down (010). There are only two non-hydrogen intermolecular contact distances less than 3.5 Å : C(13)-O(3)at 3.36 Å and C(17)-O(3) at 3.28 Å.

References

- CHRISTENSEN, A. T. & STRØMME, K. O. (1969). Acta Cryst. B25, 657–664.
- CROMER, D. & WABER, J., (1965). Acta Cryst. 18, 104–109. (Scattering factors for non-hydrogen atoms.)
- FOLTING, K., JERSLEV, B. & LIPSCOMB, W. N. (1964). Acta Cryst. 17, 1263–1275.
- JERSLEV, B. (1967). Acta Cryst. 23, 645-649.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

- KARLE, J., HAUPTMAN, H. & CHRIST, C. L. (1958). Acta Cryst. 11, 757-761.
- ONO, H. K. (1969). Ph. D. Thesis, University of California Berkeley.
- SAKURI, T., SUNDARALINGAM, M. & JEFFREY, G. A. (1963). Acta Cryst. 16, 354–363.
- SCHEIBAUM, M. L. (1964). J. Org. Chem. 29, 2200-2203.
- SPENCE, G. G., TAYLOR, E. C. & BUCHARDT, O. (1970). Chem. Rev. 70, 231–265.
- STEWART, R., DAVIDSON, E. & SIMPSON, W., (1965). J. Chem. Phys. 42, 3175–3187.
- TAKWALE, M. G. & PANT, L. M. (1971). Acta Cryst. B27, 1152–1157.
- TULINSKY, A., WORTHINGTON, C. & PIGNATARO, E. (1964). Acta Cryst. 12, 623–626.

Acta Cryst. (1973). B29, 241

Structure Cristalline du Tetracuprichlorure de Triéthylammonium, [(C₂H₅)₃NH]₂CuCl₄

PAR J. LAMOTTE-BRASSEUR, L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B4000 Liège, Belgique

(Reçu le 20 juillet 1972, accepté le 9 octobre 1972)

The crystal structure of $[(C_2H_5)_3NH]_2CuCl_4$ has been determined by X-ray diffraction techniques. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a=12\cdot878$, $b=13\cdot079$, $c=12\cdot227$ Å, $\beta=97\cdot85^\circ$. There are four molecules in the unit cell. The intensities of 1883 reflexions were collected with a Hilger fourcircle diffractometer. The structure was solved by direct methods and refined to a final *R* value of 0.064 for the 1655 observed reflexions. The hydrogen atoms were not included in the calculation. The structure of the CuCl_4^- ion is that of a squashed tetrahedron, with Cl-Cu-Cl bond angles equal to 135 and 98°. There is a N-H···Cl hydrogen bond between the tetrachlorocuprate anion and the organic cation $(N \cdot \cdot Cl=3\cdot11 \text{ Å})$.

Introduction

L'ion CuCl⁻, existant dans un grand nombre de composés, peut présenter plusieurs configurations différentes, dont les deux plus fréquentes sont, d'une part, une véritable coordination 4 avec une structure quasitétraédrique, comme dans Cs_2CuCl_4 (Helmholz & Kruh, 1952) et d'autre part, un entourage plan-carré éventuellement complété par deux autres liaisons plus longues, l'ensemble formant un octaèdre allongé, comme dans (NH₄)₂CuCl₄ (Willett, 1964).

Dans la série des composés de formule générale $[(C_nH_{2n+1})_xNH_{4-x}]_2CuCl_4$, ces deux types de configuration de l'ion $CuCl_4^2$ sont représentés, le premier dans $[(CH_3)_4N]_2CuCl_4$ (Morosin & Lingafelter, 1961), le second dans $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$ (Willett, 1964) et $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ (Steadman & Willet 1970).t

Une première étude diffractométrique de la maille d'autres composés de ce groupe a déjà été publiée (Lamotte-Brasseur, 1972) et il nous a paru intéressant de voir comment évolue la coordination du Cu entre les deux cas extrêmes de la série.

Données expérimentales

La méthode générale de préparation des cristaux de cette série a été décrite par Remy & Laves (1933). Les

monocristaux ont été obtenus par évaporation d'un mélange stoechiométrique de $(C_2H_5)_3$ NHCl et CuCl₂. 2H₂O en solution dans l'eau.

Les données cristallographiques sont reprises dans le Tableau 1. Les intensités de 1833 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractométre à quatre cercles Hilger-Watts; parmi celles-ci, 1655 ont été considérées comme observées [I > 2(I)]. Les principales caractéristiques des mesures sont reprises dans le Tableau 2.

