

diffèrent pas sensiblement de celles trouvées par Fenn (1969) dans le (bipyridine-2:2')dibromodioxo-molybdène(VI). L'*o*-phénanthroline, ligand bidentate, a pour effet de déformer le polyèdre de coordination de l'atome de molybdène. Ainsi, l'angle N—Mo—N vaut 70,7° alors que l'angle O—Mo—O réalisés par les deux ligands hmpa de MoO₂Cl₂(hmpa)₂ mesure 78,7°. Dans le noyau phénanthroline, les longueurs et les angles des liaisons ont des valeurs comparables à celles de leurs homologues dans d'autres composés contenant le même groupement (Frenz & Ibers, 1972; Thevenet & Rodier, 1978). La cohésion de la structure est due à des interactions de van der Waals. Les plus importantes de ces interactions sont indiquées dans le Tableau 5.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- FENN, R. H. (1969). *J. Chem. Soc.* **12**, 1764–1769.
- FRENZ, B. A. & IBERS, J. A. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1109–1116.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- THEVENET, G. & RODIER, N. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 880–882.
- VIOSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2523–2525.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2718–2720

L'Heptabromodicadmiate(II) de Triméthylammonium

PAR A. DAUD

Faculté des Sciences et Techniques Sfax, Tunisie

R. PERRET

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au CNRS, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon, France

ET Y. DUSAUSOY

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, ERA n°162, Faculté des Sciences, Centre de 2ème Cycle, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 3 janvier 1979, accepté le 19 juin 1979)

Abstract. [(CH₃)₃NH]₃[Cd₂Br₇], 3C₃H₁₀N⁺. [Cd₂Br₇]³⁻, hexagonal, *P*6₃*mc*, *a* = 14.82 (2), *c* = 6.84 (1) Å, *V* = 751 Å³, *Z* = 2, *M_r* = 960, *d_x* = 4.1 Mg m⁻³. The structure is the same as that of the analogous Mn compound and consists of linear chains of face-shared [CdBr₆]²⁻ octahedra and discrete [CdBr₄]²⁻ tetrahedra surrounded by trimethylammonium ions.

Introduction. Des travaux antérieurs (Percy, Morosin & Samara, 1973; Lamotte-Brasseur, Dupont & Dideberg, 1973; Morosin & Lingafelter, 1961; Daoud, 1976) ont montré que les halogénures doubles de métaux divalents et d'ammonium substitués de formules générales *R*₂*M*^{*I*}*X*₄ et *RM*^{*I*}*X*₃ [avec *R* = (C_{*n*}H_{2*n*+1})NH_{4-x}, où *x* = 1, 2, 3, 4, *n* ≤ 4 et *X* = Cl, Br, I] présentaient un environnement octaédrique ou tétraédrique du métal.

L'environnement octaédrique sous forme de chaînes d'octaèdres est caractéristique des composés *RM*^{*I*}*X*₃ (Willet, 1966; Losee, McElearney, Shankle, Carlin,

Cresswell & Robinson, 1973; Percy & Morosin, 1971). L'environnement sous forme de tétraèdres isolés est caractéristique des composés (C_{*n*}H_{2*n*+1}NH₃)*M*^{*I*}*X*₄ (Greenwood, 1933; Peterson & Willet, 1972; De Jongh, Bloembergen & Colpa, 1972; Lamotte-Brasseur *et al.*, 1973). La stabilité des complexes montre que les composés octaédriques tendent à apparaître préférentiellement; les composés tétraédriques plus hydroscopiques nécessitent pour leur préparation un large excès d'halogénure d'ammonium.

L'étude structurale de [(CH₃)₃NH]₃[Cd₂Br₇] met en évidence la coordination tétraédrique et octaédrique du cadmium, résultat déjà obtenu dans le composé isostructural du manganèse [(CH₃)₃NH]₃[Mn₂Cl₇] (Caputo, Roberts, Willet & Gerstein, 1976).

