

Table 6. KI.Hg(CN)₂. *Thermal parameters*1. Anisotropic thermal parameters, $\times 10^4$ ($\pm 5\%$)

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}
Hg	491	22	70	-14
I	329	33	38	—
K ⁺	452	29	104	—
C	510	19	58	54
N	812	13	153	-40

2. Magnitudes and direction cosines of the principal axes of the vibration ellipsoids

	Axis	R.m.s.	B_i	C_{ia}	C_{ib}	C_{ic}
		amplitude				
Hg	1	0.22	3.82	1.00	0.0	0.0
	2	0.16	2.01	0.0	0.82	0.58
	3	0.19	2.96	0.0	-0.58	0.82
I	1	0.18	2.56	1.00	0.0	0.0
	2	0.21	3.43	0.0	1.00	0.0
	3	0.13	1.41	0.0	0.0	1.00
K ⁺	1	0.21	3.52	1.00	0.0	0.0
	2	0.20	3.09	0.0	1.00	0.0
	3	0.22	3.91	0.0	0.0	1.00
C	1	0.22	3.97	1.00	0.0	0.0
	2	0.07	0.41	0.0	0.72	-0.69
	3	0.22	3.78	0.0	0.69	0.72
N	1	0.28	6.32	1.00	0.0	0.0
	2	0.11	1.01	0.0	0.97	0.25
	3	0.28	6.08	0.0	-0.25	0.97

of the non-linearity while in KI.Hg(CN)₂ the iodine atoms prevent this kind of interaction. Infrared studies of the crystals indicate that the Hg(CN)₂ group is linear or nearly linear, ruling out pronounced departure from 180°. Obviously, more precise carbon and nitrogen parameters are needed to resolve this problem conclusively.

The author would like to acknowledge the assistance of Mr Joe J. Finney for collecting data and of Dr Allen C. Larson and Dr Don T. Cromer for constructive discussions of crystallographic computing problems.

References

- AGGARWAL, R. C. & MEHROTRA, R. C. (1958). *Z. anorg. Chem.* **297**, 65.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
 HVOSLEF, J. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1568.
 PENNEMAN, R. A. & JONES, L. H. (1961). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 19.
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*, p. 892. London: Oxford Univ. Press.

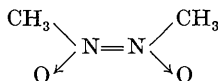
Acta Cryst. (1963). **16**, 109

Structure du Di-Nitrosométhane Cis

PAR G. GERMAIN, P. PIRET* ET M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Louvain, Belgique

(Reçu le 21 mai 1962)

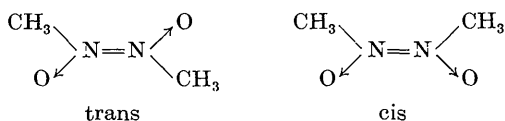


crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$.

The unit-cell dimensions are: $a = 6.03$, $b = 12.81$, $c = 5.41$ Å; $Z = 4$. The crystal structure was solved by the interpretation of the three-dimensional Patterson function and refined by Fourier and least-squares methods down to a final R value of 0.156 for the 538 observed reflections. The molecule is planar within the experimental errors. The bond lengths and angles are: C-N = 1.47 ± 0.03 ; N-N = 1.31 ± 0.02 ; N-O = 1.31 ± 0.02 Å; C-N-O = 120.0 ± 1.5 ; C-N-N = 121.5 ± 1.5 ; O-N-N = $119.0 \pm 1.5^\circ$.

Introduction

Gowenlock & Trotman (1955) ont mis en évidence l'existence de deux isomères géométriques dans le di-nitrosométhane (CH₃NO)₂:



trans

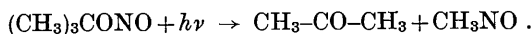
cis

La structure de l'isomère trans a déjà été déterminée par diffraction des R.X. (Van Meerssche & Germain, 1959). La structure électronique de ce composé a été également étudiée par la méthode des orbitales moléculaires (Van Meerssche & Leroy, 1960). La détermination de la structure de l'isomère cis fait l'objet du présent travail.

Partie expérimentale

Le monomère CH₃NO se forme lors de l'irradiation du nitrite de butyle tertiaire par les rayons U.V. (Coe & Doumani, 1948):

* Chercheur qualifié du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.



La condensation du monomère donne le dimère trans. Toutefois, une irradiation prolongée de ce dernier le transforme en variété cis. Après recristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient des cristaux prismatiques transparents. Leur tension de vapeur est élevée, et il est nécessaire de les sceller dans des capillaires en verre de Lindemann.

Nous avons enregistré, dans une caméra de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur, les réflexions hkl pour l variant de 0 à 5 (538 réflexions). La radiation incidente était $\text{Cu K}\alpha$.