Tableau 1. Données cristallographiques $[(C_2H_5)_3NH]_2CuCl_4$

Monoclinique	V = 2059,4 Å ³
$P2_1/c$	λ (Cu Ka) = 1,5418 Å
a = 12,878 (3) Å	$D_m = 1,33 \text{ g cm}^{-3}$
b = 13,079(3)	$D_x = 1,30 \text{ g cm}^{-3}$
c = 12,227 (3)	$F_{000} = 860$
Z=4	$\mu = 60.1 \text{ cm}^{-1}$
	Masse moléculaire: 409,5

Tableau 2. Caractéristiques des mesures

Rayonnement	Cu Kαλ	=1,5418 Å
Balayage $\omega/2\theta$	$\theta < 55^{\circ}$	70 pas
Temps de mesure du fond continu	14 sec	
Temps de mesure d'un pas	1 sec	
Compteur à scintillation.		
Dimensions du cristal	$0,2 \times 0,2$	×0,2 mm

STRUCTURE CRISTALLINE DU [(C₂H₅)₃NH]₂CuCl₄

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés (×10)

Les réflexions marquées d'une astérisque (*) sont considérées comme inobservées.

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	L 69 FC 1 164 2020 1 164 2020 1 164 2020 1 164 2020 1 202 174 2 22 178 4 222 178 4 222 178 4 222 178 4 247 174 1 54 -144 -1 150 - 144 -1 150 -	L Pr) FC - 3 pr) pr) - 2 rot - 4 pr) - 2 rot - 7 rot -	L 50 57 - 370 7 - 370 7 - 370 7 - 101 - 407 - 7 765 - 407 - 7 765 7 - 101 - 407 - 7 765 7 - 1 767 41 - 6 07 41 - 7 605 - 410 - 7 765 7 - 101 - 407 - 101 -	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	L EN FF -1 100 107 1140 -7 10 107 1140 -7 101 107 1140 -7 101 107 1140 -7 105 1140 -7 10	L E7 E7 -1 92 91 -2 141 -146 -4 197 19 -1 127 -146 -5 122 114 194 24 -1 127 -146 -4 194 24 -1 127 -146 -3 122 114 -1 224 -146 -3 91 77 -1 374 194 -1 127 -146 -1 127 -146 -	L EN FY -4 924 244 -7 140 244 -7 140 244 -7 140 244 -7 140 45 -8 44 -7 140 45 -7 140 45	L En FC Hu 4, FE 2 1 437 - 497 1 434 - 49	L PR Pr -1 136 -141 -2 443 -141 -1 136 -141 -1 131 -141 -1 131 -141 -1 131 -141 -1 131 -141 -1 131 -141 -1 14 -141 -1 14 -144 -1 14 -1 14 -1 14 -1	L FF FF FF - 274 1 222 - 274 2 306 - 34 3 710 - 306 - 34 3 717 - 200 2 207 - 200 7 109 - 121 4 4 4 5 - 4 - 1 244 - 747 - 7 44 - 747 - 7 45 - 4 - 7 7 - 95 - 4 - 1 518 - 111 - 7 45 - 4 - 7 7 - 4 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7	L FO FC L FO FC
	- 0.0 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4	• •		4 117 144 44 2 10 1 -2 172 178 1 -3 10 7 1 -4 104 -3 10 -4 104 -3 10 -4 104 -3 10 -1 20 74 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -107 10 -1 104 -104 10 -1 104 <td>- 270 - 110 - 1 - 1010 - 100 - 1 -</td> <td>1 2113 -1144 2 2113 -1444 4 428 -1484 4 428 -1484 4 428 -1484 4 728 -1484 4 728 -1484 4 728 -1484 -1 2114 -1414 -1 21</td> <td>· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·</td> <td>He 4, 4, 40 1 -1 250 -270 -2 -270 -270 -1 250 -270 -1 250 -270 -1 250 -270 -1 250 -270 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 10 200 -200</td> <td></td> <td></td> <td>- 279 - 227 - 277 - 427 - 136 - 227 - 138 - 221 - 2375 - 267 - 277 - 66 - 2375 - 221 - 2375 - 225 - 2375 - 225 - 245 - 221 - 245 - 224 - 245 - 254 - 245 -</td>	- 270 - 110 - 1 - 1010 - 100 - 1 -	1 2113 -1144 2 2113 -1444 4 428 -1484 4 428 -1484 4 428 -1484 4 728 -1484 4 728 -1484 4 728 -1484 -1 2114 -1414 -1 21	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	He 4, 4, 40 1 -1 250 -270 -2 -270 -270 -1 250 -270 -1 250 -270 -1 250 -270 -1 250 -270 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 210 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 -1 200 -200 10 200 -200			- 279 - 227 - 277 - 427 - 136 - 227 - 138 - 221 - 2375 - 267 - 277 - 66 - 2375 - 221 - 2375 - 225 - 2375 - 225 - 245 - 221 - 245 - 224 - 245 - 254 - 245 -
6 191 376 7 194 271 8 194 4 177 9 194 177 9 194 197 1 194 198 1 194	1 17 110 1 100 100 100 1 100 100 100 1 100 100 100 4 100 100 100 4 100 100 100 6 100 100 100 10 101 101 101 10 101 100 100 10 101 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10 100 100 100 10		He 2, 5, 6, 4 -1 130 225 -1 430 -045 -1 4	1 (1) 2 (1) 4			(1217) (1217) (1217) (12 - 17) (12 - 17)	4 1200 117 4 2040 -108 7 77 78 8 200 -101 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -211 -1 100 -111 -1 100 -111 -1 100 -111 -1 101 -103 -1 101 -103 -1 101 -103 -1 101 -103 -1 101 -103 -1 101 -103 -1 101 -103	1 200 74 1 200 74 1 405 - 445 1 405 - 465 1 405 - 465	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- 100 - 100 - 100 - 100 - 1212 222 - 1212 222 - 1212 - 222 - 1212 - 222 - 1212 - 222 - 1212 - 100 - 1212 - 222 - 1212 - 100 - 1212 -
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		- 113 - 117 - 113 - 117 - 123 - 141 - 123 - 141		1 1 1 1 1 1 1 4 4 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1				0 0		1 00 -000 2 70 -200 7 755 154 Hz 7, K - 3 -1 520 576 -10 -1 520 576 -10 -1 200 377 -4 580 -40 -1 310 -10 -1 -1 -10 -1 -10 -10 -10 -10 -10 -10 -10 -10	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Tableau 3 (suite)