L'enregistrement du réciproque a été réalisé sur un diffractomètre à trois cercles avec une anticathode de molybdène, un balayage $\theta/2\theta$ ($\theta_{\min} = 3^\circ$, $\theta_{\max} = 30^\circ$). 745 réflexions indépendantes satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,20$ ont été conservées pour la

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires et écarts types ($\times 10^5$) et agitation thermique équivalente

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Cd(1)	0	0	0	2,86 (5)
Cd(2)	33333	66667	16383 (80)	3,76 (9)
Br(1)	33333	66667	55435 (92)	3,58 (9)
Br(2)	42873 (12)	-42873 (12)	5681 (76)	5,16 (10)
Br(3)	8463 (8)	-8463 (8)	25417 (64)	3,17 (5)
N	79243 (68)	-79243 (68)	19339 (361)	4,1 (8)
C(1)	82571 (118)	-82571 (118)	37412 (434)	5,5 (11)
C(2)	39539 (158)	11524 (157)	7545 (422)	6,4 (9)

résolution de la structure après correction des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée par suite de la taille du cristal ($\mu r < 1$).

Le composé ayant mêmes paramètres et même groupe spatial que le dérivé analogue du manganèse, l'affinement des différents paramètres thermiques et de position a directement été entrepris. Il conduit par une méthode d'affinement par moindres carrés avec matrice complète (programme ORXFLS3, Busing, Martin, Levy, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1971) au facteur résiduel non pondéré de 0,057. Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et des B_{eq} . * La Fig. 1 donne une projection de la structure sur le plan xOy .

Discussion. Les ions cadmium se répartissent sur deux sites cristallographiques. Sur l'axe 6₃, l'environnement du métal est octaédrique. Ces octaèdres sont étirés

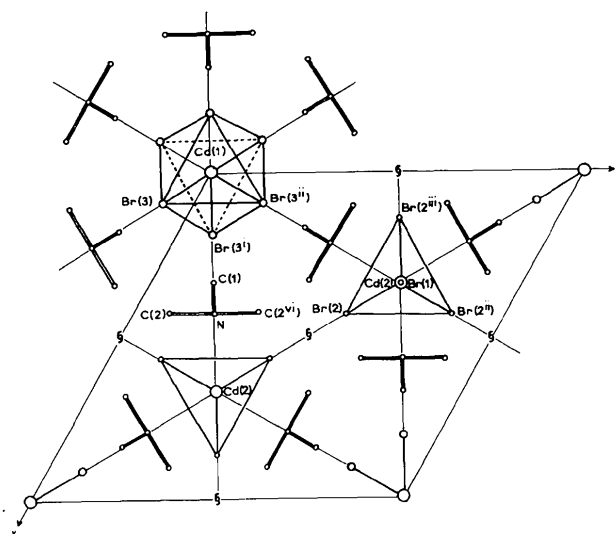
* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34543; 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) avec écarts types

Cd(1)—Br(3)	2,747 (3)	Cd(1)—Br(3 ⁱⁱ)	2,782 (3)
Cd(2)—Br(1)	2,556 (3)	Cd(2)—Br(2)	2,671 (8)
Br(1)—Br(2)	4,192 (7)	Br(2)—Br(2 ⁱⁱ)	4,241 (3)
Br(3)—Br(3 ⁱ)	4,052 (5)	C(1)—N	1,50 (3)
Br(3)—Br(3 ⁱⁱ)	3,762 (2)	C(2)—N	1,49 (3)
Br(3)—Cd(1)—Br(3 ⁱⁱ)	85,09 (3)	Br(3)—Cd(1)—Br(3 ^v)	179,87 (3)
Br(3)—Cd(1)—Br(3 ⁱ)	94,23 (3)	Br(2)—Cd(2)—Br(2 ⁱⁱ)	112,1 (1)
Cd(1)—Br(3 ⁱ)—Cd(1 ^{iv})	76,40 (1)	C(2)—N—C(2 ^{vi})	110,6 (1,5)
Br(2)—Cd(2)—Br(1)	106,6 (1)	C(1)—N—C(2)	110,5 (1,5)
Br(3 ⁱ)—Cd(1)—Br(3 ^v)	86,45 (3)		

