

distances differ by 0.08 Å as compared with 0.05 Å for α -Cu₂P₂O₇ where the bond angle is 157° (Robertson & Calvo, 1967a). A significantly shortened terminal P–O bond length is tentatively attributed to the fact that this oxygen atom fails to complete the sixfold coordination about one of the cations.

This research was supported by the National Research Council of Canada. Special thanks are extended to Professor K. Lukaszewicz for providing a preprint of his paper.

References

- BIRMAN, J. L. (1966). *Phys. Rev. Letters*, **17**, 1216.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *Acta Cryst.* **17**, 142.
 CALVO, C. (1965a). *Canad. J. Chem.* **43**, 1147.
 CALVO, C. (1965b). *Canad. J. Chem.* **43**, 1139.
 CALVO, C., LEUNG, J. S. & DATARS, W. R. (1967). *J. Chem. Phys.* **46**, 796.
 CROMER, D. T. & HERRINGTON, K. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4708.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5486.
 CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, E. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. p. 45. Oxford: Pergamon Press.
 CRUICKSHANK, D. W. J., LYNTON, H. & BARCLAY, G. A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 491.
 HAAS, C. (1965). *Phys. Rev.* **140**, A863.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LANDAU, L. D. (1937). *Physik Z. Sowjetunion*, **11**, 26.
 LARAZEV, A. N. (1964). *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR. Ser. Khim.* p. 242.
 LUKASZEWICZ, K. (1961). *Roczniki Chem.* **35**, 31.
 LUKASZEWICZ, K. (1966). Personal communication.
 LUKASZEWICZ, K. & SMAJKIEWICZ, R. (1961). *Roczniki Chem.* **35**, 741.
 MAYER, J. E. & STREETER, S. F. (1939). *J. Chem. Phys.* **7**, 1019.
 OETTING, F. L. & McDONALD, R. A. (1963). *J. Phys. Chem.* **67**, 2757.
 ROBERTSON, B. E. & CALVO, C. (1967a). *Acta Cryst.* **22**, 665.
 ROBERTSON, B. E. & CALVO, C. (1967b). To be published.
 ROY, R., MIDDLESWARTH, E. T. & HUMMEL, F. A. (1948). *Amer. Min.* **33**, 458.
 UBBELOHDE, A. R. (1966). *J. Chem. Phys.* **62**, 3.

Acta Cryst. (1967). **23**, 295

Structure Cristalline du Bisdiéthylthiocarbamate de Phénylarsine

PAR RENÉE BALLY

Laboratoire de Rayons X de l'IRChA, 12, quai Henri-IV, Paris 4e, France

(Reçu le 10 janvier 1967)

The crystal structure of phenylarsenic bisdiethylthiocarbamate, C₆H₅As[S₂CN(C₂H₅)₂]₂, at room temperature, has been determined by three-dimensional methods, and refined by isotropic least-squares methods. There are four formula units in the monoclinic cell, $a = 14.82$, $b = 9.48$, $c = 16.63$ Å, $\beta = 112^\circ 40'$, space group $P2_1/c$. Arsenic has two strong bonds (2.33 Å) and two weak bonds (2.87 Å)

with sulphur atoms and a fifth bond with the phenyl ring (1.96 Å). Each group S₂CN is planar.

$\begin{matrix} (-) & (+) \\ \text{S}_2\text{C}=\text{NR}_2 \end{matrix}$ is an important canonical form in the structure. The coordination of arsenic is discussed.

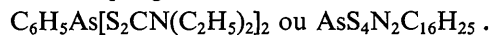
Introduction

Les dithiocarbamates sont des complexes qui ont été très étudiés. De nombreuses publications ont paru, notamment au sujet de leur intérêt en analyse minérale et de leur grande activité biologique (surtout comme fongicides). Thorn & Ludwig (1962) ont essayé de faire une synthèse des informations actuelles chimiques et physico-chimiques. Malgré cela le mécanisme des propriétés des dithiocarbamates est encore très mal connu. La recherche de leur structure cristalline devrait fournir des renseignements appréciables. Plusieurs laboratoires étrangers s'y intéressent.

En ce qui nous concerne, le premier composé étudié dans notre laboratoire a été le diéthylthiocarbamate de cuivre (Bally, 1963, 1966). Le second, qui fait l'objet de cette publication, est le bisdiéthylthiocarbamate de phénylarsine (Bally, 1965, 1966).

Partie expérimentale

Le bisdiéthylthiocarbamate de phénylarsine a pour formule chimique globale:



La répartition électronique suivant les espèces atomiques indique:

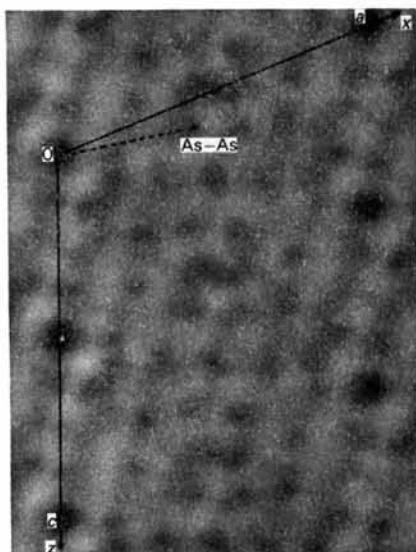


Fig. 1. Projection de la fonction de Patterson suivant b.

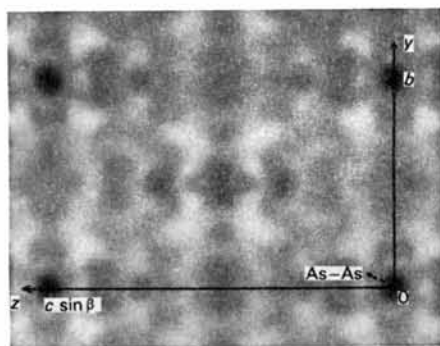


Fig. 2. Projection de la fonction de Patterson suivant a.

14% d'électrons pour l'arsenic ($Z=33$),
 28% d'électrons pour le soufre ($Z=16$), } soit environ
 42% d'électrons pour ces atomes
 lourds

47% d'électrons pour les atomes d'azote et de carbone,
 11% d'électrons pour l'hydrogène.

En excluant les atomes d'hydrogène, la molécule comporte 23 atomes.

Les cristaux s'obtiennent facilement par évaporation d'une solution cétonique sous la forme de prismes transparents jaune pâle.