ι	F 1	FC	ι	FO	FC	ı,	۴n	FC.	ι	FI	**	ι	FC -	r	ι	FD	**	t	"	**		\$n		,		**	•	Fn	**	,	**	=	ι	Fn	•0
-						- •		•	4	21.8	215	- 1	40	15	-7	29+	•	2	142	-149	- 2	257	75A				- ^	310	- 115	4	117	118	1	60	•
			,	165	190	-9		n	-	107	-100	- 2	128 -1	7	- A - 1	147 3	54	1	41+	่า	-i	148	-150	0	669	-683	- 7	n•	'n	5	n •	n	,	116	115
0	779	-798	•	56	• •	-10	73	R 1		196	-195	- 1	151 1	25	· •	14*		2	257	-242	-4	97	68	?	241	261	- 8	315	341	^	104	-177	``	5?	-46
1	454	476	9	154	-121									· -		-1	.,	1	122	-161		121.	1.00			-//0		1.0	-1//		10. 84	4	***	10. K	
2	47			A. Y.			8. . .	• •	41	*,	-			. н			,		25	121	- 7	194	-179				4.	10. K							
÷	45	- 97				•	240	230	-1	42	-60	,	223 2	• •		-		5	51	- 77	- 9	34+	0	He	10, **	• •	•			-1	97		-1	51	- ?1
5	43	19	-5	780		1	120	-165	-?	205	194	4	. 19	P4	? .	· · · ·		7	57	- 56				- 1			÷.	104	- 100		764	- 241	-7	117	-314
<u>.</u>	112	-124	-6			~	108	-176	- '			•			; '	104			a						19.	1	÷			- 4	1.84	-177	-4	317	301
Á		78	- 6	91	- 54		130	1 2 2		120	-111				• •	209 -2			•		•	197	- 171	- *	54	-49	٦	273		- 5	150	122	- 5	50	14
ġ	112	-113	- 9	292	791	٩.	56	- 37	- ^	43	**	H.	9, K.	2	4 1	143 1	70	-1	3 37	-295	!		- 47	- 8	247	180	:	142	144		239	243	-^	94	-97
			-10			2	50	-54	-7	207	193	- 4			2.7	730 7	21	-2		7.	÷	94	72	-10	211	-74 *	2	70	-12		50	- 52	Hw	10. KI	
H-	· · ·	1	-11	44		'	/~•						eq -1	21	7	49 -		- 4	197	-157	4	43	- 13	He	10, 11		7	97	-111						
-1	579	-740	4.	A. K.		14 m	8, **		4.	я. к-	9	- 9	54 -	KĂ .	۰.	300	2	-5	233	774	•	774	n							н.	10. 8.	*	2	173	-107
- 2	57	-15							-			-12	201 -2	"					99	- 76				:	174	174	н.	10. 4	• •	~	4.14	•	1	140	-1
-1	213	233		231	- 221		140	-240		111	104		0. K.	, "			•		11.		~*		• •	2		56	-1	^ *	^	,	1 26	190		10	. 9
	170	` ```	-	147	195	- 1	176	154	;	44	-6.1			•	-1 1	121 -1	^4	-9	197	156	-1	750	n	i	119	117	- 7	105	121	,	121	1 16			
-+	5.	•	5	115	-106	-4	.1.4	0	•	45	-16	1	294 3	14	-? 1	180 1	*0					114	3.16				- 1	129	- 30 7	2	145	- 1 27	-1	271	76*
-7	54	- 55	2	112	-116		300	-290		414	2	:	122 1	14 1/		48	44	н.	9. K	• •	-1	49		- 2				100	- 115		1 26	115		160	-126
-8	41	-17		25.4		- 22	112	127		7	.,		169	1		59 4	4.1	0	1 28	-207	- 4	124	-112	ï	100	-108	- 4	75	65				- 4	211	-218
-10	127	-110				- 0	1 . 2	-145		A. K.	•		4.00	1	-4 1	140 1	28	1	279	-777	- 4	97	94				- 7	742	714	w.	10. **	•			
-11	249	-240	4.	4, KI	• •	-9	22*	-205				<u>^</u>	49	54		196 -1	194	2			- 7	127	135		10. 1	• •	- 2	76	1	- 1		•	4.		
					- 1 74				-1	10.4	- 141	á	100		- 1	103 1	.		125	-12	41	9. KI		-1	415	432					64	-63	n	404	384
