

zigzag chains of copper atoms. Each ethynyl group is bonded to three adjacent copper atoms and lies roughly in the plane of the zigzag chain. Each copper atom is bonded to three ethynyl groups in an approximately trigonal arrangement and also has two copper atoms as near neighbours at distances of 2.45 Å, the environment being similar to that of Cu(1) and Cu(1') in the phosphine complex. Reaction of the tertiary phosphine with phenylethynylcopper(I) breaks down the infinite chain into units of four copper atoms, with the two outer atoms forming two bonds to phosphorus. The outer ethynyl groups C(1)–C(2) and C(1')–C(2'), no longer able to form a normal π -bond with a copper atom, revert to the linear form with weak oblique bonding to Cu(2) and Cu(2').

The authors would like to express their thanks to Dr C. Parkin for providing crystal specimens, to Professor D. W. J. Cruickshank for the use of his program, to Mr B. J. Nicholson for some helpful discussion and to Professor G. E. Coates for suggesting the problem and for his interest throughout the work.

References

BLAKE, D., CALVIN, G. & COATES, G. E. (1959). *Proc. Chem. Soc.* p. 396.

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, J. J. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- CARTER, F. L. & HUGHES, E. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 801.
- CASS, R. C., COATES, G. E. & HAYTER, R. G. (1954). *Chem. and Ind.* p. 1485.
- COATES, G. E. & PARKIN, C. (1961). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22**, 59.
- CORFIELD, P. W. R. & SHEARER, H. M. M. (1964). *Abstracts of the American Crystallographic Association, Bozeman, Montana*, p. 96.
- CORFIELD, P. W. R. & SHEARER, H. M. M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 502.
- CROMER, D. T. (1957). *J. Phys. Chem.* **61**, 1388.
- CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 397.
- CROMER, D. T., LARSON, A. C. & ROOF, R. B. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 192.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, p. 32. Oxford: Pergamon Press.
- DUNITZ, J. D. & ROLLETT, J. S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 327.
- INGOLD, C. K. & KING, G. W. (1953). *J. Chem. Soc.* p. 2702.
- International Tables for X-Ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
- LIDE, D. R. & MANN, D. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 914.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.

Acta Cryst. (1966). **21**, 965

Structure Cristalline de l'Acide Undécanedioïque $\text{COOH}[\text{CH}_2]_9\text{COOH}$ Localisation des Atomes d'Hydrogène

PAR ALAIN SINTES, JACQUES HOUSTY ET MICHEL HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie, Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 28 avril 1966, revu le 16 juin 1966)

The crystal structure of undecanedioic acid has been determined by three-dimensional X-ray crystallographic methods. The positions of the hydrogen atoms have been determined; bond lengths and angles of the CH_2 groups are consistent with the currently accepted values. The crystal is monoclinic with four molecules in the unit-cell: $a = 5.61$, $b = 9.55$, $c = 32.54$ Å; $\beta = 136^\circ$.

Introduction

L'acide undécanedioïque $\text{COOH}[\text{CH}_2]_9\text{COOH}$ cristallise sous deux formes polymorphes: la forme β stable à température ordinaire et la forme α théoriquement stable à température plus élevée. Nous devons faire remarquer que l'on obtient très facilement des cristaux de la forme α vers 40°C et qu'ils restent stables très longtemps à température ambiante. Nous nous sommes ici tout particulièrement attachés à la détermination de la structure de la forme α . Ce travail est fait dans le cadre d'une étude plus générale entreprise au laboratoire sur les diacides aliphatiques saturés à chaîne normale.

Données expérimentales

Nous avons obtenu de bons cristaux par évaporation très lente à température constante (40°C) d'une solution d'acide undécanedioïque dans un mélange d'acides acétique et formique. Ces cristaux se présentent sous forme de plaquettes (011) qu'il est facile de cliver pour obtenir un cristal allongé suivant la rangée [010].