L'étude a été faite par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les clichés ont été enregistrés sur chambre de Weissenberg en utilisant la technique des films multiples. Nous avons obtenu 3300 réflexions indépendantes sur les 2 équateurs $h0l$ et $0kl$ et sur 9 strates relatives à l'axe **b**. Les clichés de cristal tournant et les diagrammes de Weissenberg ont montré que la maille appartient au système monoclinique avec les paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 14,82 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 9,48 \pm 0,02 \\ c &= 16,63 \pm 0,02 \\ \beta &= 112,40' \pm 20' \\ V &= 2156 \pm 12 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

La densité mesurée par flottaison ($1,376 \pm 0,010 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C) dans une solution d'iodure de potassium impose 4 molécules par maille et est en accord avec la densité calculée (1,383). Les extinctions systématiques pour $l=2n+1$ dans $h0l$ et pour $k=2n+1$ sur $0k0$ montrent que la maille possède la symétrie du groupe spatial $P2_1/c$.

Les intensités des taches de diffraction intégrées ont été lues au densitomètre et corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation calculés sur ordinateur Gamma Bull. Le facteur d'échelle absolue et le facteur d'agitation thermique général ($B=3,50 \text{ \AA}^2$) ont été obtenus graphiquement par la méthode statistique de Wilson (1942).

Recherche de la structure

Tous les calculs (à l'exception de l'affinement) ont été faits optiquement, à l'aide du photosommateur de von Eller (1955, 1965).

Recherche des atomes lourds

Nous avons travaillé à partir des 2 projections de Patterson $P(u,w)$ et $P(v,w)$ (Figs. 1 et 2). Sur $P(u,w)$, les pics arsenic-arsenic proportionnels à $33^2=1089$ sont à peine plus intenses que les pics mixtes doubles arsenic-soufre proportionnels à $2 \times 33 \times 16=1056$. Sur $P(v,w)$ les accumulations de pics sur les droites $y=\frac{1}{2}$ et $z=\frac{1}{2}$ masquent les pics arsenic-arsenic. Le point de départ n'est donc pas évident et nous avons dû faire 3 hypothèses différentes à partir de $P(u,w)$ sur la position de l'atome d'arsenic. L'une d'elles particulièrement nette a été retenue; elle entraînait sans aucun doute l'apparition des atomes de soufre sur la projection de densité électronique $\rho(x,z)$ et un bon accord entre les facteurs de structure calculés et les facteurs de structure observés.

Un travail analogue a été mené à partir de $P(v,w)$ avec deux hypothèses de départ différentes. La meilleure projection $\rho(y,z)$ compatible avec $\rho(x,z)$ a été choisie. A ce stade, et après plusieurs pointages des 5 atomes principaux, nous avons relevé leurs coordonnées.

Recherche des atomes légers

Nous avons immédiatement utilisé les résultats précédents au calcul des sections de Fourier (16), préparées avec les bandelettes de Beevers et Lipson et obtenues au photosommateur. Nous avons pu pointer tous les atomes légers.

Un calcul grossier des distances interatomiques a montré que la structure de la molécule était correcte.

Nous avons décidé de passer directement à l'affinement sur machine IBM 704 (programme ORXLS,

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

Table with 24 columns (h, k, l, F_o, F_c) and 24 rows of data. The table contains observed and calculated structure factors for various crystallographic reflections. The data is organized into a grid where each row represents a reflection and each column represents a different factor or parameter.

Tableau 1 (suite)

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	h k l		F _o	F _c			
5	2	14	18.1	11.7	2	2	25.9	75.4	2	16	13.1	13.4	7	3	15	1.9	2.5	3	1	3.6	8.4	3	1	24.2	18.3	
			15.8	9.4			52.9	50.4			17	12.0	12.2			16	16.3	16.7			5.9	5.9			21.9	15.3
6	2	0	9.5	17.7	2	2	37.5	32.8	2	17	7.7	7.7	2	2	17	7.7	7.7	6	3	0	102.9	111.0	3	1	54.9	49.3
			70.8	75.0			32.8	28.0			18	11.0	11.2								75.7	75.7	3	2	75.7	70.8
			60.0	65.0			32.8	28.0			19	15.0	15.0								49.5	49.5	3	3	49.5	44.6
			4.1	4.1			35.0	33.1			20	20.4	21.2								34.3	34.3	3	4	34.3	29.4
			32.8	36.0			35.0	33.1													77.4	77.4	3	5	77.4	72.5
			46.9	50.0			35.0	33.1													74.8	74.8	3	6	74.8	70.8
			43.4	40.9			35.0	33.1													56.6	56.6	3	7	56.6	52.7
			23.2	28.4			35.0	33.1													46.9	46.9	3	8	46.9	43.4
			10.1	10.0			35.0	33.1													35.0	35.0	3	9	35.0	32.8
			2.1	2.1			35.0	33.1													24.3	24.3	3	10	24.3	21.9
			10.2	3.7			35.0	33.1													14.2	14.2	3	11	14.2	13.4
			2.1	4.4			35.0	33.1													7.9	7.9	3	12	7.9	7.9
			14	9.1			35.0	33.1													35.0	35.0	3	13	35.0	32.8
			2.1	2.1			35.0	33.1													1.9	1.9	3	14	1.9	1.9
			18	29.0			35.0	33.1													11.4	11.4	3	15	11.4	10.8
			18	29.0			35.0	33.1													14.2	14.2	3	16	14.2	13.4
			18	29.0			35.0	33.1													17.7	17.7	3	17	17.7	17.7
			18	29.0			35.0	33.1													21.2	21.2	3	18	21.2	21.2
			18	29.0			35.0	33.1													24.6	24.6	3	19	24.6	24.6
			18	29.0			35.0	33.1													28.7	28.7	3	20	28.7	28.7
			18	29.0			35.0	33.1													31.8	31.8	3	21	31.8	31.8
			18	29.0			35.0	33.1													35.0	35.0	3	22	35.0	35.0
			18	29.0			35.0	33.1													38.9	38.9	3	23	38.9	38.9
			18	29.0			35.0	33.1													42.0	42.0	3	24	42.0	42.0
			18	29.0			35.0	33.1													45.1	45.1	3	25	45.1	45.1
			18	29.0			35.0	33.1													48.2	48.2	3	26	48.2	48.2
			18	29.0			35.0	33.1													51.3	51.3	3	27	51.3	51.3
			18	29.0			35.0	33.1													54.4	54.4	3	28	54.4	54.4
			18	29.0			35.0	33.1													57.5	57.5	3	29	57.5	57.5
			18	29.0			35.0	33.1													60.6	60.6	3	30	60.6	60.6
			18	29.0			35.0	33.1													63.7	63.7	3	31	63.7	63.7
			18	29.0			35.0	33.1													66.8	66.8	3	32	66.8	66.8
			18	29.0			35.0	33.1													70.0	70.0	3	33	70.0	70.0
			18	29.0			35.0	33.1													73.1	73.1	3	34	73.1	73.1
			18	29.0			35.0	33.1													76.2	76.2	3	35	76.2	76.2
			18	29.0			35.0	33.1													79.3	79.3	3	36	79.3	79.3
			18	29.0			35.0	33.1													82.4	82.4	3	37	82.4	82.4
			18	29.0			35.0	33.1													85.5	85.5	3	38	85.5	85.5
			18	29.0			35.0	33.1													88.6	88.6	3	39	88.6	88.6
			18	29.0			35.0	33.1													91.7	91.7	3	40	91.7	91.7
			18	29.0			35.0	33.1													94.8	94.8	3	41	94.8	94.8
			18	29.0			35.0	33.1													97.9	97.9	3	42	97.9	97.9
			18	29.0			35.0	33.1													101.0	101.0	3	43	101.0	101.0
			18	29.0			35.0	33.1													104.1	104.1	3	44	104.1	104.1
			18	29.0			35.0	33.1													107.2	107.2	3	45	107.2	107.2
			18	29.0			35.0	33.1													110.3	110.3	3	46	110.3	110.3
			18	29.0			35.0	33.1													113.4	113.4	3	47	113.4	113.4
			18	29.0			35.0	33.1													116.5	116.5	3	48	116.5	116.5
			18	29.0			35.0	33.1													119.6	119.6	3	49	119.6	119.6
			18	29.0			35.0	33.1													122.7	122.7	3	50	122.7	122.7
			18	29.0			35.0	33.1													125.8	125.8	3	51	125.8	125.8
			18	29.0			35.0	33.1													128.9	128.9	3	52	128.9	128.9
			18	29.0			35.0	33.1													132.0	132.0	3	53	132.0	132.0
			18	29.0			35.0	33.1													135.1	135.1	3	54	135.1	135.1
			18	29.0			35.0	33.1													138.2	138.2	3	55	138.2	138.2
			18	29.0			35.0	33.1													141.3	141.3	3	56	141.3	141.3
			18	29.0			35.0	33.1													144.4	144.4	3	57	144.4	144.4
			18	29.0			35.0	33.1													147.5	147.5	3	58	147.5	147.5
			18	29.0			35.0	33.1													150.6	150.6	3	59	150.6	150.6
			18	29.0			35.0	33.1													153.7	153.7	3	60	153.7	153.7
			18	29.0			35.0	33.1													156.8	156.8	3	61	156.8	156.8
			18	29.0			35.0	33.1													160.0	160.0	3	62	160.0	160.0
			18	29.0			35.0	33.1													163.1	163.1	3	63	163.1	163.1
			18	29.0			35.0	33.1													166.2	166.2	3	64	166.2	166.2
			18	29.0			35.0	33.1													169.3	169.3	3	65	169.3	169.3
			18	29.0			35.0	33.1													172.4	172.4	3	66	172.4	172.4
			18	29.0			35.0	33.1													175.5	175.5	3	67	175.5	175.5
			18	29.0			35.0	33.1													178.6	178.6	3	68	178.6	178.6
			18	29.0			35.0	33.1													181.7	181.7	3	69	181.7	181.7
			18	29.0			35.0	33.1													184.8	184.8	3	70	184.8	184.8
			18	29.0			35.0	33.1													187.9	187.9	3	71	187.9	187.9
			18	29.0			35.0	33.1													191.0	191.0	3	72	191.0	191.0
			18	29.0			35.0	33.1													194.1	194.1	3	73	194.1	194.1
			18	29.0</																						