Code de symétrie

- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| (i) $2x, x, \frac{1}{2} + z$ | (iv) $0, 0, \frac{1}{2} + z$ |
| (ii) $x, 2x, z$ | (v) $\bar{x}, x, \frac{1}{2} + z$ |
| (iii) $2x, x, z$ | (vi) $x, x - y, z$ |

Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOy .

suivant l'axe senaire, les distances $Br(3) \cdots Br(3^{ii})$ perpendiculaires à l'axe sont de 3,762 (2) Å, les distances $Br(3) \cdots Br(3^i)$ sont égales à 4,052 (5) Å. Les octaèdres forment une chaîne infinie de symétrie C_{3v} suivant l'axe, deux octaèdres contigus ayant une face en commun (Tableau 2).

Le deuxième site cristallographique du cadmium est l'axe 3. L'environnement est tétraédrique de symétrie C_{3v} . Contrairement au dérivé du manganèse, les trois liaisons équivalentes $Cd(2)-Br(2)$ sont nettement plus longues que celle dirigée suivant l'axe $Cd(2)-Br(1)$: 2,671 (8) contre 2,556 (3) Å. L'ion ammonium substitué possède la symétrie C_s , les distances carbone-azote sont équivalentes: 1,50 (3) et 1,49 (3) Å. La distance $Br(1) \cdots N$ égale à 3,36 (2) Å permet d'envisager l'existence d'un pont hydrogène $N-H \cdots Br$. Chaque atome de brome $Br(1)$ serait donc triplement lié aux trois ions ammonium substitués mais, comme l'avaient proposé Caputo *et al.* (1976), ces ponts hydrogène ne peuvent être à l'origine de l'allongement de la liaison métal-halogénure suivant l'axe 3, observé dans le dérivé du manganèse puisque dans le composé du cadmium celle-ci est précisément la plus courte. Les autres distances $N \cdots Br(2)$: 3,83 (2) et $C \cdots Br(2)$: 4,09 (2) Å ne permettent pas d'envisager l'existence d'autre liaison hydrogène.

Les ions ammonium substitués déterminent dans la structure deux types de cavités allongées respectivement suivant les axes 6₃ et 6̄ correspondant à des prismes de symétrie hexagonale et trigonale. Dans le premier type se trouvent des chaînes infinies d'octaèdres ayant une face commune $[Cd_2Br_6]^{2-}$. Dans le deuxième type s'empilent les tétraèdres indépendants $[CdBr_4]^{2-}$. Les ions ammonium substitués assurent l'électroneutralité de la structure.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAPUTO, R. E., ROBERTS, S., WILLET, R. & GERSTEIN, B. (1976). *Inorg. Chem.* **15**(4), 820–823.
- DAOUD, A. (1976). Thèse, Univ. de Dijon, 21000, France.
- DE JONGH, L. J., BLOEMBERGEN, P. & COLPA, J. H. P. (1972). *Physica*, **58**, 305–314.
- GREENWOOD, G. (1933). *Z. Kristallogr.* **85**, 420–424.
- LAMOTTE-BRASSEUR, J., DUPONT, L. & DIDEBERG, O. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 241–246.
- LOSEE, D. B., MCELEARNEY, J. N., SHANKLE, G. E., CARLIN, R. L., CRESSWELL, P. J. & ROBINSON, W. T. (1973). *Phys. Rev. B*, **8**, 2185–2199.
- MOROSIN, D. & LINGAFELTER, E. C. (1961). *J. Phys. Chem.* **65**, 50–53.
- PEERCY, P. S. & MOROSIN, D. (1971). *Phys. Lett. A*, **86**, 409–411.
- PEERCY, P. S., MOROSIN, D. & SAMARA, G. A. (1973). *Phys. Rev. B*, **8**, 3378–3388.
- PETERSON, E. R. & WILLET, R. (1972). *J. Phys. Chem.* **76**, 56–60.
- WILLET, R. D. (1966). *J. Chem. Phys.* **44**, 39–42.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2720–2721