Ce produit cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres cristallins suivants:

$$\begin{aligned} a &= 5,61 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 9,55 \pm 0,01 \\ c &= 32,54 \pm 0,05 \\ \beta &= 136^\circ \end{aligned}$$

Groupe spatial: $P2_1/c$ avec 4 molécules par maille
 Densité observée: 1,18
 Densité calculée: 1,19

Les clichés servant aux mesures photométriques ont été réalisés avec un rétigraphe de De Jong. Les intensités des taches de diffraction ont été déterminées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensités de raison 1,2. Après correction par le facteur de Lorentz-polarisation, nous obtenons les valeurs de 781 facteurs de structure pour l'espace réciproque.

Détermination de la structure

Lorsqu'on passe d'un diacide impair à un autre on remarque que le paramètre c augmente d'une valeur sensiblement constante et voisine de 5 Å alors que les deux autres paramètres a et b restent pratiquement constants. Cet accroissement de c correspond à la longueur du chaînon C-C-C que l'on doit ajouter à chaque molécule pour passer d'un diacide impair au terme immédiatement supérieur. Ceci permet de penser que l'axe d'allongement des chaînes carbonées est parallèle à l'axe Oz du cristal; cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée par les franges de pseudo-atomes qui apparaissent sur les projections suivant les axes Ox et Oy de la fonction de Patterson.

Projection suivant l'axe Ox de la fonction de Patterson

Cette projection permet de déterminer la position définitive de la chaîne carbonée. Nous y trouvons des ensembles de pics, correspondant à la distribution de Patterson de la molécule, décalés d'une demi-période suivant Oy et Oz comme l'impose le groupe $P2_1/c$. Mais il faut noter que la translation suivant Oz du 'Patterson moléculaire' se fait avec un décalage de $\frac{1}{4}$ de période parallèlement à Oy : ce qui indique que la molécule doit être située autour du niveau $\frac{1}{8}$ suivant Oy .

De plus la disposition régulière des pics du 'Patterson moléculaire' suivant Oy indique que la chaîne carbonée doit, en première approximation, être placée symétriquement par rapport à l'axe hélicoïdal.

Affinement de la structure

L'affinement de la structure peut être divisé en deux parties principales:

1. Localisation et agitation thermique des atomes de carbone et d'oxygène

Nous procédons tout d'abord à l'affinement des positions atomiques en affectant chaque atome d'un coefficient d'agitation thermique moyen $B=3 \text{ \AA}^2$. Les atomes se stabilisent et la valeur du coefficient de reliabilité se fixe vers $R=0,20$. Nous déterminons alors les coefficients d'agitation thermique isotropes propres à chaque atome. Une fonction différence ($F_o - F_c$) exécutée au photosommateur de Von Eller montre un défaut important d'agitation thermique anisotrope au niveau des oxygènes; c'est pourquoi nous allons cal-

culer pour ces atomes les coefficients caractérisant cette agitation. Nous obtenons alors une valeur de 0,14 pour R .

2. Localisation des atomes d'hydrogène

Les hydrogènes représentent une proportion importante dans la densité électronique de la molécule. Nous les avons donc introduit dans les calculs et nous avons déterminé leurs positions par les méthodes classiques d'affinement. Toutefois, il faut noter que nous avons appliqué aux atomes d'hydrogène une agitation thermique isotrope faible pour ne pas répartir leur charge électronique unitaire dans un volume trop grand et que nous avons appliqué aux déplacements atomiques un 'frein' assez important de l'ordre de 0,5.*

Nous terminons l'affinement en appliquant une agitation thermique anisotrope sur tous les atomes de carbone, la valeur du coefficient de reliabilité final est $R=0,10$. Le plan moyen des molécules est sensiblement parallèle au plan principal (100) ce qui impose à l'ellipsoïde d'agitation d'avoir un de ses axes parallèle à l'axe cristallographique Oy : de ce fait il est impossible de déterminer les coefficients β_{12} et β_{23} , c'est pourquoi nous ne donnons que 4 coefficients: β_{11} , β_{22} , β_{33} et β_{13} (Tableau 1).

