

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- MCCULLOUGH, J. D. & TRUEBLOOD, K. N. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 507–511.
- MARCON, J.-P. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **265**, 235–237.
- MARCON, J.-P. & PASCARD, R. (1968). *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **5**, 51–54.
- MARTINEZ-RIPOLL, M. & BRAUER, G. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1083–1087.
- MOSELEY, P. T., BROWN, D. & WHITTAKER, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1816–1821.
- NEUBÜSER, J. & WONDRATSCHEK, H. (1966). *Krist. Tech.* **1**, 529–543.
- POTEL, M., BROCHU, R., PADIOU, J. & GRANDJEAN, D. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **275**, 1419–1421.
- SCHUBERT, K. (1964). *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, p. 324. Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHÉ, E. (1969). *A Fortran IV Program for the Intensity Calculation of Powder Patterns*. Report of the Laboratory for Research on the Structure of Matter, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.
- ZACHARIASEN, W. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 792–794.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1895

Structure Cristalline de l'Orthofluorobéryllate $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par Diffraction Neutronique

PAR J. VICAT, D. TRAN QUI,* A. FILHOL,* E. ROUDAUT,† M. THOMAS* ET S. ALÉONARD
CNRS, Laboratoire des Rayons-X, B. P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 20 décembre 1974, accepté le 16 janvier 1975)

The crystal structure of cobalt ammonium orthofluoroberyllate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, has been refined by the least-squares method from three-dimensional neutron-diffraction data. With a total of 2086 reflexions ($2\theta_{\text{max}} = 100^\circ$), the R and R_w values are 0.051 and 0.045 respectively. The structure is compared with that of the sulphate $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ determined from three-dimensional neutron-diffraction data by Brown & Chidambaram. Both compounds exhibit the same hydrogen-bonding pattern. The distances $\text{H} \cdots \text{F}$ are systematically shorter than the $\text{H} \cdots \text{O}$ distances. Also the thermal parameters of the oxygen atoms differ in the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations.

Introduction

Les fluorobéryllates de formules $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{I}}(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont connus depuis longtemps puisque Ray (1932) a préparé neuf composés avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$ et $\text{M}^{\text{I}} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$. L'analogie de formule chimique et la formation de cristaux mixtes avec la série bien connue des sels de Tutton $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{I}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, avaient conduit cet auteur à admettre l'isomorphisme de ces deux sels.

Les sulfates ont fait l'objet de nombreuses études par diffraction des rayons-X, mais les atomes d'hydrogène n'ont été approximativement localisés que dans le composé $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par Margulis & Templeton (1962). Seul le sel $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a été étudié par diffraction neutronique (Brown & Chidambaram, 1969), ce qui a permis aux auteurs de caractériser avec précision les différentes liaisons hydrogène.

L'isomorphisme des orthofluorobéryllates avec les sels de Tutton a été confirmé par Crouzet & Aléonard (1969). Ces auteurs ont donné les caractéristiques cristallographiques de quatorze composés. Ils ont également affiné les structures de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiK}_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à partir d'observations obtenues respectivement sur un diffractogramme de poudre et sur des clichés de Weissenberg. Ces deux affinements n'ont pas permis de localiser les positions des atomes d'hydrogène.

Nous avons entrepris l'étude du sel $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par diffraction neutronique, en vue:

- de préciser les caractéristiques du tétraèdre BeF_4 ,
- de comparer les liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ et $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ aux liaisons correspondantes $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ et $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ dans les sulfates,
- et d'étudier les vibrations thermiques des différents atomes d'oxygène du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, dans la direction $\text{Co}-\text{O}$, car les amplitudes de vibration des atomes d'oxygène dans la direction de l'ion métallique du complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Margulis & Templeton, 1962) diffèrent de façon inexplicée de celles du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Brown & Chidambaram, 1969).

* Adresse actuelle: Institut Max von Laue-Paul Langevin, B.P. 156, 38042 Grenoble Cedex, France.

† Adresse actuelle: Département de Diffraction Neutronique, CENG, B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex, France.

Partie expérimentale

La méthode de préparation est celle indiquée par Crouzet & Aléonard (1969): l'évaporation très lente d'une solution de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obtenue à partir des carbonates CoCO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, du fluorure de béryllium et de l'acide fluorhydrique, laisse déposer des cristaux roses (caractéristiques du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) présentant de très belles faces et dont la taille peut atteindre plusieurs millimètres.

Les constantes de maille ont été affinées à partir de la détermination de quinze observations de diffraction des rayons-X par un cristal sphérique (diamètre 0.3 mm) monté sur le diffractomètre Siemens de l'Institut Laue-Langevin (longueur d'onde utilisée: $\text{Mo } K\alpha$).

Données cristallographiques

Groupe spatial $P2_1/a$, $a=9,269$ (13), $b=12,5405$ (16), $c=6,1357$ (10) Å, $\beta=106,80$ (1)°, $Z=4$.

La mesure des intensités de diffraction neutronique a été réalisée à partir d'un cristal sphérique de 3 mm de diamètre: ce cristal a été collé au sommet d'une tige de cadmium montée sur une tête goniométrique. Une première série d'intensités a été enregistrée sur le diffractomètre automatique Hilger & Watts du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble. Le faible flux n'a pas permis de mesurer plus de mille réflexions ni d'obtenir des résultats présentant de faibles erreurs statistiques. Aussi avons-nous repris cet enregistrement sur le diffractomètre quatre cercles 'D8' du réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin. (Filhol, Thomas & Vicat 1973).