Tableau 1 (suite)

h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c					
16	3	9	14.1	18.6	6	4	12	15.0	12.4	7	4	7	12.2	12.2	10	4	13	12.3	7.7	1	5	7	18.9	19.7	10	5	8	2.6	5.4	5	5	12	29.6	32.6
10	12	5	12.5	12.2	12	14	12	12.6	11.2	8	9	8	12.2	28.4	10	4	13	12.3	7.7	8	9	8	18.9	19.7	5	5	12	29.6	32.6					
11	13	11	15.0	16.0	7	4	10	10.9	16.2	9	9	10	12.2	28.4	11	5	7	18.9	19.7	6	5	13	24.8	29.1	6	5	12	29.6	32.6					
12	11	4	14.4	14.4	10	10	10	10.9	16.2	10	10	10	12.2	28.4	12	5	0	24.8	29.1	7	5	14	12.0	10.7										
13	15	0	13.8	14.6	11	11	11	11.0	16.2	11	11	11	12.2	28.4	13	5	1	13.5	16.8	8	5	15	2.6	2.7										
14	16	1	13.9	14.6	12	12	12	11.0	16.2	12	12	12	12.2	28.4	14	5	2	13.5	16.8	9	5	16	24.7	24.7										
15	17	2	13.9	15.0	13	13	13	10.7	10.8	13	13	13	12.2	28.4	15	5	3	8.9	7.6	10	5	17	2.6	7.8										
16	18	3	9.2	15.0	14	14	14	8.6	7.9	14	14	14	12.2	28.4	16	5	4	29.0	30.1	11	5	18	6.1	8.0										
					15	15	15	14.4	10.8	15	15	15	12.2	28.4	17	5	5	6.5	21.6	12	5	19	2.6	12.3										
					16	16	16	19.2	14.7	16	16	16	12.2	28.4	18	5	6	13.1	12.8															
					17	17	17	2.3	2.7	17	17	17	12.2	28.4	19	5	7	6.5	12.8															
					18	18	18	9.7	5.0	18	18	18	12.2	28.4																				
					19	19	19	26.4	26.0	19	19	19	12.2	28.4																				
					20	20	20	10.7	7.5	20	20	20	12.2	28.4																				
					21	21	21	11.3	8.7	21	21	21	12.2	28.4																				
					22	22	22	19.2	14.7	22	22	22	12.2	28.4																				
					23	23	23	61.9	63.1	23	23	23	12.2	28.4																				
					24	24	24	19.2	14.7	24	24	24	12.2	28.4																				
					25	25	25	2.3	2.7	25	25	25	12.2	28.4																				
					26	26	26	9.7	5.0	26	26	26	12.2	28.4																				
					27	27	27	26.4	26.0	27	27	27	12.2	28.4																				
					28	28	28	10.7	7.5	28	28	28	12.2	28.4																				
					29	29	29	11.3	8.7	29	29	29	12.2	28.4																				
					30	30	30	19.2	14.7	30	30	30	12.2	28.4																				
					31	31	31	21.1	19.1	31	31	31	12.2	28.4																				
					32	32	32	2.3	2.7	32	32	32	12.2	28.4																				
					33	33	33	9.7	5.0	33	33	33	12.2	28.4																				
					34	34	34	26.4	26.0	34	34	34	12.2	28.4																				
					35	35	35	10.7	7.5	35	35	35	12.2	28.4																				
					36	36	36	11.3	8.7	36	36	36	12.2	28.4																				
					37	37	37	19.2	14.7	37	37	37	12.2	28.4																				
					38	38	38	21.1	19.1	38	38	38	12.2	28.4																				
					39	39	39	2.3	2.7	39	39	39	12.2	28.4																				
					40	40	40	9.7	5.0	40	40	40	12.2	28.4																				
					41	41	41	26.4	26.0	41	41	41	12.2	28.4																				
					42	42	42	10.7	7.5	42	42	42	12.2	28.4																				
					43	43	43	11.3	8.7	43	43	43	12.2	28.4																				
					44	44	44	19.2	14.7	44	44	44	12.2	28.4																				
					45	45	45	21.1	19.1	45	45	45	12.2	28.4																				
					46	46	46	2.3	2.7	46	46	46	12.2	28.4																				
					47	47	47	9.7	5.0	47	47	47	12.2	28.4																				
					48	48	48	26.4	26.0	48	48	48	12.2	28.4																				
					49	49	49	10.7	7.5	49	49	49	12.2	28.4																				
					50	50	50	11.3	8.7	50	50	50	12.2	28.4																				
					51	51	51	19.2	14.7	51	51	51	12.2	28.4																				
					52	52	52	21.1	19.1	52	52	52	12.2	28.4																				
					53	53	53	2.3	2.7	53	53	53	12.2	28.4																				
					54	54	54	9.7	5.0	54	54	54	12.2	28.4																				
					55	55	55	26.4	26.0	55	55	55	12.2	28.4																				
					56	56	56	10.7	7.5	56	56	56	12.2	28.4																				
					57	57	57	11.3	8.7	57	57	57	12.2	28.4																				
					58	58	58	19.2	14.7	58	58	58	12.2	28.4																				
					59	59	59	21.1	19.1	59	59	59	12.2	28.4																				
					60	60	60	2.3	2.7	60	60	60	12.2	28.4																				
					61	61	61	9.7	5.0	61	61	61	12.2	28.4																				
					62	62	62	26.4	26.0	62	62	62	12.2	28.4																				
					63	63	63	10.7	7.5	63	63	63	12.2	28.4																				
					64	64	64	11.3	8.7	64	64	64	12.2	28.4																				
					65	65	65	19.2	14.7	65	65	65	12.2	28.4																				
					66	66	66	21.1	19.1	66	66	66	12.2	28.4																				
					67	67	67	2.3	2.7	67	67	67	12.2	28.4																				
					68	68	68	9.7	5.0	68	68	68	12.2	28.4																				
					69	69	69	26.4	26.0	69	69	69	12.2	28.4																				
					70	70	70	10.7	7.5	70	70	70	12.2	28.4																				
					71	71	71	11.3	8.7	71	71	71	12.2	28.4																				
					72	72	72	19.2	14.7	72	72	72	12.2	28.4																				
