

## Structure du Dichloro(thiocyanato-S)mercurate(II) d'Ammonium, $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

*Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique*

ET A. RULMONT ET PH. NYSSEN

*Laboratoire de Chimie Minérale et Spectroscopie Vibrationnelle, Institut de Chimie B6, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique*

(Reçu le 9 février 1982, accepté le 23 novembre 1982)

**Abstract.**  $M_r = 347 \cdot 6$ , monoclinic,  $P2_1$ ,  $a = 9 \cdot 294$  (3),  $b = 4 \cdot 171$  (3),  $c = 9 \cdot 190$  (3) Å,  $\beta = 92 \cdot 84$  (2)°,  $Z = 2$ ,  $V = 355 \cdot 8$  Å<sup>3</sup>,  $D_v = 3 \cdot 24$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 22 \cdot 5$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0 \cdot 71069$  Å,  $T = 290$  K,  $F(000) = 307 \cdot 9$ ,  $R = 0 \cdot 076$  for 865 reflexions [ $I > 2 \cdot 5\sigma(I)$ ]. The coordination of Hg is distorted octahedral. There are two covalent bonds: Hg–S = 2.389 (9) and Hg–Cl = 2.339 (7) Å; Hg is also linked to two Cl atoms at distances of 2.78 (2) Å and to two others at about 3.48 Å. The octahedra have two common Cl atoms and are stacked into chains which develop along the  $b$  axis. These chains are held together through electrostatic interactions with  $\text{NH}_4^+$ . There is also an NH…N hydrogen bond of 2.86 (5) Å.

substituant contient à la fois du soufre et de l'azote comme dans les thiocyanates, Hg a une nette tendance à se coordonner à l'atome de soufre (Lavertue, Hubert & Beauchamp, 1976). Il était intéressant de déterminer la structure de  $\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$  afin de préciser notamment la nature de l'entourage du mercure et des ions ammonium. En effet, jusqu'à ce jour, aucune analyse structurale de cette famille de sels doubles n'a été effectuée; en outre, il est probable que ces composés d'ammonium donnent lieu à l'apparition de transitions de phase de type ordre-désordre de réorientation à basse température. Une interprétation satisfaisante de leur spectre vibrationnel requiert une connaissance préalable de la structure.

**Introduction.** Sauf erreur, il n'est fait aucune mention dans la littérature de l'existence du composé étudié bien qu'un sel double apparenté ait été préparé en solution aqueuse il y a de nombreuses années:  $\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}]$  (Grossmann, 1903). La synthèse des dérivés bromés correspondants a également été réalisée par le même auteur.

A l'état solide, le mercure présente des coordinations fort variées.

Définissant pour Hg une coordination caractéristique ( $m$ ) dans un système  $\text{Hg}L_m$  comme étant le nombre  $m$  de liaisons  $\text{Hg}-L_m$  de même longueur et une coordination effective ( $n$ ) incluant tous les ligands tels que  $D(\text{Hg}-L) < R(\text{Hg}) + R(L)$  ( $R$  = rayon de van der Waals), Grdenić (1965) montre que Hg possède cependant une forte tendance à former des groupements moléculaires digonaux lorsque l'électronégativité  $X(L)$  des substituants est supérieure à 2,5e avec une prédominance, dans ce cas, d'une coordination effective octaédrique. C'est le cas avec le chlore [ $X(L) = 3,0\text{e}$ ] et aussi avec le soufre [ $X(L) = 2,5\text{e}$ ] lorsque celui-ci est lié à un groupement C=N renforçant son caractère accepteur d'électron. Lorsque  $X(L)$  est inférieur à 2,5e, les coordinations caractéristiques et effectives sont généralement tétraédriques. En outre, lorsque le