Données cristallographiques

La symétrie des diagrammes de diffraction est orthorhombique. Paramètres de la maille élémentaire:

$$a = 6,03 \pm 0,01, \quad b = 12,81 \pm 0,02, \quad c = 5,41 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Ces paramètres ont été mesurés sur des films de rotation et de Weissenberg de cristaux tournant autour des axes c et a . Le spectre d'un fil de Ag a servi d'étalon. Les extinctions systématiques observées imposent d'une manière univoque le groupe spatial $P2_12_12_1$. La maille élémentaire contenant 4 molécules $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ donne une densité calculée de $1,43 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Détermination de la structure

Les intensités ont été estimées visuellement à l'aide d'une échelle de noircissement. Corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation, elles ont été portées à une échelle absolue approximative par la méthode de Wilson. Aucune correction d'absorption n'a été faite. La fonction tridimensionnelle de Patterson a ensuite été calculée. L'interprétation de cette fonction, assez malaisée a priori, puisque la maille contient 24 atomes d'importance presque égale (les hydrogènes étant exceptés) a été rendue possible par le 'sharpening' de la fonction. Celle-ci a été ponctualisée en multipliant les intensités par $t_{hkl}^{-2} \cdot f_{hkl}^{-2}(N)$, où t représente le facteur de température habituel $\exp -B(\sin \theta/\lambda)^2$ avec $B=3,8$ comme constante globale de température, et où $f(N)$ représente le facteur de forme atomique de l'azote.

La considération des pics proches de l'origine, correspondant aux vecteurs intramoléculaires, a permis de fixer l'orientation de la molécule dans la maille. Connaissant cette orientation, il a été possible d'interpréter les sections de Harker $P(u, v, \frac{1}{2})$, $P(u, \frac{1}{2}, w)$ et $P(\frac{1}{2}, v, w)$.

Affinement de la structure

L'affinement des coordonnées a été mené par séries de Fourier à 2 et à 3 dimensions jusqu'à l'obtention d'un $R(hkl)$ global égal à 0,32. Les moindres carrés ont fait descendre le coefficient de désaccord jusqu'à

0,156. Au cours des itérations successives, l'évolution des $R = \Sigma ||F_o| - b|F_c| / \Sigma |F_o|$ et $r = \Sigma w(|F_o| - b|F_c|)^2$, fonction qu'on minimise, a été la suivante:

Itération	R	r
0	0,322	0,371
1	0,264	0,196
2	0,229	0,120
3	0,197	0,082
4	0,173	0,059
5	0,166	0,056
6	0,164	0,057
7	0,164	0,057
8	0,156	0,052

Dans le calcul de ces valeurs, on tient compte de toutes les réflexions en attribuant à celles dont l'intensité est inférieure au seuil d'observation, un facteur observé égal à la moitié du minimum observable. Les poids utilisés sont ceux préconisés par Hughes (1941), b est le facteur d'échelle $\Sigma |F_o| / \Sigma |F_c|$ recalculé après chaque itération. Il n'a pas été appliqué de facteur d'amortissement. Un facteur de température isotrope a été attribué à chaque atome, tandis que la contribution des atomes d'hydrogène a été négligée. La 8e itération donne un minimum pour r et R ; les paramètres correspondants sont adoptés. Ils figurent dans le Tableau 1.

Tableau 1. Coordonnées finales x, y, z , exprimées en fractions de paramètres

Constantes de température B en \AA^2

	x	y	z	B
C_1	0,6934	0,3128	0,2074	4,0
C_2	0,0797	0,4321	0,3102	4,8
N_1	0,7366	0,3485	0,4563	3,2
N_2	0,9104	0,4074	0,5005	3,2
O_1	0,5975	0,3243	0,6366	5,0
O_2	0,9444	0,4367	0,7280	4,3

Le Tableau 2 donne les facteurs de structure observés et calculés à partir des valeurs du Tableau 1. Les F_o sont à l'échelle des F_c , ceux-ci ne tenant compte que de la contribution d'une seule molécule. Les déviations standard des coordonnées calculées à partir des formules de Cruickshank (1949), valent en \AA :

$$\sigma(\text{C}) = 0,021, \quad \sigma(\text{N}) = 0,015, \quad \sigma(\text{O}) = 0,017.$$

Discussion de la structure

Les longueurs de liaison et les angles de valence sont représentés à la Fig. 1. La précision de ces longueurs peut être déduite de la précision des coordonnées:

$$\sigma(\text{N-C}) = 0,03, \quad \sigma(\text{N-N}) = 0,02, \quad \sigma(\text{N-O}) = 0,02 \text{ \AA}.$$

La déviation standard sur les angles est d'environ $1,5^\circ$.