					73	73	73	21.1	19.1	73	73	73	12.2	28.4																				
					74	74	74	2.3	2.7	74	74	74	12.2	28.4																				
					75	75	75	9.7	5.0	75	75	75	12.2	28.4																				
					76	76	76	26.4	26.0	76	76	76	12.2	28.4																				
					77	77	77	10.7	7.5	77	77	77	12.2	28.4																				
					78	78	78	11.3	8.7	78	78	78	12.2	28.4																				
					79	79	79	19.2	14.7	79	79	79	12.2	28.4																				
					80	80	80	21.1	19.1	80	80	80	12.2	28.4																				
					81	81	81	2.3	2.7	81	81	81	12.2	28.4																				
					82	82	82	9.7	5.0	82	82	82	12.2	28.4																				
					83	83	83	26.4	26.0	83	83	83	12.2	28.4																				
					84	84	84	10.7	7.5	84	84	84	12.2	28.4																				
					85	85	85	11.3	8.7	85	85	85	12.2	28.4																				
					86	86	86	19.2	14.7	86	86	86	12.2	28.4																				
					87	87	87	21.1	19.1	87	87	87	12.2	28.4																				
					88	88	88	2.3	2.7	88	88	88	12.2	28.4																				
					89	89	89	9.7	5.0	89	89	89	12.2	28.4																				
					90	90	90	26.4	26.0	90	90	90	12.2	28.4																				
					91	91	91	10.7	7.5	91	91	91	12.2	28.4																				
					92	92	92	11.3	8.7	92	92	92	12.2	28.4																				
					93	93	93	19.2	14.7	93	93	93	12.2	28.4																				

Tableau 1 (suite)

Table with multiple columns containing numerical data, organized into groups by row and column indices (h, k, l, F0, Fc).

Tableau I (suite)

h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	
12	8	1	2.1	1.1	5	8	12	2.1	2.3	6	9	4	15.2	16.3	5	9	7	10.2	8.9	
		2	8.8	11.5			13	12.4	13.4			5	5	5	2.2	3.1		20.1	13.6	
		3	26.5	37.6			14	14.5	10.6			6	6	6	19.6	20.4		11.8	13.1	
		4	15.5	21.4			15	9.1	11.8			7	7	7	9.7	11.2		20.4	14.4	
		5	36.4	37.2			16	28.3	29.1			8	8	8	14.9	17.5		11.1	2.2	
		6	10.6	9.7			17	10.3	16.3			9	9	9	11.4	7.4		10.3	15.3	
		7	19.4	18.5			18	2.1	6.3			10	10	10	10.9	9.4		16.2	16.8	
		8	47.8	19.3			19	2.1	1.6			11	11	11	2.2	1.5		2.2	4.1	
		9	10.3	30.0			20	2.1	7.0			12	12	12	14.6	12.7		15.9	15.4	
		10	43.0	37.7			21	28.3	26.2			13	13	13	2.2	1.1		6.7	8.2	
		11	12.1	0.5			22	6.4	7.7			14	14	14	15.1	23.2		2.2	0.5	
		12	23.5	22.3			23	15.4	13.3			15	15	15	7	12.3	16.3		22.3	10.6
		13	5.4	4.9			24	2.1	3.3			16	16	16	2.2	2.2		19.7	17.4	
		14	15.6	14.3			25	14.9	10.2			17	17	17	5.8	6.5		10.3	12.5	
		15	2.1	7.3			26	4.8	8.6			18	18	18	27.6	25.9		2.2	0.9	
							27	11.9	5.7			19	19	19	15.5	12.9		6.7	8.2	
							28					20	20	20	12.7	9.0		2.2	2.3	
							29					21	21	21						
							30					22	22	22						
							31					23	23	23						
							32					24	24	24						
							33					25	25	25						
							34					26	26	26						
							35					27	27	27						
							36					28	28	28						
							37					29	29	29						
							38					30	30	30						
							39					31	31	31						
							40					32	32	32						
							41					33	33	33						
							42					34	34	34						
							43					35	35	35						
							44					36	36	36						
							45					37	37	37						
							46					38	38	38						
							47					39	39	39						
							48					40	40	40						
							49					41	41	41						
							50					42	42	42						
							51					43	43	43						
							52					44	44	44						
							53					45	45	45						
							54					46	46	46						
							55					47	47	47						
							56					48	48	48						
							57					49	49	49						
							58					50	50	50						
							59					51	51	51						
							60					52	52	52						
							61					53	53	53						
							62					54	54	54						
							63					55	55	55						
							64					56	56	56						
							65					57	57	57						
							66					58	58	58						
							67					59	59	59						
							68					60	60	60						
							69					61	61	61						
							70					62	62	62						
							71					63	63	63						
							72					64	64	64						
							73					65	65	65						
							74					66	66	66						
							75					67	67	67						
							76					68	68	68						
							77					69	69	69						
							78					70	70	70						
							79					71	71	71						
							80					72	72	72						
							81					73	73	73						
							82					74	74	74						
							83					75	75	75						
							84					76	76	76						
							85					77	77	77						
							86					78	78	78						
							87					79	79	79						
							88					80	80	80						
							89					81	81	81						
							90					82	82	82						
							91					83	83	83						
							92					84	84	84						
							93					85	85	85						
							94					86	86	86						
							95					87	87	87						
							96					88	88	88						
							97					89	89	89						
							98					90	90	90						
							99					91	91	91						
							100					92	92	92						

