—L}$  (Sandström, 1978; Ben Salah, 1984). Cette tendance se manifeste même dans les polyèdres  $\text{HgL}_n$ , ( $n = 3$  à 6) où l'angle  $L\text{—Hg—L}$  relatif aux liaisons courtes tend à s'ouvrir pour se rapprocher d'un angle plat, permettant de distinguer l'unité  $\text{HgL}_2$ . Dans le cas présent, les tétraèdres  $\text{HgCl}_4$  bien que présentant cette tendance ne sont pas suffisamment déformés pour que l'on puisse parler d'unité  $\text{HgL}_2$ . Le complexe du titre est

donc à classer parmi les complexes tétraédriques du mercure. Les plus courtes distances intermoléculaires sont: Cl(1)⋯C(10): 3,44 (2) et Cl(1)⋯C(15): 3,45 (2) Å.

La comparaison avec les complexes de structures connues dans cette catégorie de composés montre que ces tétraèdres  $\text{HgL}_n$  s'y organisent soit en unités isolées soit par partage de sommets, en chaînes ou en plan. L'arrangement en unités dimères  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_6)^{2-}$  mis en évidence dans le présent travail n'a pas été signalé à notre connaissance.

## Références

- BEN SALAH, A. (1984). Thèse d'Etat, Tunis, Tunisie.  
 BRODERSEN, K. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 723–726.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1979a). *ORXFLS4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1979b). *ORFFEA*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 CLEGG, W., GRENHALGH, D. A. & STRANGHAM, B. P. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p. 2591.  
 GERKEN, V. A. & PAKHOMOV, V. I. (1969). *Zh. Strukt. Khim.* **10**, 753.  
 GRDENIC, D. (1960). *Arkh. Kemi*, **22**, 14.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)  
 SANDSTRÖM, M. (1978). Thèse, Univ. Stockholm, Suède.