La longueur d'onde utilisée, de 1,031 Å (monochromateur Cu(200) en transmission), a été déterminée à l'aide d'un cristal test de chlorure de sodium. Les réflexions ont été obtenues par méthode du pas à pas

θ - 2θ . Toutes les raies ont été intégrées en utilisant trente et un pas: la largeur du pas a été calculée, pour chaque observation, à partir de cinq points de la courbe de résolution du diffractomètre, déterminée expérimentalement auparavant. 2086 réflexions utilisables ont été mesurées jusqu'à un angle $2\theta_{\text{max}}$ de 100°, dans un quart de la sphère d'Ewald (les raies de référence et les observations nulles ou légèrement négatives n'ont pas été prises en considération).

L'absorption provient essentiellement de la diffusion incohérente des atomes d'hydrogène. Le coefficient d'absorption linéaire, $\mu=2,3$ cm^{-1} , a été calculé à partir des sections efficaces d'absorption des atomes lourds et des sections efficaces de diffusion totale des atomes d'hydrogène de NH_4 (Rush, Taylor & Havens, 1960) et 32×10^{-24} cm^2 pour les hydrogènes de H_2O (Melkonian, 1949). Le même calcul appliqué à $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conduit à un $\mu=2,21$ cm^{-1} , en parfait accord avec le coefficient d'absorption mesuré par Brown & Chidambaram, $\mu=2,20$ cm^{-1} . Pour le cristal sphérique utilisé, le coefficient de transmission varie de 0,603 à 0,614 pour 2θ variant de 0 à 100°, conduisant à une variation extrême de 2% sur les intensités. Aucune correction d'absorption n'a donc été apportée aux résultats de nos mesures.

L'importance de l'harmonique d'ordre deux du faisceau de neutrons a été évaluée, en se positionnant sur certaines réflexions interdites par le groupe spatial pour le fondamental mais non pour l'harmonique: sa contribution, inférieure à 1%, a été négligée.

Affinement de la structure

Les paramètres de positions des différents atomes de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés au départ, pour affiner la structure de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les facteurs de diffusion nucléaire (ou longueur de Fermi)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique anisotropes de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les déviations quadratiques sont données entre parenthèses.

| Coordonnées fractionnaires ($\times 10^5$) | Paramètres thermiques ($\times 10^5$) | | | | | | | | |
|--|---|-------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | x | y | z | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
| Co(1) | 0 | 0 | 0 | 372 (26) | 239 (15) | 1142 (69) | -18 (16) | 237 (33) | 69 (27) |
| Be(2) | 40258 (7) | 14263 (6) | 74647 (13) | 490 (7) | 301 (4) | 1322 (18) | -58 (4) | 250 (9) | -69 (7) |
| F(3) | 39563 (16) | 23814 (11) | 58278 (23) | 1342 (18) | 383 (8) | 1884 (35) | -202 (9) | 444 (20) | 73 (13) |
| F(4) | 55353 (13) | 8595 (13) | 78226 (27) | 536 (12) | 786 (11) | 3118 (48) | 144 (9) | 265 (19) | -84 (18) |
| F(5) | 27477 (13) | 6526 (9) | 62302 (21) | 617 (12) | 370 (7) | 1825 (32) | -133 (7) | 246 (15) | -63 (11) |
| F(6) | 38005 (15) | 18125 (10) | 97444 (21) | 1058 (16) | 425 (7) | 1517 (30) | -75 (8) | 530 (17) | -132 (12) |
| O(7) | 16631 (11) | 11068 (9) | 17294 (19) | 630 (11) | 420 (7) | 1474 (29) | -165 (7) | 203 (15) | -41 (11) |
| O(8) | -16648 (11) | 10797 (8) | 3437 (20) | 536 (11) | 314 (6) | 2008 (30) | 60 (6) | 377 (14) | 39 (11) |
| O(9) | -178 (11) | -6993 (9) | 30261 (17) | 716 (11) | 325 (6) | 1401 (26) | 50 (6) | 422 (13) | 110 (10) |
| N(10) | 12685 (8) | 35587 (7) | 36680 (13) | 837 (8) | 439 (5) | 1902 (22) | -39 (5) | 496 (11) | 6 (8) |
| H(11) | 4974 (39) | 33841 (30) | 21895 (57) | 1593 (43) | 991 (26) | 3169 (94) | -241 (27) | 358 (52) | -173 (40) |
| H(12) | 21449 (31) | 30454 (34) | 40653 (58) | 1403 (35) | 699 (20) | 4550 (110) | 179 (21) | 966 (50) | 74 (37) |
| H(13) | 8039 (37) | 35527 (34) | 49541 (55) | 1825 (43) | 1512 (35) | 3692 (95) | 507 (32) | 1714 (57) | 727 (47) |
| H(14) | 16583 (39) | 43057 (24) | 35709 (61) | 1866 (45) | 595 (18) | 4058 (106) | -179 (23) | 497 (54) | 111 (35) |
| H(15) | 21369 (23) | 9443 (19) | 33153 (35) | 976 (23) | 612 (14) | 1781 (53) | -95 (14) | 224 (28) | 15 (22) |
| H(16) | 24286 (24) | 13040 (19) | 10332 (39) | 1031 (24) | 598 (14) | 2407 (60) | -220 (15) | 589 (32) | -59 (24) |
| H(17) | -26942 (22) | 9575 (18) | -5725 (38) | 711 (22) | 564 (14) | 2644 (61) | 69 (13) | 424 (30) | 19 (23) |
| H(18) | -14471 (25) | 18260 (17) | 1519 (42) | 1049 (26) | 406 (13) | 3053 (70) | 11 (14) | 704 (34) | 7 (23) |
| H(19) | -9391 (24) | -6119 (19) | 34390 (39) | 1195 (25) | 606 (15) | 2594 (65) | 178 (15) | 1046 (33) | 250 (24) |
| H(20) | 3140 (23) | -14299 (17) | 33774 (36) | 1052 (22) | 427 (12) | 2196 (56) | 113 (13) | 488 (29) | 175 (21) |