**Partie expérimentale.** Cristaux obtenus par évaporation lente à température ordinaire d'une solution contenant 0,5g d'urée, 13,5g d' $\text{HgCl}_2$ , 3,8g de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  dans 20cm<sup>3</sup> de méthanol; l'expérience montre que le composé ne cristallise pas en solution aqueuse; l'échantillon utilisé pour les mesures avait les dimensions 0,3×0,2×0,1 mm; intensités diffractées de 1112 réflexions mesurées dans l'intervalle  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  au moyen d'un diffractomètre Hilger & Watts, avec la radiation Mo  $K\alpha$  filtrée par du zirconium et le mode de balayage  $\omega$ ; intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que de l'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968); la structure a été déterminée avec le programme *MULTAN* 80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); la solution ayant le meilleur critère de confiance a fourni les positions des atomes Hg, S et Cl; les atomes C et N ont été obtenus par calcul de Fourier-différence; l'affinement avec la matrice entière des équations normales a été réalisé avec *SHELX* 76 (Sheldrick, 1976) en introduisant les facteurs de température anisotrope uniquement pour Hg, S et Cl; un essai a en effet montré qu'il y avait divergence pour les facteurs de température des atomes C et N lorsqu'ils n'étaient pas isotropes; le facteur  $R$

final est égal à 0,076 pour 865 réflexions considérées comme observées [ $I > 2,5\sigma(I)$ ];  $R_w = 0,083$ ; le schéma de pondération utilisé est de la forme  $w = 1,2228 / [\sigma^2(F) + 0,007628 |F|^2]$ ; les atomes d'hydrogène n'ont pas été inclus dans les calculs; les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

**Discussion.** Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1, les distances ( $\leq 3,5 \text{ \AA}$ ) et les angles correspondants dans le Tableau 2. La structure (Figs. 1 et 2) se compose de chaînes s'étendant parallèlement à l'axe  $b$ ; celles-ci sont formées de molécules  $\text{Cl}(1)-\text{Hg}-\text{SCN}$  reliées entre elles par les atomes  $\text{Cl}(2)$  [ $\text{Hg}-\text{Cl}(2) = 2,782 (17)$  et  $2,785 (17) \text{ \AA}$ ] ainsi que par les atomes  $\text{Cl}(1)$  plus éloignés de  $\text{Hg}$  [ $\text{Hg}-\text{Cl}(1) = 3,476 (7)$  et  $3,493 (7) \text{ \AA}$ ]. L'environnement de  $\text{Hg}$  est ainsi caractérisé par deux liaisons covalentes  $\text{Hg}-\text{S} = 2,389 (9) \text{ \AA}$  et  $\text{Hg}-\text{Cl}(1) = 2,339 (7) \text{ \AA}$ , par deux liaisons à caractère partiellement covalentiel ( $2,78 \text{ \AA}$ ) et, si on étend la sphère de coordination à plus de  $3,5 \text{ \AA}$ ,

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38253: 6 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

par deux liaisons de type van der Waals ( $3,49 \text{ \AA}$ ); au-delà de cette limite on ne rencontre plus d'atome  $\text{Cl}$  ni  $\text{S}$ . La coordination du mercure est donc octaédrique déformée de type  $2+2+2$  (Fig. 3a) en accord avec les observations de Grdenić (1965). Les octaèdres s'empilent en chaînes parallèles à l'axe  $b$ , en mettant en commun une arête  $\text{Cl}(1)-\text{Cl}(2)$ . Les molécules  $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{SCN}$  ne sont pas linéaires [ $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{S} = 152,0 (3)^\circ$ ]. La cohésion des chaînes entre elles est

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et les  $B_{\text{eq}}$  avec les écarts types entre parenthèses*

$$B_{\text{eq}} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

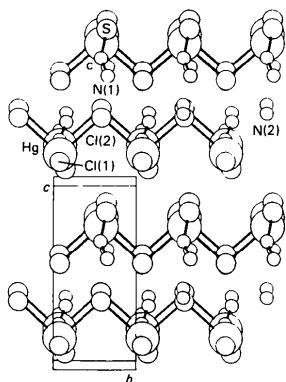
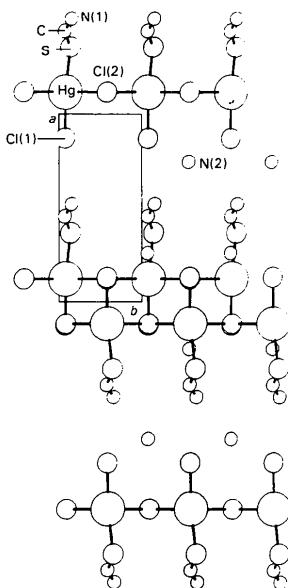
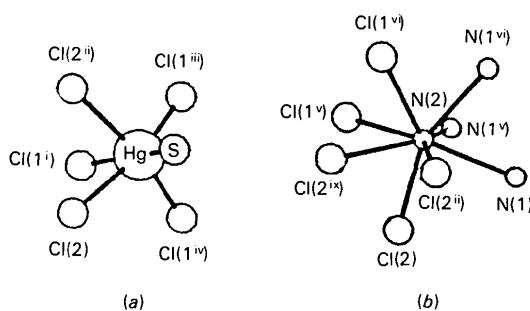
où  $a_i$  est une des trois constantes de la maille directe pour les atomes ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Cl}$  et  $\text{S}$ ) affinés avec les facteurs de température anisotrope de la forme