Tableau 1. Paramètres d'agitation thermique anisotrope

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
C(1)	0,1075	0,0023	0,0024	0,0288
C(2)	0,0808	0,0024	0,0021	0,0197
C(3)	0,0637	0,0037	0,0010	0,0149
C(4)	0,0634	0,0052	0,0010	0,0129
C(5)	0,0670	0,0057	0,0014	0,0157
C(6)	0,0664	0,0045	0,0015	0,0173
C(7)	0,0613	0,0042	0,0011	0,0131
C(8)	0,0823	0,0049	0,0015	0,0195
C(9)	0,0710	0,0027	0,0013	0,0167
C(10)	0,0888	0,0058	0,0016	0,0218
C(11)	0,0563	0,0055	0,0008	0,0095
O(1)	0,0803	0,0108	0,0017	0,0180
O(2)	0,0668	0,0130	0,0014	0,0136
O(3)	0,1272	0,0033	0,0028	0,0328
O(4)	0,1567	0,0021	0,0029	0,0395

Discussion des résultats

Les liaisons C-C (Tableau 3) sont en général plus courtes que les liaisons du diamant (1,544 Å) tandis que les angles C-C-C (Tableau 4) prennent une valeur nettement supérieure à la valeur théorique de $109^\circ 28'$: ceci se retrouve normalement dans des produits de ce type et notamment dans les diacides pairs (Morrison & Robertson, 1949; Broadley, Cruickshank, Morrison, Robertson & Shearer, 1959; Housty & Hospital, 1965a, b, 1966).

Dans cet acide, comme pour l'acide pimélique, caractérisé par un nombre impair d'atomes de carbone nous devons différencier les deux groupements carboxyliques:

* On désigne par *frein* un facteur constant plus petit que 1 par lequel on multiplie toutes les variations de positions atomiques.

Tableau 2. Paramètres et écart type des atomes

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,4626 ± 0,0014		0,0727 ± 0,0008		0,0507 ± 0,0002	
C(2)	0,4469 ± 0,0015		0,1400 ± 0,0009		0,0903 ± 0,0002	
C(3)	0,5613 ± 0,0014		0,0577 ± 0,0009		0,1409 ± 0,0002	
C(4)	0,5360 ± 0,0013		0,1462 ± 0,0010		0,1768 ± 0,0003	
C(5)	0,5859 ± 0,0015		0,0548 ± 0,0009		0,2216 ± 0,0003	
C(6)	0,5763 ± 0,0014		0,1432 ± 0,0008		0,2594 ± 0,0002	
C(7)	0,5949 ± 0,0013		0,0574 ± 0,0009		0,3015 ± 0,0002	
C(8)	0,5990 ± 0,0015		0,1466 ± 0,0009		0,3407 ± 0,0002	
C(9)	0,6118 ± 0,0014		0,0619 ± 0,0009		0,3824 ± 0,0003	
C(10)	0,6098 ± 0,0013		0,1607 ± 0,0010		0,4191 ± 0,0003	
C(11)	0,5636 ± 0,0014		0,0879 ± 0,0008		0,4545 ± 0,0003	
O(1)	0,2341 ± 0,0014		0,1002 ± 0,0008		-0,0039 ± 0,0002	
O(2)	0,7144 ± 0,0013		-0,0100 ± 0,0008		0,0755 ± 0,0002	
O(3)	0,5718 ± 0,0013		0,1703 ± 0,0008		0,4867 ± 0,0002	
O(4)	0,5184 ± 0,0013		-0,0395 ± 0,0009		0,4528 ± 0,0002	
H(21)	0,630		0,195		0,110	
H(22)	0,190		0,165		0,065	
H(31)	0,800		0,035		0,165	
H(32)	0,400		-0,005		0,125	
H(41)	0,730		0,200		0,205	
H(42)	0,320		0,165		0,150	
H(51)	0,800		0,010		0,245	
H(52)	0,420		0,000		0,205	
H(61)	0,780		0,180		0,285	
H(62)	0,390		0,190		0,240	
H(71)	0,800		0,010		0,330	
H(72)	0,420		0,020		0,280	
H(81)	0,820		0,175		0,365	
H(82)	0,410		0,180		0,315	
H(91)	0,810		0,000		0,400	
H(92)	0,420		0,030		0,360	
H(101)	0,850		0,200		0,450	
H(102)	0,390		0,200		0,390	
H(4)	0,560		0,115		0,510	