adoptés sont ceux compilés par Shull (1972), soit: 0,250; 0,774; 0,565; 0,5803; 0,940; $-0,374 \times 10^{-12}$ cm pour respectivement, Co, Be, F, O, N et H.

Les données ont été affinées en utilisant le programme LINUS du laboratoire de Brookhaven. Les calculs ont été réalisés à l'aide de l'ordinateur IBM 360-65 de l'Institut de Mathématiques Appliquées de Grenoble.

Un terme de correction empirique de $(0,01F^2)^2$ a été ajouté à la variance statistique $\sigma^2(F_o^2)$ de chaque inten-

sité, corrigée du facteur de Lorentz, pour exprimer le poids des observations dans l'affinement par la méthode des moindres carrés.

L'affinement des paramètres de position et des facteurs de température isotropes a conduit à un facteur R de 0,12 ($R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$). A ce stade, les réflexions intenses se sont révélées fortement affectées d'extinction secondaire. Le facteur d'extinction secondaire isotrope (Zachariassen, 1963) a alors été affiné en

Tableau 2. Vibrations thermiques des atomes de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(Les déplacements sont les racines carrées des déplacements quadratiques moyens.)

| A | Déplacement de A suivant ses trois axes principaux (Å) | | | X | Angle des axes principaux de A avec la liaison A-X (°) | | | Déplacement de A et de X suivant la liaison A-X (Å) | |
|-------|--|-----------|-----------|-------|--|---------------|---------------|---|-----------|
| | u_1 | u_2 | u_3 | | $\alpha(u_1)$ | $\alpha(u_2)$ | $\alpha(u_3)$ | X | A |
| Co(1) | 0,114 (6) | 0,133 (4) | 0,150 (5) | | | | | | |
| Be(2) | 0,134 (1) | 0,148 (1) | 0,163 (1) | | | | | | |
| F(3) | 0,154 (2) | 0,185 (2) | 0,244 (2) | Be(2) | 21 (2) | 72 (3) | 101 (1) | 0,159 (1) | 0,161 (2) |
| F(4) | 0,141 (2) | 0,233 (2) | 0,258 (2) | Be(2) | 17 (1) | 79 (1) | 102 (1) | 0,151 (1) | 0,153 (2) |
| F(5) | 0,138 (2) | 0,182 (2) | 0,186 (2) | Be(2) | 13 (2) | 80 (2) | 96 (4) | 0,136 (1) | 0,141 (2) |
| F(6) | 0,150 (2) | 0,182 (2) | 0,211 (1) | Be(2) | 6 (2) | 87 (3) | 95 (1) | 0,148 (1) | 0,151 (2) |
| O(7) | 0,138 (2) | 0,163 (2) | 0,200 (1) | Co(1) | 14 (2) | 98 (3) | 78 (1) | 0,134 (4) | 0,142 (2) |
| O(8) | 0,137 (2) | 0,163 (2) | 0,188 (1) | Co(1) | 16 (2) | 102 (3) | 80 (1) | 0,135 (5) | 0,140 (2) |
| O(9) | 0,141 (2) | 0,156 (2) | 0,180 (1) | Co(1) | 10 (4) | 83 (5) | 83 (2) | 0,130 (6) | 0,142 (2) |
| N(10) | 0,167 (2) | 0,186 (1) | 0,192 (1) | | | | | | |
| H(11) | 0,220 (4) | 0,260 (5) | 0,296 (4) | N(10) | 9 (3) | 83 (4) | 96 (2) | 0,188 (1) | 0,221 (3) |
| H(12) | 0,210 (4) | 0,250 (4) | 0,284 (3) | N(10) | 14 (3) | 94 (4) | 103 (2) | 0,190 (1) | 0,214 (4) |
| H(13) | 0,180 (7) | 0,258 (4) | 0,377 (3) | N(10) | 7 (2) | 95 (3) | 94 (1) | 0,170 (2) | 0,183 (7) |
| H(14) | 0,209 (4) | 0,258 (3) | 0,296 (4) | N(10) | 5 (2) | 88 (3) | 94 (2) | 0,180 (1) | 0,209 (4) |
| H(15) | 0,174 (2) | 0,199 (3) | 0,228 (3) | O(7) | 16 (4) | 103 (5) | 80 (2) | 0,163 (1) | 0,177 (3) |
| H(16) | 0,173 (4) | 0,203 (3) | 0,240 (2) | O(7) | 25 (4) | 112 (5) | 79 (2) | 0,157 (2) | 0,180 (4) |
| H(17) | 0,166 (3) | 0,214 (3) | 0,215 (3) | O(8) | 34 (4) | 82 (3) | 56 (2) | 0,161 (1) | 0,183 (2) |
| H(18) | 0,179 (3) | 0,195 (4) | 0,233 (2) | O(8) | 22 (3) | 68 (4) | 88 (2) | 0,162 (2) | 0,181 (2) |
| H(19) | 0,163 (5) | 0,199 (3) | 0,256 (2) | O(9) | 24 (3) | 72 (4) | 74 (1) | 0,155 (2) | 0,175 (4) |
| H(20) | 0,170 (3) | 0,195 (4) | 0,216 (2) | O(9) | 19 (4) | 75 (5) | 78 (2) | 0,155 (2) | 0,175 (3) |