N.B. La valeur des facteurs observés précédés du signe ' est arbitraire

Busing & Levy, 1959). Aux 3300 observations indépendantes, nous avons ajouté environ 800 valeurs arbitraires pour compléter les données jusqu'à $\sin \theta = 0,900$. Elles ont été choisies égales à la moitié de la plus petite valeur observée dans chaque strate.

Nous avons d'abord effectué 5 cycles en libérant successivement les coordonnées atomiques puis les facteurs d'agitation thermique. Le coefficient de reliabilité R passa de 0,31 à 0,15. Dans l'ensemble les distances interatomiques, quoique satisfaisantes, paraissaient trop inégales dans le noyau phényle et les facteurs d'agitation thermique trop grands pour certains atomes. Nous avons alors recommencé une nouvelle série de cycles en ne faisant varier au début que les coordonnées et après avoir abaissé tous les facteurs d'agitation de tous les atomes. R a atteint 0,13 et le noyau phényle est devenu plus régulier. Il semble donc qu'il soit souhaitable de faire l'affinement assez longtemps sur les coordonnées atomiques seulement et de ne faire varier les facteurs d'agitation thermique qu'assez tardivement. La liste des facteurs de structure est donnée dans le Tableau 1.

Les résultats du dernier cycle figurent dans le Tableau 2.

Précision des résultats

A partir des écarts-types précédents, l'erreur radiale $\sigma(r)$ représente l'erreur statistique moyenne sur la position d'un atome

$$\sigma(r) = \sqrt{\sigma(x)^2 + \sigma(y)^2 + \sigma(z)^2};$$

les valeurs de $\sigma(r)$ pour les positions des différentes espèces atomiques sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3. Erreurs radiales

σ_{As}	0,002 Å
σ_S	0,006
σ_N	0,018
$\sigma_{C(\text{chaînes})}$	0,030
$\sigma_{C(\text{phényle})}$	0,026

Le Tableau 4 donne les erreurs en Å sur les différents types de liaisons s en admettant qu'entre 2 atomes 1 et 2 :

$$\sigma_s^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2.$$

Tableau 4. Erreurs sur les liaisons

σ_{As-S}	0,006 Å
σ_{S-C}	0,02
σ_{N-C}	0,03
σ_{C-C}	0,04
σ_{C-As}	0,03

La précision sur les angles de valence se calcule par la formule de Cruickshank & Robertson (1953):

$$\sigma\psi^2 = \frac{\sigma_2^2}{s_{12}^2} + \frac{\sigma_3^2}{s_{13}^2} + \sigma_1^2 \left(\frac{1}{s_{12}^2} + \frac{1}{s_{13}^2} - \frac{2}{s_{12}s_{13}} \cos \psi \right)$$

si ψ est l'angle considéré relatif aux 3 atomes 1, 2, 3 et s_{12} , s_{13} les côtés de l'angle ψ .

Tableau 5. Erreurs sur les angles

$\sigma_{\widehat{SAsS}}$	0,2°
$\sigma_{\widehat{S}}$	0,7
$\sigma_{\widehat{SCS}}$	1,1

Tableau 2. Coordonnées atomiques

	x	$10^4 \cdot \sigma(x)$	y	$10^4 \cdot \sigma(y)$	z	$10^4 \cdot \sigma(z)$	B
As	0,2841	0,8	0,4725	1,4	0,4570	0,7	3,4 Å ²
S(1)	0,2015	2,1	0,5450	3,6	0,2726	1,9	3,7
S(2)	0,4719	1,9	0,4482	3,4	0,5925	1,7	3,2
S(3)	0,1163	2,2	0,4299	3,9	0,3936	2,0	4,2
S(4)	0,2737	2,0	0,3706	3,5	0,5802	1,8	3,5
N(1)	0,0247	7,1	0,4278	12	0,2214	6,4	4,3
N(2)	0,4349	6,1	0,2926	10	0,7115	5,5	3,3
C(1)	0,1080	7,7	0,4689	13	0,2861	6,8	3,5
C(2)	0,4012	6,9	0,3636	12	0,6359	6,2	2,9
C(3)	0,0099	9,5	0,4534	16	0,1297	8,6	5,0
C(4)	0,3703	8,4	0,2172	14	0,7473	7,5	4,0
C(5)	0,0457	11	0,3260	19	0,0912	10	6,4
C(6)	0,3530	11	0,3077	18	0,8172	9,8	6,0
C(7)	-0,0571	10	0,3539	17	0,2349	9,1	5,5
C(8)	0,5416	8,5	0,2875	14	0,7617	7,6	4,2
C(9)	-0,1300	13	0,4599	21	0,2440	12	7,7
C(10)	0,5862	9,9	0,1634	17	0,7305	8,9	5,3
C(11)	0,2797	7,6	0,6703	13	0,4889	7,0	3,5
C(12)	0,2204	9,1	0,7201	16	0,5325	8,1	4,6
C(13)	0,2268	10	0,8645	17	0,5517	9,0	5,3
C(14)	0,2866	11	0,9529	18	0,5311	9,9	6,1
C(15)	0,3461	11	0,9021	19	0,4889	10	6,3
C(16)	0,3404	9,8	0,7593	17	0,4686	8,7	5,1

Table 5 (suite)

$\sigma_{\widehat{SCN}}$	1,5
$\sigma_{\widehat{N}}$	1,8
$\sigma_{\widehat{C}(\text{chaines})}$	2,0
$\sigma_{\widehat{C}(\text{phényle})}$	2,4

Description de la structure

Les Figs. 3 et 4 représentent respectivement la projection de la densité électronique effectuée parallèlement à l'axe **b** et le contenu de la maille correspondant. Bien que les résultats soient définitifs, nous remarquons sur la Fig. 3 le faible contraste entre les atomes légers et le fond dû à un fort pourcentage des atomes lourds.