				461	- 425				-5	130	127			· -	10	61 -	.78	5		- 84				- 2	122	-124	4.	10. K	• •	- 1	121	-112	,	240	-752
n	143	174	-6	593	451	0	105	-114	-4	273	100	+tm	9, K.	1				•		^	2	14.		- 3		- 44					26-			266	200
1	245	214	- 7	233	233	1	242	274		61	-44			۳ n	• •	9, F.	•		a		;	77	- 69		71	-68		168	192		317	- 263			-1.2
	199	100		774	- 20,7	- í	58	- 10	-7	168	145		74 -		n 1	105 -1						122	-136	-6	69	56	;	200	746	- 7	• 7	*7	N.	1.4	, r
é		- 74	-10	714	199	- 4	16.0	-				- 4	151 1	60	1	19.	^	-1	49	-53				- 7	144	-161	3	300	- 10 7	- 9	194	144			
7	76	- 48					51	24	H #	8, K.	10	- 7	248 -7		2 1	171 1	145	-?	195	140	H.	0, KI		- 9	174	-91	1	10.	-795		10. **	,		174	- 101
	17.	2	4.0	4, K	• •	- :	49	-66	•	241	26.7	- 2	170 1	85	2	194	6		205	-192	-1	70	49	-10	15.0	•	Å.	90	90				6	295	-114
•		.,	•	221	215		144		1			-11	14.	•	÷ 1	181 -1	87	- 5	125	-171	_;	84	77							~	140	- 1 24	#	155	140
4.	A. E.	,	1	287	263		R, X.	. ,	>	114	-137				<u>*</u>	95 -1	25	- 6	157	3 50	- ?	795	- 794		10, 11	• •	4*	10. K	• •	1	219	- 191			
			- 2	105	80			- 114	۲	774	215	н.	9, K.	,	'	10	**					154	157	~	146	- 35.2	-1	.,	64	i	1 14	124			
-;	165	170	2	86	-78	-;;	114	-111	4.	*. ו	10	1	240 -2	10 14		o, K.	•	-9		'n	-6	180	179	1	115	-111	- 2	740	711	4	1.4		2	120	•
- 1	7.	- 73		73	-64	- 3	140	157				,	194 1	A1										?	493	47?	- 3		-12				2	105	- 380
	181	-386	6	RR	-96		103	-105	-1	11.	2		171 1	**	:	- **		н.	۰. ۰	• •	4.	a, K.	• 10	-	238	-249		201	115	,		,		145	-150
	141	-146		110	67		104	- 161		111	126		57	41	-í, í	54 -		2	115	129	•	97	-94		78.0	1	-6	451	-477	1	244	217	4.	11. **	
	241	1 44		,		-7	9.8	119	-4	103	-100		145 -1	46	- 4 1	314 -1	113	1	1.30	144	1	100	87	•	214	227	- 7	114	112	- *	1.51	1.15			
- 8	342	-390	4.	A. K.		- 8	177	172	-5	342	- 34 3		2 30	<u>^</u>	-5			2						,	47	- 50		166	141	- ?	47	- 97	-1	44.	
-9	121	111				- 9	***	2					140 1	.,		10 -1				-2/1			• •		10. 8	. ,		1.24		-3		74	-1	142	150
-17	122	54	-1		6	N	A. K.			-, .,	•••	H a	9. K.	,	-8 1	152 1	AR		151	137	-1	119	-135				H a	17. K	• •	-6	73°	> ? *	-6	49	-19
			- 3	\$12	474				•	67	A1		-		-9	61	64	6	41	- 73	-?	205	14.	- 1	. 60	-44				- 7	74	- 44		781	- 784
He	9, 4,	۰.	-4	47	- 14	:	114	1 30	1	A6	-70	- 3	146 1	64 -	10	47 -	. 74		a. r.	. ,	- 2	203	179		305	278	Ŷ	221	- 777	413	10. 64		- 7		460
	147	-144	-5	100		;	401	-402	м.		11		199 -1	. н		9. ×.	5			- '				-4	124	112	;	420	n				-8		•
-	,,, . ,	115	-7	72	-47	í	64	41			••	- 4	774 -7	rn		-		- 1	81	74	4.0	10, 81	• •	- 4	0.0	<u>_</u> n	3	152	153	•	۲ 70	n	-9	284	- 350