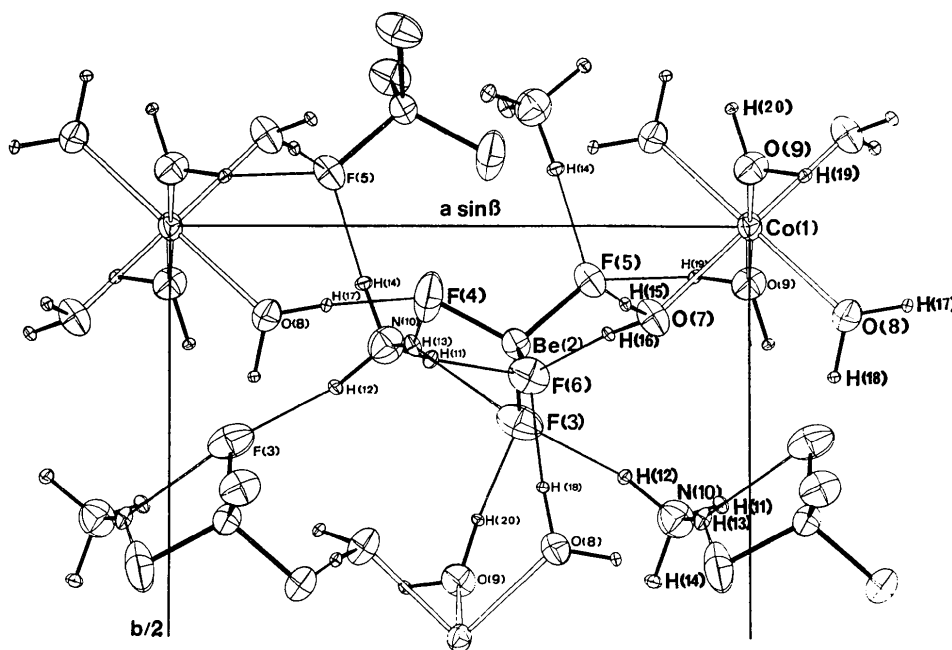


Fig. 1. Structure cristalline de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, vue en projection suivant la direction $-c$.

même temps que les paramètres de positions atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes. Le facteur R et le facteur pondéré R_w ($R_w = [\sum w\{F_o - |F_c|\}^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$), sont respectivement tombés à 0,051 et 0,045, avec un coefficient d'extinction secondaire $g = 0,62(3) \times 10^{-4}$. La réflexion la plus affectée par l'extinction n'est observée qu'à 67 % de sa valeur. La correction d'extinction secondaire anisotrope n'a pas été effectuée.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique finaux sont donnés dans le Tableau 1. Le Tableau 8 donne les facteurs de structure.

Résultats et discussion

La Fig. 1, dessinée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965), représente la structure cristalline de

$\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (vue en projection suivant la direction c) en conservant la numérotation des atomes

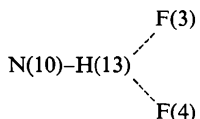
Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) dans le tétraèdre BeF_4

| | | | |
|------------|-----------|-----------------|-------------|
| Be(2)-F(3) | 1,552 (2) | F(3)-F(4) | 2,499 (2) |
| Be(2)-F(4) | 1,528 (1) | F(3)-F(5) | 2,485 (2) |
| Be(2)-F(5) | 1,549 (1) | F(3)-F(6) | 2,551 (2) |
| Be(2)-F(6) | 1,550 (2) | F(4)-F(5) | 2,498 (2) |
| moyenne | 1,545 | F(4)-F(6) | 2,550 (2) |
| | | F(5)-F(6) | 2,550 (2) |
| | | F(3)-Be(2)-F(4) | 108,48 (10) |
| | | F(3)-Be(2)-F(5) | 106,50 (8) |
| | | F(3)-Be(2)-F(6) | 110,58 (9) |
| | | F(4)-Be(2)-F(5) | 108,55 (9) |
| | | F(4)-Be(2)-F(6) | 111,86 (9) |
| | | F(5)-Be(2)-F(6) | 110,69 (9) |
| | | moyenne | 109,44 |

Tableau 4. Description des molécules d'eau, de l'ion ammonium et des liaisons hydrogène dans $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(Les valeurs avec un astérisque sont celles données par Brown *et al.* pour $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans lequel les atomes d'oxygène remplacent les atomes de fluor.)