Tableau 6. Distances interatomiques

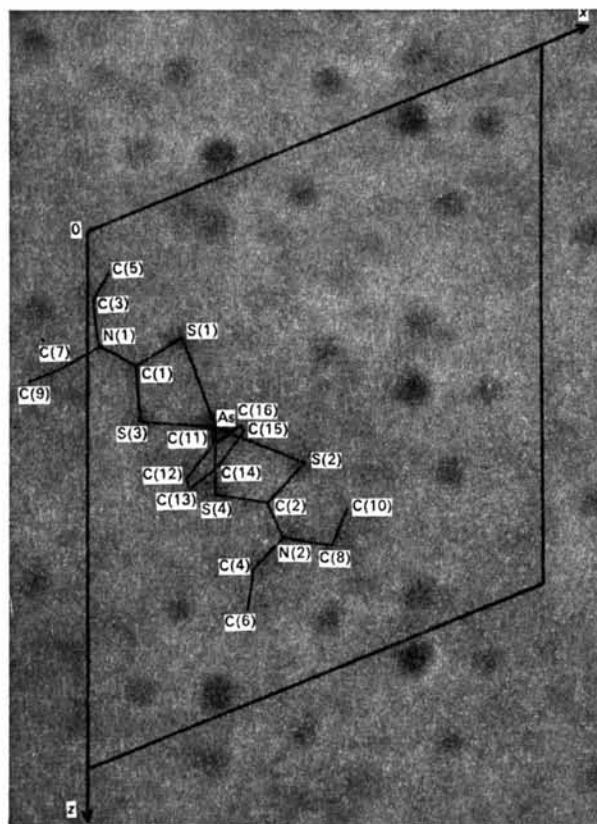
As-S(1)	2,911 Å	As-S(2)	2,835 Å
As-S(3)	2,330	As-S(4)	2,322
S(1)-C(1)	1,652	S(2)-C(2)	1,687
S(3)-C(1)	1,781	S(4)-C(2)	1,756
C(1)-N(1)	1,35	C(2)-N(2)	1,34
N(1)-C(3)	1,47	N(2)-C(8)	1,48
N(1)-C(7)	1,49	N(2)-C(4)	1,49
C(3)-C(5)	1,55	C(8)-C(10)	1,53
C(7)-C(9)	1,53	C(4)-C(6)	1,54
C(11)-C(12)	1,42	C(14)-C(15)	1,41
C(12)-C(13)	1,40	C(15)-C(16)	1,39
C(13)-C(14)	1,36	C(16)-C(17)	1,37
As-C(11)	1,955		

Tableau 7. Angles

S(1)AsS(2)	137,8°	S(3)AsS(4)	84,6°
S(1)AsS(3)	67,8	S(2)AsS(4)	69,1
S(2)AsS(3)	153,4	S(1)AsS(4)	152,0
S(1)AsC(11)	90,9	S(2)AsC(11)	89,3
S(3)AsC(11)	98,5	S(4)AsC(11)	97,9
AsS(1)C(1)	78	AsS(2)C(2)	78
AsS(3)C(1)	94	AsS(4)C(2)	93
S(1)C(1)S(3)	119	S(2)C(2)S(4)	118
S(1)C(1)N(1)	125	S(2)C(2)N(2)	125
S(3)C(1)N(1)	115	S(4)C(2)N(2)	117
C(1)N(1)C(3)	120	C(2)N(2)C(8)	118
C(1)N(1)C(7)	124	C(2)N(2)C(4)	123
C(3)N(1)C(7)	115	C(4)N(2)C(8)	118
N(1)C(3)C(5)	111	N(2)C(8)C(10)	110
N(1)C(7)C(9)	111	N(2)C(4)C(6)	111
AsC(11)C(12)	123	AsC(11)C(16)	116
C(16)C(11)C(12)	121	C(13)C(14)C(15)	121
C(11)C(12)C(13)	116	C(14)C(15)C(16)	118
C(12)C(13)C(14)	123	C(15)C(16)C(11)	122

Tableau 8. Equations des plans moyens $ux + vy + wz + h = 0$ par rapport aux axes cristallographiques

Plans	Atomes définissant les plans	u	v	w	h
P	S(1), S(2), S(3), S(4)	0,1356	-0,9284	-0,2984	+5,637
φ	C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16)	0,7914	-0,1808	+0,9637	+5,967
P(1)	S(1), S(3), C(1), N(1), C(3), C(7)	0,4403	-0,8895	-0,0391	+4,202
P(2)	S(2), S(4), C(2), N(2), C(4), C(8)	0,0480	-0,8338	-0,5318	+7,194
P(1')	As, S(1), S(3), C(1), N(1), C(3), C(7)	0,3706	-0,9010	-0,1236	+4,500
P(2')	As, S(2), S(4), C(2), N(2), C(4), C(8)	0,0789	-0,8508	-0,4903	+6,798
Q	plan bissect. de P(1) et P(2)	0,7833	-0,1112	+0,3800	-5,974
Q'	plan bissect. de P(1') et P(2')	0,7807	-0,1343	+0,3796	-6,149

Fig. 3. Projection de la densité électronique suivant **b** après le dernier affinement.

La Fig. 5 représente le contenu de la maille projeté suivant l'axe **c**. Les Figs. 4 et 5 sont disposées de façon à permettre une vue dans l'espace.

Les Tableaux 6 et 7 et les Figs. 6 et 7 résument les distances interatomiques en Å et les angles de valence en degrés. La Fig. 8 rappelle les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotrope en Å².

Un modèle de la molécule dans l'espace et les considérations sur les distances interatomiques et les angles de valence montrent que la molécule possède un plan de symétrie approché contenant le noyau phényle, propriété prévue comme conséquence de la présence des électrons π du cycle benzénique.

Les équations des divers plans moyens possibles calculées par la méthode des moindres carrés (Whittaker

& Robinson, 1944), de la forme $ux + vy + wz + h = 0$ par rapport aux axes cristallographiques sont indiquées dans le Tableau 8 et les écarts des atomes à ces plans dans le Tableau 9.