Les atomes C_1 , N_1 , O_1 et O_2 s'écartent de moins de $0,01 \text{ \AA}$ du plan

$$-3,564x + 11,842y - 1,110z = 1.$$

Les atomes N_2 et C_2 en sont un peu plus éloignés:

N_2 est à $-0,02 \text{ \AA}$ et C_2 à $+0,07 \text{ \AA}$. Seule la dernière distance est notablement supérieure à la déviation standard ($0,021 \text{ \AA}$). Toutefois, nous ne considérons pas que cet écart à la planéité de la molécule soit très significatif. Nous pouvons comparer les longueurs des liaisons à celles observées dans l'isomère trans:

	cis	trans
N-N	$1,31 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,04$
N-O	$1,31 \pm 0,02$	$1,25 \pm 0,02$
N-C	$1,47 \pm 0,03$	$1,57 \pm 0,08$

Les liaisons C-N ont pu être mesurées sur l'isomère cis avec plus de précision. Leur longueur correspond à la valeur classique d'une liaison simple entre carbone et azote. Par contre, les distances N-N et N-O présentent pour les deux isomères des différences qui sont très probablement significatives.

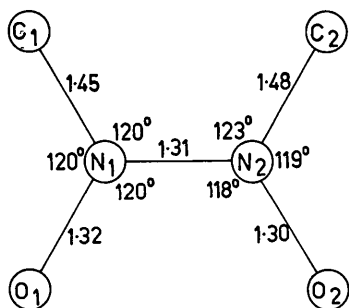


Fig. 1. Longueurs de liaison et angles de valence.

Les coefficients B des facteurs de température prennent des valeurs ne s'écartant que faiblement de la moyenne de $4,5 \text{ \AA}^2$ pour les atomes périphériques (O et C). Ils sont plus faibles ($3,2 \text{ \AA}^2$) pour les deux atomes d'azote centraux.

Les angles de valence sont tous proches de 120° . L'hybridation des atomes d'azote serait donc sp^2 , comme dans la molécule trans.

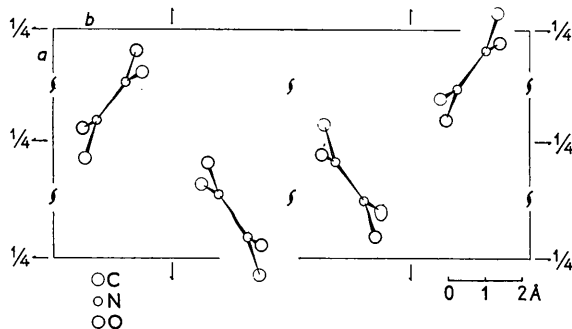


Fig. 2. Disposition des molécules dans la maille.

La Fig. 2 montre la disposition des molécules dans le cristal. Les distances intermoléculaires inférieures à 4 \AA sont consignées dans la Fig. 3. Les seules distances

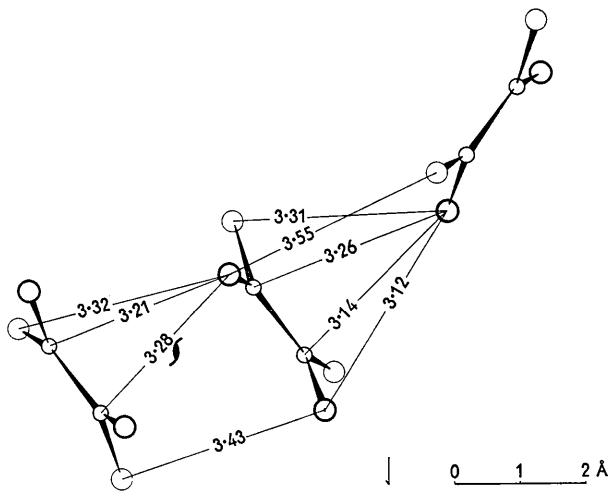


Fig. 3. Distances intermoléculaires.

inférieures à la somme des rayons de Van der Waals sont celles qui séparent des atomes de carbone et d'oxygène ($3,12; 3,31; 3,32 \text{ \AA} < 3,40 \text{ \AA}$). Ce sont certainement les interactions entre ces atomes de polarité différente qui assurent la cohésion du solide.

Les auteurs remercient le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique et l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture, dont le soutien a permis la réalisation de ce travail. Ils expriment leur gratitude à la Société des Photoproduits Gevaert S.A., particulièrement à Messieurs J. De Kerf, lic. sc., et J. Bertels pour les nombreux calculs effectués, ainsi qu'au Dr. P. Tarte, qui a mis à leur disposition un échantillon de $(CH_3NO)_2$.

Références

- COE, C. S. & DOUMANI, T. F. (1948). *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1516.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 GOWENLOCK, B. G. & TROTMAN, J. (1955). *J. Chem. Soc.*, p. 4190.
 HUGHES, E. W. J. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 VAN MEERSSCHE, M. & GERMAIN, G. (1959). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **68**, 244.
 VAN MEERSSCHE, M. & LEROY, G. (1960). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **69**, 492.