| | H-X-H | H-H | F...X...F | | | | |
|--------------------|------------|-------------|--------------------|-------------|------------|-----------|-----------|
| H(15)-O(7)-H(16) | 108,8 (2) | 1,567 (3) | F(5)...O(7)...F(6) | 114,55 (5) | | | |
| | 109,3 (3)* | 1,572 (4)* | F(4)...O(8)...F(6) | 118,04 (6)* | | | |
| H(17)-O(8)-H(18) | 106,6 (2) | 1,557 (3) | F(5)...O(9)...F(3) | 101,01 (5) | | | |
| | 105,9 (3)* | 1,561 (4)* | | 104,17 (7)* | | | |
| H(19)-O(9)-H(20) | 107,3 (2) | 1,558 (3) | | 105,81 (6) | | | |
| | 105,7 (3)* | 1,560 (3)* | | 98,98 (6)* | | | |
| H(11)-N(10)-H(12) | 113,2 (3) | 1,680 (4) | | | | | |
| | 113,9 (4)* | 1,678 (6)* | | | | | |
| H(11)-N(10)-H(13) | 110,7 (3) | 1,650 (5) | | | | | |
| | 107,3 (4)* | 1,609 (5)* | | | | | |
| H(11)-N(10)-H(14) | 108,9 (3) | 1,638 (5) | | | | | |
| | 107,5 (4)* | 1,612 (5)* | | | | | |
| H(12)-N(10)-H(13) | 107,9 (3) | 1,625 (5) | | | | | |
| | 106,5 (3)* | 1,604 (5)* | | | | | |
| H(12)-N(10)-H(14) | 109,2 (3) | 1,647 (4) | | | | | |
| | 109,5 (4)* | 1,636 (5)* | | | | | |
| H(13)-N(10)-H(14) | 107,1 (3) | 1,621 (5) | | | | | |
| | 112,1 (4)* | 1,658 (6)* | | | | | |
| Liaisons hydrogène | | | | | | | |
| X-H...F | X-H | X-H corrigé | H...F | X...F | X-H...F | H...F-Be | H-O-Co |
| O(7)-H(15)...F(5) | 0,967 (2) | 0,983 | 1,751 (2) | 2,712 (2) | 172,2 (2) | 110,1 (1) | 114,8 (2) |
| | 0,964 (3)* | 0,982* | 1,871 (3)* | 2,826 (2)* | 170,1 (3)* | | |
| O(7)-H(16)...F(6) | 0,960 (3) | 0,979 | 1,797 (3) | 2,754 (2) | 174,1 (2) | 125,7 (1) | 118,1 (2) |
| | 0,963 (3)* | 0,983* | 1,871 (3)* | 2,821 (2)* | 168,7 (3)* | | |
| O(8)-H(17)...F(4) | 0,969 (2) | 0,986 | 1,646 (2) | 2,624 (2) | 175,1 (2) | 139,5 (1) | 117,8 (2) |
| | 0,978 (3)* | 0,993* | 1,730 (3)* | 2,707 (2)* | 178,1 (3)* | | |
| O(8)-H(18)...F(6) | 0,972 (2) | 0,991 | 1,750 (3) | 2,720 (2) | 175,7 (2) | 119,4 (1) | 115,0 (2) |
| | 0,978 (3)* | 0,993* | 1,765 (3)* | 2,743 (2)* | 177,5 (3)* | | |
| O(9)-H(19)...F(5) | 0,965 (3) | 0,990 | 1,747 (3) | 2,698 (2) | 168,4 (2) | 125,8 (1) | 115,3 (2) |
| | 0,981 (3)* | 0,991* | 1,760 (3)* | 2,732 (2)* | 170,4 (3)* | | |
| O(9)-H(20)...F(3) | 0,971 (2) | 0,986 | 1,651 (2) | 2,618 (2) | 173,8 (2) | 125,7 (1) | 121,2 (2) |
| | 0,976 (3)* | 1,002* | 1,715 (3)* | 2,683 (2)* | 171,3 (2)* | | |
| N(10)-H(11)...F(6) | 1,003 (3) | 1,047 | 1,850 (3) | 2,838 (1) | 168,2 (4) | 112,7 (2) | |
| | 0,998 (4)* | 1,061* | 1,927 (4)* | 2,889 (2)* | 164,1 (4)* | | |
| N(10)-H(12)...F(3) | 1,010 (3) | 1,049 | 1,906 (3) | 2,870 (2) | 158,7 (3) | 124,7 (1) | |
| | 1,004 (4)* | 1,061* | 2,032 (4)* | 2,983 (2)* | 157,3 (4)* | | |
| | | | 2,263 (4) | 3,064 (2) | 135,8 (2) | 82,0 (1) | |
| | | | 2,055 (4)* | 3,007 (2)* | 158,6 (5)* | | |
| N(10)-H(13)...F(4) | 1,003 (4) | 1,072 | 1,989 (4) | 2,916 (2) | 152,4 (3) | 92,5 (1) | |
| | 0,999 (4)* | 1,070* | 2,335 (5)* | 3,121 (2)* | 134,9 (4)* | | |
| | | | 1,770 (3) | 2,774 (1) | 171,4 (4) | 112,7 (1) | |
| N(10)-H(14)...F(5) | 1,012 (3) | 1,056 | 1,861 (4)* | 2,860 (2)* | 176,3 (4)* | | |
| | 1,000 (4)* | 1,052* | | | | | |



indiquée par Brown & Chidambaram (1969) dans le sulfate $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les ellipsoïdes représentent l'agitation thermique des atomes; pour rendre la figure plus compréhensible, les ellipsoïdes des atomes d'hydrogène ont été dessinés avec leurs coefficients β_{1j} divisés par dix.