Les cristaux étudiés, instables à l'air, s'altèrent au cours du temps; ainsi, après quatre jours, l'intensité des réflexions de référence était tombée de 25%.

Les valeurs des intensités des différents blocs de mesure ont été corrélées et remises à l'échelle puis corrigeés des facteurs de polarisation et de Lorentz.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par méthode directe, en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les valeurs des phases de départ étaient les suivantes: $50\overline{6}$ (0°), 570 (0°) et $61\overline{1}$ (0°) fixant l'origine, 060 (0°), $8,0,\overline{10}$ (0°), $10,0,\overline{8}$ (0°) et

10,0,0 (180°) vérifiant la relation \sum_1 avec une probabilité supérieure à 0,9 et les symboles attribués aux réflexions 133, 633 et 10,4,6. Le processus itératif a conduit à deux solutions, dont une a révélé l'ion CuCl₄, une chaîne complète (C₂H₅)₃NH ainsi que trois atomes de la seconde chaîne.

Quatre cycles d'affinement des paramètres de ces 15 atomes par le processus des moindres carrés ont conduit à une valeur du facteur $R = (\sum ||F_o| - |F_c||)/(\sum |F_o|)$ égale à 0,24. Une synthèse de Fourier différence a alors révélé l'emplacement des 4 derniers atomes. L'affinement a été poursuivi, en introduisant, dans les derniers cycles les facteurs de température anisotropes. La valeur finale de R est égale à 0,064. Le Tableau 3 montre

Tableau 4. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique (×10⁴) des atomes avec leurs déviations standards

Le facteur d'agitation thermique est égal à $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13})]$	$hl + B_{23}kl$)
--	-------------------

		-							
	x	у	Z	B_{11}	B_{22}	B ₃₃	B ₂₃	B ₁₃	B_{12}
Cu	7275 (1)	157 (1)	2902 (1)	55 (1)	67 (1)	101 (1)	2 (1)	51 (1)	4 (1)
Čl(1)	8461 (2)	-361(2)	1844 (2)	57 (2)	95 (2)	100 (2)	5 (3)	84 (3)	27 (2)
Cl(2)	5546 (2)	450 (2)	2682 (2)	38 (1)	101 (2)	119 (2)	14 (3)	44 (2)	16 (2)
Cl(3)	7333 (2)	-1203(2)	4032 (2)	94 (2)	78 (2)	195 (3)	119 (4)	191 (4)	74 (3)
Cl(4)	7774 (2)	1789 (2)	3167 (2)	95 (2)	57 (2)	120 (2)	20 (3)	53 (3)	41 (3)
C(1)	5493 (8)	1617 (9)	5410 (9)	84 (8)	114 (9)	134 (10)	81 (15)	52 (13)	37 (13)
C(2)	6476 (8)	1043 (8)	5918 (8)	93 (8)	106 (8)	97 (8)	64 (13)	28 (12)	43 (13)
C(3)	4741 (7)	2779 (8)	3870 (9)	62 (7)	88 (8)	149 (10)	1 (14)	31 (12)	40 (11)
C(4)	4036 (8)	3338 (10)	4582 (12)	73 (9)	129 (11)	236 (16)	91 (20)	78 (17)	80 (15)
C(5)	6403 (7)	3269 (8)	5109 (8)	78 (7)	100 (8)	97 (8)	21 (13)	12 (11)	4 (12)
C(6)	6678 (8)	4077 (8)	4294 (10)	104 (9)	80 (8)	177 (13)	29 (16)	10 (16)	1 (13)
C(7)	863 (13)	1888 (12)	2285 (11)	226 (18)	151 (14)	139 (13)	59 (22)	45 (24)	148 (26)
C(8)	1914 (16)	1262 (15)	2253 (22)	205 (20)	153 (17)	487 (41)	265 (44)	7 (47)	0 (30)
C(9)	-328(9)	3159 (13)	1623 (12)	96 (19)	260 (19)	201 (16)	263 (29)	163 (20)	177 (23
C(10)	-465(13)	4090 (15)	829 (19)	145 (15)	189 (19)	370 (30)	111 (38)	86 (33)	19 (26
C(11)	519 (7)	2143 (7)	236 (8)	104 (8)	89 (7)	103 (8)	41 (13)	116 (13)	25 (12
C(12)	-380(8)	1423 (7)	- 65 (8)	100 (8)	75 (7)	130 (10)	46 (13)	53 (14)	25 (12
N(1)	5730 (5)	2412 (5)	4573 (5)	54 (5)	76 (5)	78 (6)	2 (8)	16 (7)	27 (7)
N(2)	651 (5)	2539 (6)	1386 (6)	74 (6)	96 (6)	91 (6)	13 (10)	48 (9)	35 (9)

l'accord entre valeurs des F_o et des F_c . L'approximation utilisée pour l'affinement des paramètres est celle des blocs diagonaux (3×3, 6×6). La fonction que l'on a minimisée est $\sum (F_o - F_c)^2$, pondérée suivant le schéma de Cruickshank (1961): $W = (a + |F_o| + C|F_o^2|)^{-1}$ avec $a = 2F_{omin}$ et $C = 2/F_{omax}$. Les calculs ont été effectués sur les ordinateurs coup-

Les calculs ont été effectués sur les ordinateurs couplés IBM 360/65-50 du Centre de Calcul de l'Université de Liège, au moyen des programmes de Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

Description de la structure

Les coordonnées des atomes sont reprises dans le Tableau 4 avec les déviations standards.