$$q(hkl) = \exp[-2\pi^2 (U_{11} a^* h^2 + \dots + 2U_{12} a^* b^* U_{12} + \dots)].$$

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Cl(1)	0,1286 (8)	0,0733 (56)	0,1378 (9)	3,7 (2)
Cl(2)	0,8802 (9)	-0,4229 (48)	0,3668 (8)	3,5 (2)
S	0,6368 (10)	0,1388 (56)	0,0737 (9)	5,1 (5)
Hg	0,8799 (1)	0,0767	0,1663 (1)	3,40 (3)
C	0,550 (4)	0,069 (19)	0,229 (4)	3,7 (6)
N(1)	0,484 (3)	0,150 (8)	0,323 (7)	3,8 (6)
N(2)	0,743 (3)	0,065 (12)	0,594 (3)	3,9 (5)

Tableau 2. *Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) ( $< 3,5 \text{ \AA}$ ) et les angles ( $^\circ$ ) correspondants, avec les écarts types entre parenthèses*

Hg—Cl(1 <sup>l</sup> )	2,339 (7)	Cl(1 <sup>ll</sup> )—Hg—Cl(1 <sup>l</sup> )	73,5 (5)	C—N(1)	1,13 (5)	Hg—Cl(2)—Hg <sup>viii</sup>	97,1 (2)
—S	2,389 (9)	Hg <sup>vii</sup> —Cl(1)—N(2 <sup>ll</sup> )	103,2 (13)	Cl(1)—S <sup>lv</sup>	0,498 (23)	—N(2 <sup>viii</sup> )	88,2 (19)
—Cl(2)	2,782 (17)	—N(2 <sup>v</sup> )	103,5 (13)	N(1 <sup>l</sup> )—N(2)—Cl(2)	96 (7)	—N(2 <sup>viii</sup> )	156,9 (19)
—Cl(2 <sup>l</sup> )	2,785 (17)	—Hg <sup>lv</sup>	96,3 (2)	—Cl(2 <sup>ll</sup> )	151 (7)	Hg <sup>vii</sup> —Cl(2)—N(2)	156,2 (19)
—C	3,151 (27)	—Hg <sup>lll</sup>	95,9 (2)	—N(1 <sup>l</sup> )	84 (7)	—N(2 <sup>viii</sup> )	86,9 (19)
—Cl(1 <sup>ll</sup> )	3,476 (7)	—S <sup>lv</sup>	135,4 (3)	—Cl(1 <sup>v</sup> )	71 (7)	N(2)—Cl(2)—N(2 <sup>viii</sup> )	79 (7)
—Cl(1 <sup>l</sup> )	3,493 (7)			—N(1)	76 (9)	C—S—Hg	99,5 (13)
S—C	1,70 (4)	N(2 <sup>v</sup> )—Cl(1)—N(2 <sup>l</sup> )	76 (7)	—Cl(1 <sup>v</sup> )	115 (7)	—N(1)	11 (7)
—N(1)	2,75 (3)	—Hg <sup>lv</sup>	160,3 (13)	—Cl(2 <sup>ll</sup> )	137 (7)	—Cl(1 <sup>ll</sup> )	153 (5)
Cl(1 <sup>l</sup> )—Hg—S	152,0 (3)	—Hg <sup>lll</sup>	102,2 (13)	Cl(2)—N(2)—Cl(2 <sup>ll</sup> )	80 (5)	Hg—S—N(1)	103,0 (13)
—Cl(2)	95,8 (5)	—S <sup>lv</sup>	121 (7)	—N(1 <sup>l</sup> )	152 (7)	—Cl(1 <sup>ll</sup> )	69,5 (3)
—Cl(2 <sup>l</sup> )	96,3 (5)	N(2 <sup>v</sup> )—Cl(1)—Hg <sup>lv</sup>	101,7 (13)	—Cl(1 <sup>v</sup> )	87 (5)	N(1)—S—Cl(1 <sup>ll</sup> )	145 (7)