Les distances et les angles interatomiques ainsi que les amplitudes des vibrations thermiques ont été calculés avec le programme *ORFFE* II [programme *ORFFE* (n° 363 dans *World List of Crystallographic Computer Programs*, 1966) modifié par C. K. Johnson]. Le Tableau 2 donne les amplitudes de vibration de chaque atome suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde d'agitation thermique. Les angles des axes des ellipsoïdes des atomes de fluor, d'oxygène et d'hydrogène avec les directions respectives des liaisons Be-F Co-O, N-H et O-H ont été calculés ainsi que, pour les atomes liés, leurs déplacements thermiques suivant la direction de la liaison.

Du fait de la forte agitation thermique des atomes d'hydrogène, les distances moyennes dans le temps, N-H et O-H sont plus grandes que les distances entre les positions moyennes des atomes N (ou O) et H, déterminées par diffraction. Les distances N-H et O-H 'corrigees' dans le Tableau 4 ont été calculées en

utilisant le modèle de Busing & Levy (1964) selon lequel les deux atomes N (ou O) et H vibrent comme un tout mais où l'atome H a un déplacement indépendant qui se superpose au mouvement du groupe ('riding model').

(a) *Etude du tétraèdre BeF₄*

Les distances et les angles interatomiques du tétraèdre sont donnés dans le Tableau 3. Le tétraèdre a pratiquement un axe ternaire passant par l'atome F(6) puisque les distances F(6)-F(i) sont égales à 2,550 (2) Å et que les distances entre les atomes F(3), F(4) et F(5) valent en moyenne 2,494 Å. Les valeurs des angles F-Be(2)-F s'étalent de 106,5 à 111,9 (1)° avec une moyenne de 109,44°. Trois distances Be(2)-F sont pratiquement égales à 1,550 Å alors que la quatrième Be(2)-F(4) est observée à 1,528 (1) Å. L'atome Be(2) se trouve en dehors de l'axe d'ordre trois dans la direction de F(4): la distance de Be(2) à cet axe est de 0,050 Å. Une même irrégularité des tétraèdres BeF₄ a été trouvée dans le composé $\gamma\text{-Na}_2\text{BeF}_4$ étudié aux rayons-X (Tran Qui, Vicat & Aléonard, 1973; Deganello, 1973): dans ce composé, trois distances Be-F sont de 1,550 Å et la quatrième de 1,527 Å. Comme Deganello, nous pouvons encore interpréter la déformation du tétraèdre par une augmentation du caract-

Tableau 5. *Comparaison des liaisons hydrogène du fluorobéryllate $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et du sulfate $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Brown et al., 1969)*

| Fluorobéryllate | | | Sulfate | | |
|-----------------|----------------------|-----------|---------|----------------------|-----------|
| Liaison | Distance moyenne (Å) | | Liaison | Distance moyenne (Å) | |
| O-H...F | O-H | 0,967 (2) | O-H...O | O-H | 0,973 (3) |
| | O-H corrigé | 0,986 | | O-H corrigé | 0,990 |
| | H...F | 1,724 | | H...O | 1,735 |
| | O...F | 2,685 | | O...O | 2,752 |
| N-H...F | N-H | 1,007 (3) | N-H...O | N-H | 1,000 (4) |
| | N-H corrigé | 1,056 | | N-H corrigé | 1,061 |
| | H...F | 1,954 | | H...O | 2,042 |
| | N...F | 2,889 | | N...O | 2,974 |

Tableau 6. *Distances (Å) et angles (°) dans l'octaèdre de coordination de l'atome Co*

| | $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Montgomery et al., 1967) |
|-----------------|--|--|
| Co(1)-O(7) | 2,117 (1) | 2,107 (3) |
| Co(1)-O(8) | 2,109 (1) | 2,106 (4) |
| Co(1)-O(9) | 2,058 (1) | 2,070 (4) |
| O(7)-Co(1)-O(8) | 88,67 (4) | 88,9 (1) |
| O(7)-Co(1)-O(9) | 91,25 (4) | 91,5 (1) |
| O(8)-Co(1)-O(9) | 89,22 (5) | 89,4 (1) |

Tableau 7. *Vibrations thermiques dans les complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Brown et al., 1969)*

| $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | | | | $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | | | |
|--|---------------|--|-----------|--|---------------|--|-----------|
| Liaisons | Distances (Å) | Amplitude de vibration le long de Co-O (Å) | | Liaisons | Distances (Å) | Amplitude de vibration le long de Cu-O (Å) | |
| | | Co | O | | | Cu | O |
| Co(1)-O(7) | 2,117 (1) | 0,134 (4) | 0,142 (2) | Cu(1)-O(7) | 2,2300 (14) | 0,139 (2) | 0,187 (2) |
| Co(1)-O(8) | 2,109 (1) | 0,135 (5) | 0,140 (2) | Cu(1)-O(8) | 2,0725 (14) | 0,136 (2) | 0,179 (2) |
| Co(1)-O(9) | 2,058 (1) | 0,136 (6) | 0,142 (2) | Cu(1)-O(9) | 1,9660 (11) | 0,136 (2) | 0,140 (2) |

L'ion ammonium NH_4 se présente sous la forme d'un tétraèdre dont les six angles $\text{H}(i)\text{-N-H}(j)$ varient de $107,1$ (3) à $113,2^\circ$ (3). Si les distances N-H sont assez voisines avant correction (elles vont de $1,003$ à $1,012$ Å), après correction, il apparaît une distance nettement plus grande que les trois autres: $1,072$ Å au lieu de $1,050$ Å en moyenne (Tableau 4). La déformation du tétraèdre NH_4 est d'ailleurs confirmée par une étude dans l'infrarouge. Le spectre d'absorption de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ présente trois pics à 1400 , 1480 et 1550 cm^{-1} . La distance N-H de $1,072$ Å correspond