Les longueurs de liaisons arsenic-soufre sont de deux types: deux liaisons courtes égales dans les limites des erreurs (moyenne 2,33 Å) et deux liaisons longues (2,835 Å et 2,911 Å) assez nettement différentes. La valeur 2,33 est légèrement supérieure à la valeur 2,25,

somme des rayons covalents de l'arsenic et du soufre (Pauling, 1960).

L'atome d'arsenic partage une cinquième liaison de 1,955 Å avec le noyau phényle, valeur conforme à la somme des rayons covalents de l'arsenic et du carbone. Le plan φ du noyau phényle n'est pas exactement perpendiculaire au plan P formé par les quatre atomes de soufre ($\varphi, P = 91^\circ 37'$), ni exactement confondu avec

Fig. 4.

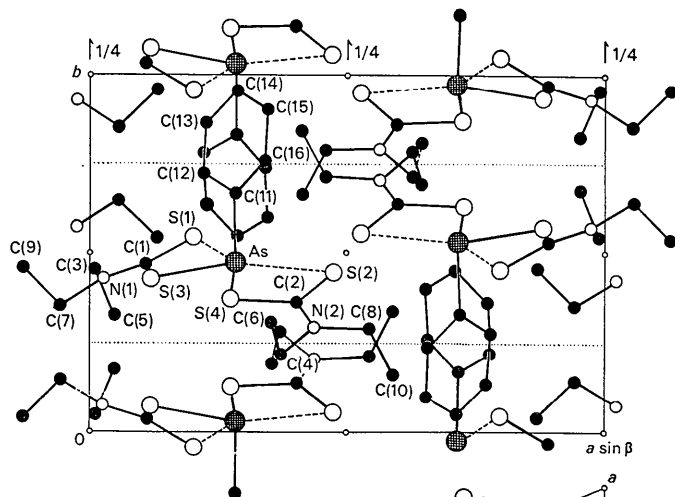
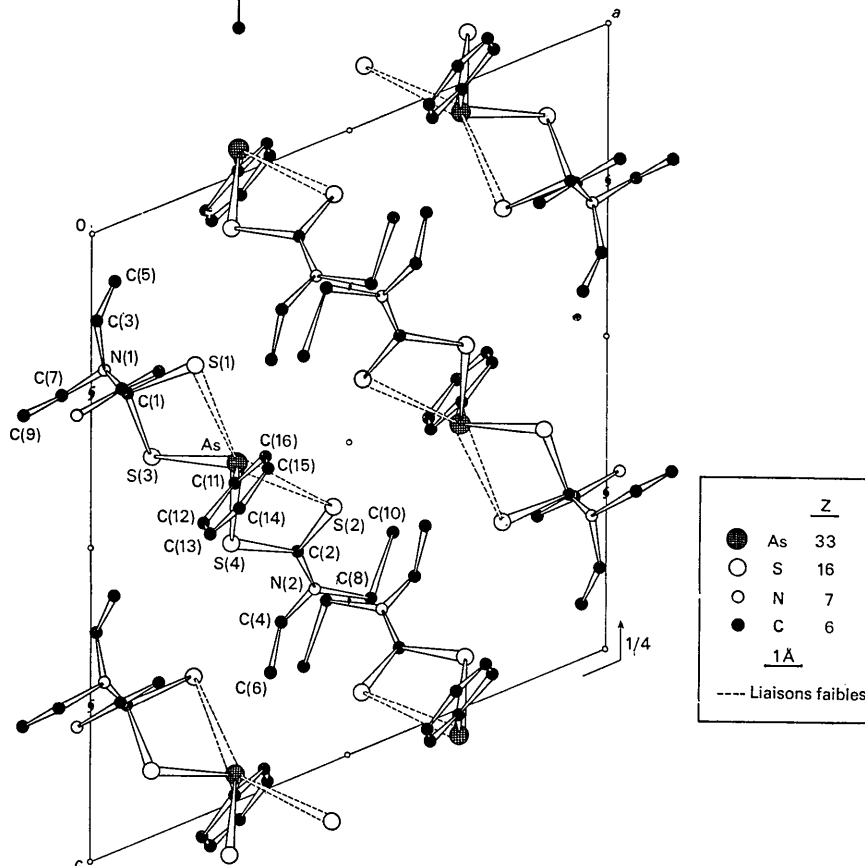


Fig. 5.



Figs. 4 et 5. - Projections de la structure respectivement suivant c et b.

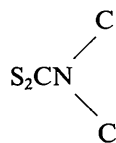
Tableau 9. *Ecart des atomes aux plans moyens* (10^{-3} Å)

Atomes	Plans		P(1) (550)	P(2) (344)	P(1') 202	P(2') 160
	P (-128)	φ (-4)				
As						
S(1)	2		22		-112	
S(3)	-7		-3		-192	
C(1)			-14		-101	
N(1)			-5		21	
C(3)			-2		116	
C(7)			20		85	
S(2)	-8			1		-71
S(4)	11			-15		-126
C(2)				7		-46
N(2)				3		7
C(4)				28		48
C(8)				-16		35
C(11)		-20				
C(12)		2				
C(13)		6				
C(14)		1				
C(15)		-4				
C(16)		-18				

Les nombres entre parenthèses correspondent aux atomes qui n'ont pas contribué aux calculs des équations des plans.

le plan bissecteur Q des plans $P(1)$ et $P(2)$, ($\widehat{\varphi, Q} = 4^{\circ}20'$).

Les plans $P(1)$ et $P(2)$ formés par les groupements



font un angle de 150° . Leur intersection ne

pas par l'atome d'arsenic (voir Tableau 9). Les atomes de carbone des fins de chaîne éthyle s'écartent très nettement de ces plans.

Les liaisons S(3)C(1) et S(4)C(2) ont un caractère de simple liaison tandis que les liaisons S(1)C(1) et S(2)C(2) ont un caractère marqué de double liaison. Les valeurs des angles en S(3) et S(4) voisines de 90° sont conformes aux valeurs normales des angles de valence du soufre.

Les liaisons carbone-azote de 1,34 Å et 1,35 Å présentent un caractère marqué de double liaison.