Tableau 3. Longueurs de liaisons

C(1)—C(2)	1,514 ± 0,013 Å	C(2)—H(21)	0,85 Å
C(2)—C(3)	1,511 ± 0,012	C(2)—H(22)	1,00
C(3)—C(4)	1,528 ± 0,013		
C(4)—C(5)	1,542 ± 0,013	C(3)—H(31)	0,95
C(5)—C(6)	1,524 ± 0,014	C(3)—H(32)	0,85
C(6)—C(7)	1,534 ± 0,013		
C(7)—C(8)	1,520 ± 0,013	C(4)—H(41)	0,90
C(8)—C(9)	1,536 ± 0,013	C(4)—H(42)	0,85
C(9)—C(10)	1,528 ± 0,012		
C(10)—C(11)	1,518 ± 0,012	C(5)—H(51)	0,95
		C(5)—H(52)	0,85
C(1)—O(1)	1,263 ± 0,012	C(6)—H(61)	0,90
C(1)—O(2)	1,277 ± 0,012	C(6)—H(62)	0,85
C(11)—O(3)	1,235 ± 0,012	C(7)—H(71)	0,90
C(11)—O(4)	1,284 ± 0,012	C(7)—H(72)	0,80
		C(8)—H(81)	0,90
		C(8)—H(82)	0,80
		C(9)—H(91)	1,00
O(2)—O(1')	2,687 ± 0,012	C(9)—H(92)	0,80
O(4)—O(3')	2,668 ± 0,012		
O(4)—H(4)	1,00 Å	C(10)—H(100)	1,00
		C(10)—H(101)	0,90
O(4)—H(4)—O(3')	170°		

Tableau 4. Angles de liaisons

C(1)—C(2)—C(3)	116°	C(4)—C(5)—H(51)	105°
C(2)—C(3)—C(4)	110	C(51)—C(5)—C(6)	112
C(3)—C(4)—C(5)	111	C(6)—C(5)—H(52)	100
C(4)—C(5)—C(6)	111	H(52)—C(5)—C(4)	112
C(5)—C(6)—C(7)	114	H(52)—C(5)—H(51)	117
C(6)—C(7)—C(8)	114		
C(7)—C(8)—C(9)	114	C(5)—C(6)—H(61)	97
C(8)—C(9)—C(10)	110	H(61)—C(6)—C(7)	103
C(9)—C(10)—C(11)	114	C(7)—C(6)—H(62)	105
		H(62)—C(6)—C(5)	110
O(1)—C(1)—C(2)	119	H(62)—C(6)—H(61)	127
O(1)—C(1)—O(2)	124		
O(2)—C(1)—C(2)	117	C(6)—C(7)—H(71)	110
		H(71)—C(7)—C(8)	103
O(3)—C(11)—C(10)	124	C(8)—C(7)—H(72)	109
O(3)—C(11)—O(4)	122	H(72)—C(7)—C(6)	98
O(4)—C(11)—C(10)	114	H(72)—C(7)—H(71)	122
C(1)—C(2)—H(21)	99	C(7)—C(8)—H(81)	99
H(21)—C(2)—C(3)	97	H(81)—C(8)—C(9)	92
C(3)—C(2)—H(32)	107	C(9)—C(8)—H(82)	104
H(22)—C(2)—C(1)	104	H(82)—C(8)—C(7)	102
H(22)—C(2)—H(21)	135	H(82)—C(8)—H(81)	138
C(2)—C(3)—H(31)	110	C(8)—C(9)—H(91)	105
H(31)—C(3)—C(4)	107	H(91)—C(9)—C(10)	117
C(4)—C(3)—H(32)	103	C(10)—C(9)—H(92)	101
H(32)—C(3)—C(2)	104	H(92)—C(9)—C(8)	100
H(32)—C(3)—H(31)	123	H(92)—C(9)—H(91)	121
C(3)—C(4)—H(41)	107	C(9)—C(10)—H(101)	110
H(41)—C(4)—C(5)	99	H(101)—C(10)—C(11)	100
C(5)—C(4)—H(42)	99	C(11)—C(10)—H(102)	93
H(42)—C(4)—C(3)	103	H(102)—C(10)—C(9)	104
H(42)—C(4)—H(41)	135	H(102)—C(10)—H(101)	135