La Fig. 1 représente la projection (001) de la structure. Les 4 atomes de Cl forment un tétraèdre autour du Cu, et l'ensemble de ces tétraèdres constitue une sorte de maille pseudo-quadratique centrée dans les interstices de laquelle viennent se placer les chaînes organiques.

Les longueurs et les angles des liaisons intramoléculaires calculés à partir des coordonnées sont donnés avec les déviations standards dans les Tableaux 5 et 6. La Fig. 2 montre la configuration de la molécule.

Tableau 5. Distances interatomiques (<2,5 Å) avec leurs déviations standards (Å)

Cu - Cl(1) $Cu - Cl(2)$ $Cu - Cl(3)$ $Cu - Cl(4)$	2,237 (2) 2,239 (2) 2,247 (3) 2,240 (2)	C(5)-C(6) C(5)-N(1) C(7)-C(8) C(7)-N(2) N(2) N(2) N(2) N(2) C(7)-N(2) C(7)-N(2) C(7)-N(2) C(7)-N(2) C(7)-N(2) C(7)-N(2) C(7)-N(1) C(7)-N(1)-N(1) C(7)-N(1)-N(1)-N(1)-N(1)-N(1)-N(1)-N(1)-N(1	1,527 (15) 1,510 (12) 1,535 (27)
C(1)-C(2) C(1)-N(1)	2,240 (2) 1,528 (14) 1,519 (13)	C(7) - N(2) C(9) - C(10) C(9) - N(2)	1,454 (16) 1,553 (26) 1,559 (15)
C(3)-C(4) C(3)-N(1)	1,528 (16) 1,514 (11)	C(11)-C(12) C(11)-N(2)	1,499 (14) 1,487 (12)

Discussion de la structure

De récentes études de composés dans lesquels le groupement $CuCl_4^{2-}$ est associé à des cations organiques ont

Tableau 6. Angles des liaisons intramoléculaires avec déviations standards

$\begin{array}{l} Cl(1)-Cu-Cl(2)\\ Cl(1)-Cu-Cl(3)\\ Cl(1)-Cu-Cl(4)\\ Cl(2)-Cu-Cl(4)\\ Cl(2)-Cu-Cl(4)\\ Cl(3)-Cu-Cl(4)\\ C(2)-C(1)-N(1)\\ C(4)-C(3)-N(1)\\ C(6)-C(5)-N(1) \end{array}$	136,75 (0,10)° 98,53 (0,10) 99,62 (0,09) 99,09 (0,10) 96,60 (0,09) 132,91 (0,10) 112,33 (0,81) 110,29 (0,81) 113,69 (0,78)	$\begin{array}{c} C(8) &C(7) &N(2) \\ C(10) & -C(9) &N(2) \\ C(12) & -C(11) & -N(2) \\ C(1) &N(1) &C(3) \\ C(1) &N(1) &C(5) \\ C(3) &N(1) &C(5) \\ C(7) &N(2) &C(9) \\ C(7) &N(2) &C(11) \\ C(9) &N(2) &C(11) \\ \end{array}$	111,21 (1,33)° 108,48 (1,18) 115,83 (0,78) 111,68 (0,68) 111,86 (0,67) 113,61 (0,66) 105,94 (0,93) 118,11 (0,86) 111,49 (0,79)
Ç		•	



Fig. 1. Projection (001) de la structure.

Tableau 7. Angles dièdres entre les plans Cl(1)-Cu-Cl(4) et Cl(2)-Cu-Cl(3) pour des composés contenant un ion CuCl₄²⁻ tétraédrique déformé

Tétraèdre régulier	90°	
Cs ₂ CuCl ₄	73,6	
$[(CH_3)_4N]_2CuCl_4$	68,6	
$[CH_3 NC_5H_4 C_5H_4 N CH_3]CuCl_4$	67,8	Russell & Wallwork (1969)
$[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]_2CuCl_4$	66,6	Bonamico, Dessy & Vaciago (1967)
$[(C_2H_5)_3NH]_2CuCl_4$	63,7	
$[C_{13}H_{19}N_2OS]_2CuCl_4$	49,5	Bonamartini, Nardelli,
		Palmieri & Pelizzi (1971)

permis de retrouver la coordination tétraédrique aplatie suivant un L_2 observée dans Cs_2CuCl_4 (Helmholz & Kruh, 1952). Dans le but de situer

 $[(C_2H_5)_3NH]_2CuCl_4$ parmi ce groupe de substances, nous avons repris au Tableau 7 l'angle dièdre entre les plans Cl(1)-Cu-Cl(4) et Cl(2)-Cu-Cl(3) dans un certain nombre de structures de ce type. Cet angle vaut naturellement 90° dans le cas idéal d'un tétraèdre règulier et 0° pour un tétraèdre complètement aplati c'est-à-dire un groupement plan-carré. Dans $[(C_2H_5)_3NH]_2CuCl_4$, cet angle qui chiffre le degré de déformation du tétraèdre CuCl²₄, est l'un des plus petits observés jusqu'à présent.