à la liaison hydrogène bifide $\text{N}(10)\text{-H}(13)$. Elle

est caractérisée par une liaison forte $\text{H}(13)\cdots\text{F}(4)$ [$\text{H}(13)\text{-F}(4)=1,989$ Å] et une liaison plus faible $\text{H}(13)\cdots\text{F}(3)$ [$\text{H}(13)\text{-F}(3)=2,263$ Å]. L'atome $\text{H}(13)$ vibre nettement plus que les trois autres atomes d'hydrogène de NH_4 , en particulier dans le plan formé par $\text{N}(10)$, $\text{F}(3)$ et $\text{F}(4)$ (Tableau 2, Fig. 1).

Le schéma des liaisons hydrogène est pratiquement identique dans $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Mais, si les distances O-H et N-H ne sont pratiquement pas affectées lorsque l'atome accepteur oxygène est remplacé par un atome de fluor, on doit attribuer à la plus forte électronégativité du fluor les distances $\text{H}\cdots\text{F}$ nettement plus courtes que les distances $\text{H}\cdots\text{O}$ (conduisant à des distances $\text{O}\cdots\text{F}$ et $\text{N}\cdots\text{F}$ inférieures respectivement aux distances $\text{O}\cdots\text{O}$ et $\text{N}\cdots\text{O}$). Notons que dans le sulfate $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'ordre d'importance des liaisons hydrogène issues de l'atome bifide $\text{H}(13)$ est inversé: la liaison $\text{H}(13)\cdots\text{O}(4)$ est faible (alors que $\text{H}(13)\cdots\text{F}(4)$ est forte) et la liaison $\text{H}(13)\cdots\text{O}(3)$ est forte (alors que $\text{H}(13)\cdots\text{F}(3)$ est faible).

Le Tableau 5 indique les valeurs moyennes des distances dans les liaisons hydrogène pour le sulfate et le fluorobéryllate.

(c) Etude du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Les distances et les angles du complexe sont similaires à ceux trouvés par Montgomery, Chastain, Natt, Witkowska & Lingafelter (1967) dans le sulfate $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 6). L'octaèdre occupé par l'atome Co est légèrement aplati: quatre distances ($2 \times 2,117$ Å et $2 \times 2,109$ Å) sont plus longues que les deux autres ($2 \times 2,058$ Å). Les amplitudes de vibration thermique des atomes d'oxygène $\text{O}(7)$, $\text{O}(8)$ et $\text{O}(9)$ dans les directions Co-O sont égales ($0,141$ Å) et du même ordre de grandeur que celles du cation dans les mêmes directions ($0,135$ Å) (Tableau 7).

C'est également ce qu'on a observé Margulis & Templeton pour le complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ après affinement de la structure aux rayons-X de $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Les atomes de cobalt et de magnésium dans leur site octaédrique, ont six orbitales de liaison théoriquement

équivalentes. Dans le complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ ont chacune un seul électron: les zones de recouvrement de ces orbitales avec les orbitales moléculaires σ des six molécules d'eau doivent être fortes. Les distances observées ne sont pas identiques mais les déplacements thermiques aussi bien du cation que de la molécule d'eau sont analogues dans les six directions.

Par contre, dans $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Brown & Chidambaram (1969) ont trouvé que seul l'atome $\text{O}(9)$ (correspondant à la distance Cu-O la plus courte) avait une amplitude de vibration de l'ordre de celle de l'atome de cuivre dans la direction Cu-O (respectivement $0,140$ et $0,136$ Å). Les deux autres, $\text{O}(7)$ et $\text{O}(8)$ ont des déplacements beaucoup plus grands que celui de Cu dans la même direction (Tableau 7). L'environnement octaédrique très déformé de l'atome Cu est caractéristique des complexes cuivriques qui suivent la théorie de Jahn & Teller (1937).

Dans un effet Jahn-Teller statique, il y a formation de quatre liaisons longues et de deux courtes si l'électron célibataire se trouve dans d_{z^2} ou de deux longues et quatre courtes si l'électron se trouve dans $d_{x^2-y^2}$ (symétrie quadratique). Dans le cas où le site est plus déformé, il est moins facile de localiser l'électron célibataire. Dans le sel de Tutton de cuivre, le comportement thermique des différents atomes du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ne peut s'expliquer que si l'électron célibataire est dans l'orbitale d_{z^2} dirigée vers $\text{Cu-O}(9)$. La liaison $\text{Cu-O}(9)$ est forte: le recouvrement de l'orbitale d_{z^2} de Cu^{2+} (un seul électron) avec l'orbitale σ de $\text{O}(9)$ est important. Les liaisons $\text{Cu-O}(7)$ et $\text{Cu-O}(8)$ au contraire sont beaucoup plus faibles (deux électrons dans $d_{x^2-y^2}$): les atomes $\text{O}(7)$ et $\text{O}(8)$ peuvent avoir une agitation thermique différente de celle de Cu dans la direction des liaisons.

Les auteurs remercient le Professeur E. F. Bertaut, Directeur du Laboratoire des Rayons X pour l'intérêt qu'il porte à leurs travaux.