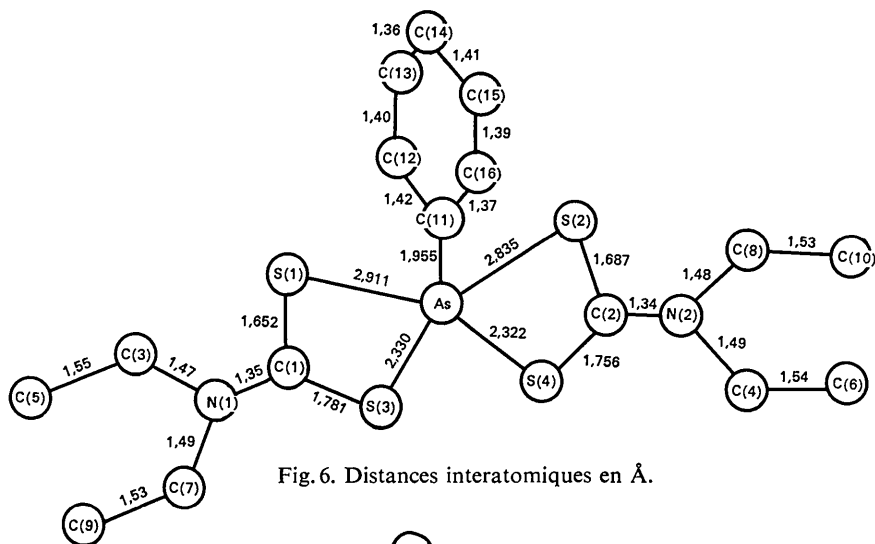


Fig. 6. Distances interatomiques en Å.

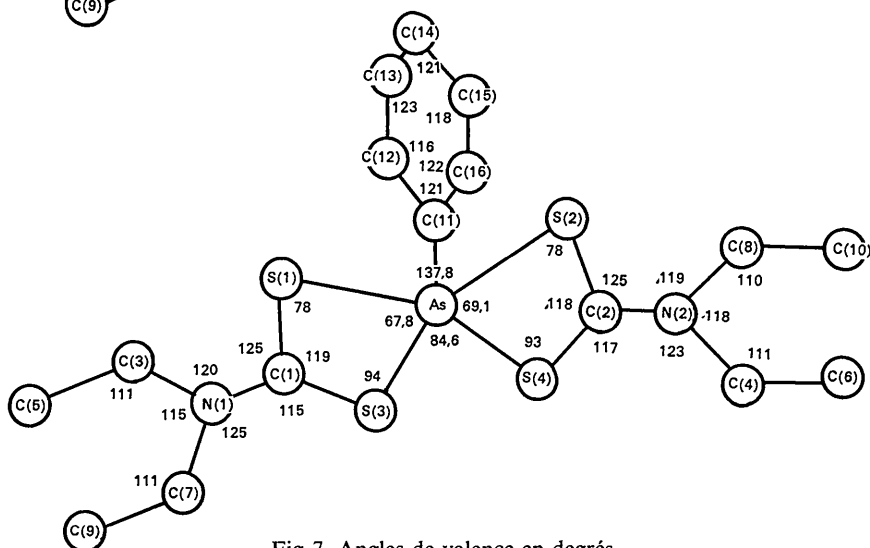
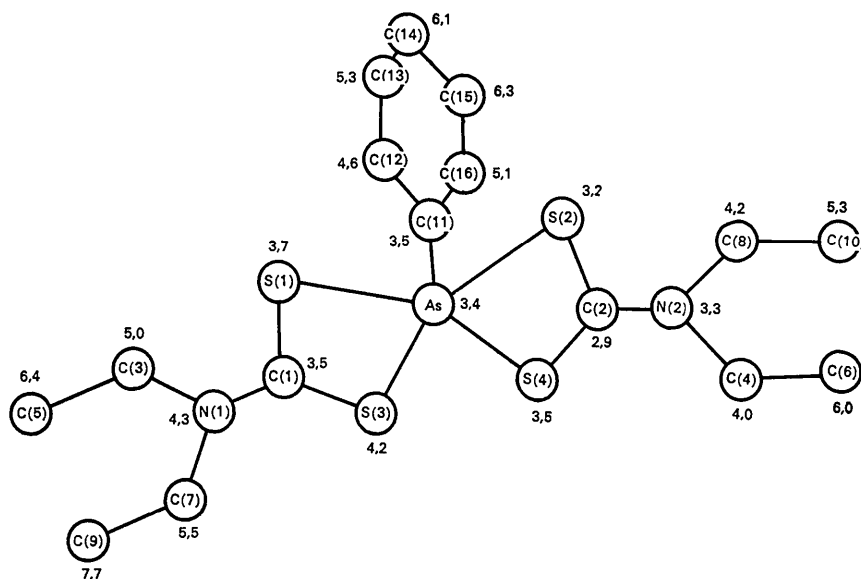


Fig. 7. Angles de valence en degrés.

Fig. 8. Facteurs d'agitation thermique en Å².

Discussion

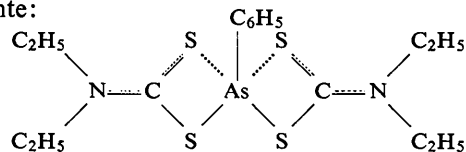
La coordinence de l'atome d'arsenic peut être discutée. D'après la théorie de Pauling sur les liaisons fractionnaires, on peut attribuer le coefficient 0,12 aux liaisons longues par rapport aux liaisons courtes dont le coefficient serait 1. Les liaisons longues, très faibles, pourraient être négligées et l'atome d'arsenic considéré comme tricoordiné par les deux atomes de soufre S(3) et S(4) et par le noyau phényle.

Ces liaisons de nature covalente seraient simplement dues à l'hybridation normale sp^3 de l'atome d'arsenic avec des angles voisins de 90° .

Ceci avait été prévu dans une étude physico-chimique par Malatesta (1939) sur les moments électriques de dialkyldithiocarbamates d'arsenic. Cet auteur avait trouvé que les dialkyldithiocarbamates de métaux trivalents possédaient des moments électriques de valeur attendue pour des structures de chélation par les atomes de soufre alors que les dialkyldithiocarbamates d'arsenic présentaient par contre des moments électriques beaucoup plus élevés, ce qui suggérait des différences fondamentales de structure. Il avait supposé que la structure des composés de l'arsenic était analogue à celles des trihalogénures d'arsenic, structures voisines d'une hybridation sp^3 .

D'après toutes les considérations précédentes, la formule du bisdiéthylthiocarbamate de phénylarsine

pourrait être représentée schématiquement de la façon suivante:



avec une répartition des doubles liaisons à peu près égale entre les atomes de soufre et de carbone d'une part et les atomes de carbone et d'azote d'autre part.

Références

- BALLY, R. (1963). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **257**, 425.
 BALLY, R. (1965). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **261**, 3617.
 BALLY, R. (1966). Thèse, Paris.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). ORNL, 59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CRUICKSHANK, D. W. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 ELLER, G. VON (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1000.
 MALATESTA, L. (1939). *Gazz. chim. ital.* **69**, 629.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd edition. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 THORN, G. D. & LUDWIG, R. A. (1962). *The Dithiocarbamates and Related Compounds*. Elsevier: Amsterdam and New York.
 WHITTAKER, E. T. & ROBINSON, G. (1944). *The Calculus of Observations*. London and Glasgow: Blackie and Son.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.