Le groupement terminal (Fig. 1)

Il est caractérisé par deux liaisons C—O bien différenciées [C(11)—O(3) = 1,235 Å et C(11)—O(4) = 1,284 Å] tandis que les angles autour de C(11) aident à attribuer à ce groupement un caractère de double liaison de l'ordre de 70 à 75% (Hahn, 1957). Le plan de ce groupement fait un angle faible (17°) avec le plan moyen de la chaîne carbonée. L'hydrogène de la liaison apparaît facilement et a pu être localisé à une distance de 1 Å de l'oxygène O(4).

Groupement initial (Fig. 1)

Dans ce groupement les deux liaisons C—O a peu près identiques [C(1)—O(1) = 1,263 Å et C(1)—O(2) = 1,277 Å] permettent d'attribuer un caractère de double liaison à peu près identique pour chaque liaison. Parallèlement les angles autour du carbone C(1) tendent à prendre des valeurs symétriques par rapport à la droite C(1)—C(2). On notera la valeur importante (51°) de l'angle entre le plan du radical et le plan moyen de la chaîne. Il faut aussi remarquer ici qu'il n'a pas été possible de localiser l'hydrogène de la liaison O...O entre deux molécules.

Le plan moyen de la chaîne carbonée a pour équation:

$$0,72x + 0,09y + 0,59z' - 2,07 = 0$$

Tableau 5. Facteurs de structure observés et calculés

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
00 00 01	54,52	59,15	00 00 02	11,76	12,13	00 00 03	5,12	5,12	00 00 04	2,73	2,73	00 00 05	1,76	1,76
00 00 06	12,13	12,13	00 00 07	5,12	5,12	00 00 08	2,73	2,73	00 00 09	1,76	1,76	00 00 10	1,76	1,76
00 00 11	12,13	12,13	00 00 12	5,12	5,12	00 00 13	2,73	2,73	00 00 14	1,76	1,76	00 00 15	1,76	1,76
00 00 16	5,12	5,12	00 00 17	2,73	2,73	00 00 18	1,76	1,76	00 00 19	1,76	1,76	00 00 20	1,76	1,76