Le Tableau 5 montre que les distances Cu–Cl sont pratiquement égales; elles valent 2,24 Å. Quant aux chaînes aminosubstituées elles sont formées par 3 groupements CH_3 – CH_2 liés à un atome N commun, avec des angles de liaisons et des distances interatomiques fort semblables, conduisant à une symétrie pratiquement ternaire. La conformation de la molécule est proche de celle du chlorhydrate de triéthylammonium, $(C_2H_5)_3$ NHCl (Genet, 1965).

La stabilité du complexe est assurée par une liaison hydrogène $N(2)-H\cdots Cl(3)$ de 3,174 Å, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle du $(C_2H_5)_3NHCl$ (3,11 Å) mais du même ordre de grandeur que celles calculées dans beaucoup d'autres composés. La présence de cette liaison hydrogène allonge un peu la liaison Cu-Cl(3).



Fig. 2. Vue en perspective de la molécule. Chaque atome est représenté par son ellipsoïde de vibration thermique (probabilité: 50%). Remarquons ici, comme dans certains autres composés analogues (Steadman & Willett, 1970), une certaine tendance au désordre des atomes de C. Elle s'exprime par des valeurs relativement élevées des paramètres d'agitation thermique des atomes de la chaîne contenant N(2), par les longueurs plutôt faibles des liaisons de van der Waals telles que C(9)-Cl(1) et C(11)-Cl(3), et par les déviations standards plus grandes qui affectent les coordonnés et les distances interatomiques des C de cette chaîne.

La seconde chaîne organique est liée aux atomes de Cl par de simples contacts de van der Waals comme le montrent les distances reprises dans le Tableau 8.

Tableau 8. Distances interatomiques (<4Å)</td> avec leurs déviations standards

Notation des positions: Cl(1)-C(4) 3/1T0 signifie que Cl(1) se trouve dans la position équivalente 1 et C(4) dans la position équivalente 3 translatée de 1 maille dans le sens +x et de 1 maille dans le sens -y.

Les positions équivalentes sont

1. x, y, z	2.	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
3. $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	4.	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
Cl(1) - C(12)	1/100	3,752 (10) Å
Cl(1) - C(12)	2/100	3,773 (10)
C(1) - C(11)	2/100	3,813 (10)
Cl(1) - C(4)	3/1T0	3,839 (12)
Cl(1) - C(7)	3/110	3,917 (16)
Cl(1) - N(2)	3/110	3,586 (8)
Cl(1) - C(9)	3/1TO	3,438 (15)
Cl(1) - C(10)	3/1TO	3,643 (21)
Cl(1) - C(6)	4/00T	3,981 (12)
Cl(2) - C(1)	2/101	3,923 (11)
Cl(2) - C(2)	2/101	3,839 (10)
Cl(2)-C(3)	3/1 <u>T</u> 0	3,968 (10)
Cl(2) - C(4)	3/1 <u>T</u> 0	3,999 (14)
Cl(2) - C(6)	3/110	3,922 (12)
Cl(2)-C(5)	4/001	3,857 (10)
Cl(3) - C(1)	2/101	3,832 (10)
Cl(3) - C(4)	2/101	3,819 (13)
Cl(3) - C(7)	3/1 <u>1</u> 0	3,972 (16)
Cl(3)-C(8)	3/110	3,848 (21)
Cl(3) - C(11)	3/110	3,529 (10)
Cl(3) - N(2)	3/110	3,174 (8)
Cl(4) - C(9)	1/100	3,742 (14)
Cl(4) - C(5)	4/001	3,912 (10)
Cl(4) - C(12)	4/100	3,793 (10)
Cl(4) - C(10)	4/100	3,878 (21)
C(2) - C(10)	4/100	3,960 (20)
C(4) - C(6)	2/111	3,809 (17)
C(6)C(8)	3/100	3,996 (24)
C(6) - C(12)	4/100	3,819 (15)
C(7) - C(1)	4/000	3,941 (17)
C(10) - C(10)	2/010	3,447 (29)
C(12)-C(12)	2/000	3,846 (14)

Les auteurs remercient Messieurs les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, ainsi que Monsieur M. Vermeire pour la sélection et la préparation de l'échantillon.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM 360 system. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BONAMARTINI, A., NARDELLI, M., PALMIERI, C. & PELIZZI, C. (1971). Acta Cryst. B27, 1775–1779.
- BONAMICO, M., DESSY, G. & VACIAGO, A. (1967). Théor. Chim. Acta, 7, 367-374.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In Computing Methods and the Phase Problem. Edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERT-SON & J. C. SPEAKMAN. Oxford: Pergamon Press.