Références

- BENEDICT, W. S., GAILAR, N. & PLYLER, E. K. (1956). *J. Chem. Phys.* **24**, 1139.
 BROWN, G. M. & CHIDAMBARAM, R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 676-687.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142-146.
 CROUZET, A. & ALÉONARD, S. (1969). *Mater. Res. Bull.* **4**, 297-314.
 DEGANELLO, S. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2593-2597.
 FILHOL, A., THOMAS, M. & VICAT, J. (1973). *Report on the Present Status of the D8 Diffractometer* (non publié).
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 206. New York: W. A. Benjamin.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.

- JAHN, H. A. & TELLER, E. (1937). *Proc. Roy. Soc. A* **261**, 220–242.
 MARGULIS, T. N. & TEMPLETON, D. H. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 344–357.
 MELKONIAN, E. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1750–1759.
 MONTGOMERY, H. CHASTAIN, R. V., NATT, J. J., WITKOWSKA, A. M. & LINGAFELTER, E. C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 775–780.
 RAY, N. N. (1932). *Z. anorg. allgem. Chem.* **206**, 209–216.
 RUSH, J. J., TAYLOR, T. I. & HAVENS, W. W. (1960). *Phys. Rev. Lett.* **5**, 507–509.
 SHULL, C. G. (1972). *Compilation of Coherent Neutron Scattering Amplitudes*, M.I.T.
 TRAN QUI, D., VICAT, J. & ALÉONARD, S. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 339–342.
World List of Crystallographic Computer Programs (1966). 2nd ed. Utrecht: Oosthoek.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1903

The Crystal and Molecular Structure of Dithiobiurea, *N,N'*-Bis(thiocarbamoyl)hydrazine, (NH₂.CS.NH)₂

BY ANNA PIGNEDOLI, GIORGIO PEYRONEL AND LUCIANO ANTOLINI

Istituto di Chimica Generale e Inorganica, University of Modena, 41100 Modena, Italy

(Received 2 January 1975; accepted 14 January 1975)

The crystal and molecular structure of dithiobiurea, (NH₂.CS.NH)₂, has been solved by direct methods and refined by the least-squares method using counter data (1604 reflexions) including anisotropic temperature factors for non-hydrogen and positional parameters for hydrogen atoms, to a final $R=0.060$. All hydrogen atoms were well defined in the difference Fourier syntheses. The crystals are monoclinic, space group $C2/c$ (C_{2h}^6 , No. 15), $a=20.825$ (10), $b=4.536$ (7), $c=14.368$ (4) Å, $\beta=109.33$ (4)°, $Z=8$. One molecule corresponds to the asymmetric unit. The structure consists of four layers of molecules per unit cell, approximately parallel to the bc plane linked together by $S \cdots H(N)$ intermolecular hydrogen bonds (2.4–2.8 Å). The molecule is twisted around the central N–N bond. Each of the central nitrogen atoms has three intramolecular $N \cdots H(N)$ hydrogen bonds (2.0–2.5 Å) which may be responsible for the molecule twisting. The three bonds of each carbon atom have almost regular planar trigonal sp^2 symmetry. The S–C distances (1.691–1.701 Å) and the C–N distances (1.31–1.34 Å) indicate a high double-bond character of these bonds.

Introduction

N,N'-Bis(thiocarbamoyl)hydrazine, dithiobiurea, (NH₂.CS.NH)₂, has been studied (Mashima, 1964) in comparison with other hydrazine derivatives, both in their hydrogen and deuterated forms, by infrared spectroscopy in the solid state with KBr disks in the rock-salt region, but the crystal structure of this compound has until now been unknown. We have therefore determined its crystal structure by X-ray diffraction analysis.

Experimental

Dithiobiurea may be easily recrystallized from water or ethanol but almost all the crystals are twinned; only very few suitable crystals were found. The single crystal used was prismatic (dimensions: 0.11 × 0.25 × 1.5 mm), elongated along the b axis; the angles between the normals to the faces of the prism, measured with an optical goniometer, were 69°42' and 110°18'.

The a , c and β cell parameters were determined by measuring to within 0.02° the ω and 2θ positions of the $h00$ and $00l$ reflexions with a Weissenberg two-circle counter diffractometer and Mo $K\alpha$ radiation

($\lambda=0.71069$ Å). Plots of the $d(100)$ and $d(001)$ values versus the function $(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta) / 2$ gave straight lines which were calculated and extrapolated to 90° by the least-squares method (Pignedoli & Peyronel, 1972). The b parameter was carefully determined with a precision precession camera and Mo $K\alpha$ radiation. The systematic absences were observed on Weissenberg and precession photographs by using both Cu $K\alpha$ and Mo $K\alpha$ radiation.

Crystal data

(NH₂.CS.NH)₂, S₂N₄C₂H₆. Monoclinic prismatic. Space group $C2/c$ (C_{2h}^6 , No. 15) from the observed reflexions which obey the conditions: $0k0$ ($k=2n$), $h0l$ ($l=2n$), hkl ($h+k=2n$); $a=20.825$ (10), $b=4.536$ (7), $c=14.368$ (4) Å, $\beta=109.33$ (4)° at 24°C. $V=1280.7$ Å³, F.W. 150.23, $Z=8$, $F(000)=512$, $D_c=1.56$ g cm⁻³.

The X-ray intensities ($h0l \rightarrow h3l$) were recorded on the same crystal as described above with the equi-inclination $\omega-2\theta$ method and monochromatized Mo $K\alpha$ radiation by using a two-circle Weissenberg automatic counter diffractometer. The intensities were corrected for Lorentz and polarization factors. The