00 00 21	1,76	1,76	00 00 22	1,76	1,76	00 00 23	1,76	1,76	00 00 24	1,76	1,76	00 00 25	1,76	1,76
00 00 26	1,76	1,76	00 00 27	1,76	1,76	00 00 28	1,76	1,76	00 00 29	1,76	1,76	00 00 30	1,76	1,76
00 00 31	1,76	1,76	00 00 32	1,76	1,76	00 00 33	1,76	1,76	00 00 34	1,76	1,76	00 00 35	1,76	1,76
00 00 36	1,76	1,76	00 00 37	1,76	1,76	00 00 38	1,76	1,76	00 00 39	1,76	1,76	00 00 40	1,76	1,76
00 00 41	1,76	1,76	00 00 42	1,76	1,76	00 00 43	1,76	1,76	00 00 44	1,76	1,76	00 00 45	1,76	1,76
00 00 46	1,76	1,76	00 00 47	1,76	1,76	00 00 48	1,76	1,76	00 00 49	1,76	1,76	00 00 50	1,76	1,76
00 00 51	1,76	1,76	00 00 52	1,76	1,76	00 00 53	1,76	1,76	00 00 54	1,76	1,76	00 00 55	1,76	1,76
00 00 56	1,76	1,76	00 00 57	1,76	1,76	00 00 58	1,76	1,76	00 00 59	1,76	1,76	00 00 60	1,76	1,76
00 00 61	1,76	1,76	00 00 62	1,76	1,76	00 00 63	1,76	1,76	00 00 64	1,76	1,76	00 00 65	1,76	1,76
00 00 66	1,76	1,76	00 00 67	1,76	1,76	00 00 68	1,76	1,76	00 00 69	1,76	1,76	00 00 70	1,76	1,76
00 00 71	1,76	1,76	00 00 72	1,76	1,76	00 00 73	1,76	1,76	00 00 74	1,76	1,76	00 00 75	1,76	1,76
00 00 76	1,76	1,76	00 00 77	1,76	1,76	00 00 78	1,76	1,76	00 00 79	1,76	1,76	00 00 80	1,76	1,76
00 00 81	1,76	1,76	00 00 82	1,76	1,76	00 00 83	1,76	1,76	00 00 84	1,76	1,76	00 00 85	1,76	1,76
00 00 86	1,76	1,76	00 00 87	1,76	1,76	00 00 88	1,76	1,76	00 00 89	1,76	1,76	00 00 90	1,76	1,76
00 00 91	1,76	1,76	00 00 92	1,76	1,76	00 00 93	1,76	1,76	00 00 94	1,76	1,76	00 00 95	1,76	1,76
00 00 96	1,76	1,76	00 00 97	1,76	1,76	00 00 98	1,76	1,76	00 00 99	1,76	1,76	00 01 00	1,76	1,76

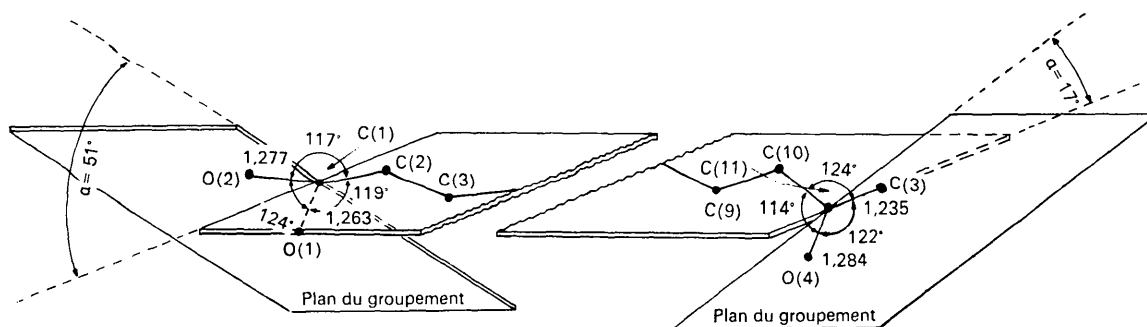


Fig. 1. Angles du plan des groupements avec le plan moyen.