- GENET, F. (1965). Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 88, 463–482.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A27, 368–376.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040-1044.
- HELMHOLTZ, L. & KRUH, R. F. (1952). J. Amer. Chem. Soc. 74, 1176–1181.
- LAMOTTE-BRASSEUR, J. (1972). Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 41, 337–340.
- MOROSIN, B. & LINGAFELTER, E. C. (1961). J. Phys. Chem. 65, 50-51.
- REMY, H. & LAVES, G. (1933). Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 401–407.
- RUSSELL, J. H. & WALLWORK, S. C. (1969). Acta Cryst. B25, 1691–1695.
- STEADMAN, J. P. & WILLETT, R. D. (1970). Inorg. Chem. Acta, 4, 367-371.
- WILLETT, R. D. (1964). J. Chem. Phys. 41, 2243-2244.

Acta Cryst. (1973). B29, 246

Thiourea Coordination Complexes of Pb(II) Salts. IV.* Irregular Coordination in Bis(thiourea)lead(II) Formate Monohydrate Pb(HCOO)₂.[SC(NH₂)₂]₂.H₂O

BY ILAN GOLDBERG[†] AND F.H. HERBSTEIN

Department of Chemistry, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

(Received 2 September 1972; accepted 4 September 1972)

Pb(HCOO)₂.2tu. H₂O (tu = thiourea) is triclinic with a=12.58 (2), b=8.91 (2), c=5.94 (3) Å, $\alpha = 90^{\circ}40'$ (30'), $\beta = 106^{\circ}10'$ (30'), $\gamma = 98^{\circ}25'$ (20'), space group PI, Z=2. The structure was solved by Patterson and Fourier methods (using intensities visually estimated from Weissenberg photographs) and refined to R=15.2% by least-squares calculations. The first coordination sphere of Pb²⁺ has three sulphur atoms and five oxygen atoms in a distorted dodecahedral arrangement. The structure can be described in terms of two parallel $\cdots S \cdots Pb \cdots S \cdots$ chains extended along [001], with each pair of centro-symmetrically related lead ions bridged by two similarly related formate ions. The sulphur atoms of the thiourea molecules in the chains are bicoordinate, while the bridging formate ions each have one mono-coordinate and one bicoordinate oxygen atom. The remaining water molecule, thiourea molecule and formate ion of the formula unit are monocoordinately bonded to the same lead ion. The bonding within the chains is by ion-dipole forces, while the bonding between chains is by a fairly isotropic distribution of hydrogen bonds and by electrostatic interactions.

Introduction

During the study of $\frac{3}{4}$ Pb(HCOO)₂.4tu (tu = thiourea) (Goldberg & Herbstein, 1972b), large colourless triclinic rhombs were obtained from mother liquors that had been left to stand. A chemical analysis indicated that the composition of the rhombs was

Pb(HCOO)₂.2tu.H₂O: measured and calculated weight percentages were C=10.64, 10.28; H 2.50, 2.56; N 12.40, 11.98; O 17.47, 17.11; Pb 44.30, 44.35; S 9.71, 13.72; total 97.12, 100.00. As compounds of this type had not been investigated previously, it was decided to determine the crystal structure of the title compound. The proposed composition was confirmed and a rather complicated crystal structure found.

Experimental

Unit-cell dimensions were measured from Weissenberg $[\lambda(Cu \ K\alpha) = 1.5418 \ \text{Å}]$ and precession $[\lambda(Mo \ K\alpha) = 0.7107 \ \text{Å}]$ photographs.

Crystallographic results

- Pb(HCOO)₂ [SC(NH₂)₂]₂. H₂O, $M = 467 \cdot 4$; $\mu = 287 \text{ cm}^{-1}$ (Cu $K\alpha$); triclinic; $a = 12 \cdot 58$ (2), $b = 8 \cdot 91$ (2), $c = 5 \cdot 94$ (3) Å, $\alpha = 90^{\circ} 40'$ (30'), $\beta = 106^{\circ} 10'$ (30'), $\gamma = 98^{\circ} 25'$ (20'); $a^* = 0.08383$ (10), $b^* = 0.1137$ (1), $c^* = 0.1756$ (1) Å⁻¹; $\alpha^* = 86 \cdot 8$ (5)°, $\beta^* = 75 \cdot 5$ (5)°, $\gamma^* = 81 \cdot 0$ (5)°. $U = 631 \cdot 4 \text{ Å}^3$;
- $D_m = 2.47$ (1) g. cm⁻³, $D_x = 2.46$ (1) g. cm⁻³ for Z = 2.
- No systematic absences, hence space group P1 (No. 1) or $P\overline{1}$ (No. 2).

^{*} Part III: Goldberg & Herbstein (1972b).

[†] In part fulfilment of the requirements for M.Sc. degree in Chemistry.