The Structure of the Monomeric Form of Mercury(II) *N,N*-Diisopropyldithiocarbamate [Bis(*N,N*-diisopropyldithiocarbamato)mercury(II)]

BY MASAHISA ITO AND HITOSHI IWASAKI

The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama 351, Japan

(Received 16 January 1979; accepted 20 March 1979)

Abstract. $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NS}_2)_2$, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{HgN}_2\text{S}_4$, α form, monoclinic, $C2/c$, $a = 19.468$ (1), $b = 8.017$ (1), $c = 14.832$ (1) Å, $\beta = 119.18$ (3)°, $U = 2021.3$ Å³, $D_x = 1.818$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 9.18$ mm⁻¹, $Z = 4$. The structure was refined by the block-diagonal least-squares method to $R = 0.064$. The molecules exist as monomers with 2 (C_2) symmetry. The two independent Hg–S bond lengths are 2.445 (4) and 2.645 (4) Å.

Introduction. The crystal structure analysis of mercury(II) *N,N*-diisopropyldithiocarbamate was undertaken as part of a series of studies on metal complexes with sulfur-containing ligands. The compound was prepared by adding mercury(II) dichloride to an aqueous solution of sodium *N,N*-diisopropyldithiocarbamate. Recrystallization from acetone solution gave two types of crystals (the α and β forms), both being plate-like and yellowish. A preliminary report on the structure of the β form has already been published (Iwasaki, Ito & Kobayashi, 1978). The present paper is concerned with the α form, $\alpha\text{-Hg}[\text{S}_2\text{CN}(i\text{-Pr})_2]_2$ ($i\text{-Pr} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$).

A crystal of approximate dimensions $0.20 \times 0.18 \times 0.07$ mm was mounted on a Rigaku automated four-circle diffractometer. Intensities of the reflections up to $2\theta \leq 55^\circ$ were measured with Mo $K\alpha$ radiation monochromatized by a graphite plate. The measurement was made in the ω – 2θ scan mode with a scanning speed of

4° min^{-1} in 2θ , and 1360 independent reflections with $|F_o|$ greater than 3.0 times the standard deviation were obtained. The intensities were corrected for Lorentz, polarization and absorption effects.

The structure was solved by the heavy-atom method, and refined by the block-diagonal least-squares method with the weighting scheme $w = 0.2$ for $|F_o| \leq 60$, 1.0 for $60 \leq |F_o| \leq 170$ and $8000/|F_o|^2$ for $|F_o| \geq 170$. The atomic scattering factors were taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). The

Table 1. *Atomic parameters with estimated standard deviations in parentheses ($\times 10^4$)*

The B_{eq} values are the equivalent isotropic temperature factors (Å²) (Hamilton, 1959).

	x	y	z	B_{eq}
Hg	5000 (0)	7441 (2)	2500 (0)	4.7
S(1)	4728 (2)	8238 (4)	3887 (2)	3.6
S(2)	3777 (2)	5728 (4)	2317 (2)	3.6
C(1)	3959 (6)	6782 (13)	3419 (8)	2.5
N	3566 (5)	6530 (13)	3916 (7)	2.8
C(2)	3684 (6)	7443 (20)	4856 (7)	3.4
C(3)	2913 (6)	5240 (14)	3516 (9)	2.9
C(4)	3501 (7)	9301 (16)	4682 (10)	4.0
C(5)	4505 (7)	7079 (17)	5808 (9)	4.7
C(6)	2117 (7)	6090 (19)	3166 (11)	4.7
C(7)	3101 (8)	3856 (17)	4340 (11)	5.1