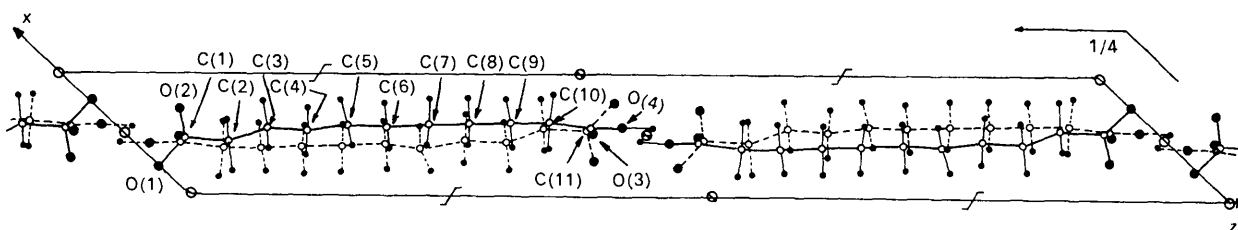


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à l'axe Oy .

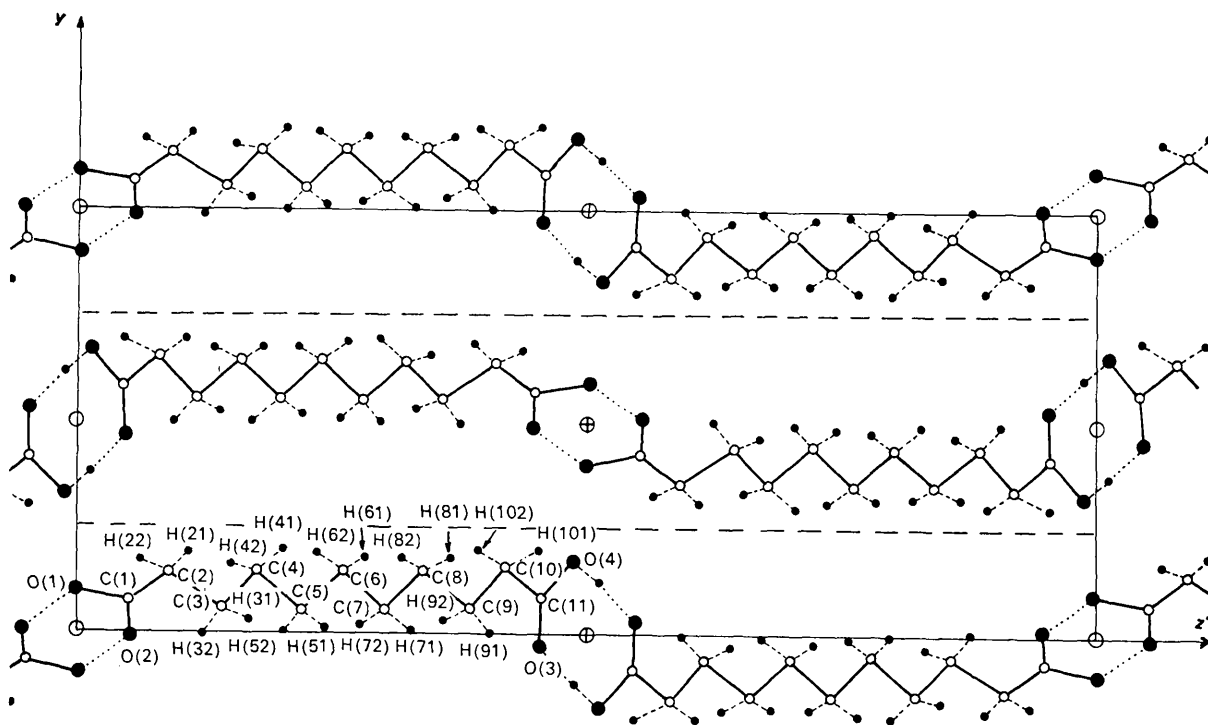


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à l'axe Ox .

L'écart de chaque atome a ce plan est respectivement :

C(1) -0,14 Å	C(7) 0,05 Å	O(1) -0,96 Å
C(2) -0,19	C(8) 0,09	O(2) 0,77
C(3) 0,13	C(9) 0,01	O(3) -0,19
C(4) 0,06	C(10) 0,04	O(4) -0,56
C(5) 0,11	C(11) -0,26	
C(6) 0,11		

On remarque que ces atomes se répartissent de façon que les carbones directement liés au groupement carboxylique s'éloignent le plus du plan moyen de la chaîne.

Les liaisons hydrogènes assurant la polymérisation des molécules sont à peu près semblables à chaque extrémité c'est ainsi que l'on trouve :

Pour le groupement initial: $O(2) \cdots O(1') = 2,687 \text{ \AA}$
 Pour le groupement terminal: $O(4) \cdots O(3') = 2,668$

L'étude de cette série va se poursuivre jusqu'à l'acide en C(13); nous indiquerons à la suite de la description de cette structure les caractéristiques structurales de cette série.

Références

- BROADLEY, J. S., CRUICKSHANK, D. W. J., MORRISON, J. D., ROBERTSON, J. M. & SHEARER, H. M. M. (1959). *Proc. Roy. Soc. A*, **251**, 441.
 HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 5, 438.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 693.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 753.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 325.
 MORRISON, J. D. & ROBERTSON, J. M. (1949). *J. Chem. Soc.* p. 980.

Acta Cryst. (1966). **21**, 970

The Crystal and Molecular Structure of Sulfur Dicyanide

BY KENNETH EMERSON

Chemistry Department, Montana State University, Bozeman, Montana, U.S.A.

(Received 10 January 1966 and in revised form 11 April 1966)

The crystal structure of sulfur dicyanide, $S(CN)_2$, has been determined. The crystal is orthorhombic, space group $Pbca$, $a = 8.56$, $b = 6.87$, $c = 12.84 \text{ \AA}$. The molecules are planar with C_{2v} symmetry. The average C-N distance is 1.12 \AA , and the average S-C distance is 1.73 \AA . Both nitrogen atoms are involved in weak interactions with neighboring sulfur atoms. The coordination at the sulfur atom is roughly square planar.

Introduction

The structures of quite a number of molecular cyanides have been determined by X-ray diffraction in recent years. These have all exhibited one feature in common: a nitrogen-to-heavy-atom distance $0.4\text{--}0.5 \text{ \AA}$ shorter than one would predict from Pauling's van der Waals radii (Pauling, 1960). In addition, the determinations of simple Group V cyanide structures (Emerson & Britton, 1963, 1964) have shown that in these compounds the bond angle at the cyanide carbon is significantly smaller than 180° . This deviation from linearity does not occur in the Group VII cyanides (Heiart & Carpenter, 1956). The structure of $Se(CN)_2$ has been reported by Hazell (1964), but the determination was done only in projections and the bond distances and angles obtained are admittedly unreliable. Hazell also reported that $S(CN)_2$ is isomorphous with $Se(CN)_2$. At the time this note appeared, the present author had collected preliminary data on $S(CN)_2$; these indicated that the space group was different from that reported by Hazell for $Se(CN)_2$. It therefore seemed of some interest to proceed with the complete structure deter-

mination, both to resolve this conflict over the space group and to obtain more reliable bond distances and angles for a simple Group VI cyanide.

Experimental

$S(CN)_2$ was prepared as described by Söderback (1919) and purified by vacuum sublimation. The tabular white crystals are not especially hygroscopic, and can be handled for short periods in air, but they decompose slowly even in tightly sealed bottles to give a brownish, flaky material. Crystals suitable for X-ray diffraction work were sealed inside thin-walled borosilicate glass capillaries. Two sets of data were obtained. From one crystal, Weissenberg photographs of levels 0-5 about [011] as a rotation axis were obtained with Cu $K\alpha$ radiation. Photographs of the sixth layer were also collected, but these data correlated so poorly with the other layers that they were excluded from the refinement. From a second crystal, precession photographs of levels $0kl\text{--}4kl$ were collected with Mo $K\alpha$ radiation. Of the approximately 700 independent reflections within the sphere of reflection for Cu $K\alpha$ radiation, 291