—C	175,8 (13)	—Hg <sup>lll</sup>	160,5 (13)	—N(1)	83 (7)	N(1)—C—S	152 (7)
—Cl(1 <sup>ll</sup> )	84,1 (5)	—S <sup>lv</sup>	81,8 (3)	—Cl(1 <sup>v</sup> )	136 (5)	—Hg	134,7 (23)
—Cl(1 <sup>l</sup> )	83,7 (5)	Hg <sup>lv</sup> —Cl(1)—Hg <sup>lll</sup>	73,5 (2)	—Cl(2 <sup>ll</sup> )	70 (5)	S—C—Hg	48,4 (13)
S—Hg—Cl(2)	106,7 (5)	—S <sup>lv</sup>	40,1 (3)	Cl(2 <sup>ll</sup> )—N(2)—N(2 <sup>l</sup> )	86 (7)	N(2 <sup>v</sup> )—N(1)—N(2 <sup>l</sup> )	84 (9)
—Cl(2 <sup>ll</sup> )	97,1 (5)			—Cl(1 <sup>l</sup> )	136 (5)	—N(2)	112 (9)
—C	32,1 (13)	Hg <sup>lll</sup> —Cl(1)—S <sup>lv</sup>	81,8 (3)	—N(1)	75 (7)	N(2 <sup>v</sup> )—N(1)—N(2)	101 (9)
—Cl(1 <sup>ll</sup> )	70,5 (3)	C—N(1)—S	17 (7)	—Cl(1 <sup>v</sup> )	86 (5)	Code de symétrie	
—Cl(1 <sup>l</sup> )	78,3 (3)	—N(2 <sup>ll</sup> )	145 (9)	—Cl(2 <sup>ll</sup> )	70 (5)	(i) $1+x, y, z$	
Cl(2)—Hg—Cl(2 <sup>ll</sup> )	97,1 (5)	—N(2 <sup>v</sup> )	109 (9)	N(1 <sup>l</sup> )—N(2)—Cl(1 <sup>v</sup> )	119 (7)	(ii) $x, 1+y, z$	
—C	80,8 (13)	—N(2)	98 (9)	—N(1)	70 (9)	(iii) $1-x, \frac{1}{2}+y, -z$	
—Cl(1 <sup>ll</sup> )	168,0 (5)			—Cl(1 <sup>v</sup> )	65 (7)	(iv) $1-x, -\frac{1}{2}+y, -z$	
—Cl(1 <sup>l</sup> )	94,5 (5)	S—N(1)—N(2 <sup>ll</sup> )	131 (7)	—Cl(2 <sup>ll</sup> )	127 (7)	(v) $1-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$	
Cl(2 <sup>ll</sup> )—Hg—C	81,7 (13)	—N(2 <sup>v</sup> )	122 (7)	N(1 <sup>l</sup> )—N(2)—Cl(1 <sup>v</sup> )	132 (7)	(vi) $1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$	
—Cl(1 <sup>ll</sup> )	94,8 (5)	—N(2)	103 (7)	—Cl(2 <sup>ll</sup> )	138 (7)	(vii) $-1+x, y, z$	
—Cl(1 <sup>l</sup> )	168,3 (5)	N(2)—N(1 <sup>l</sup> )	2,86 (5)	Cl(1)—N(2)—Cl(2 <sup>ll</sup> )	67 (5)	(viii) $x, 1+y, z$	
C—Hg—Cl(1 <sup>ll</sup> )	99,7 (13)	—Cl(2)	3,22 (4)			(ix) $2-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$	
—Cl(1 <sup>l</sup> )	99,0 (13)	—Cl(2 <sup>ll</sup> )	3,29 (4)				
		—N(1 <sup>l</sup> )	3,34 (5)				
		—Cl(1 <sup>l</sup> )	3,38 (4)				
		—N(1)	3,40 (5)				
		—Cl(1 <sup>l</sup> )	3,42 (3)				
		—Cl(2 <sup>ll</sup> )	3,50 (4)				

Fig. 1. Vue de la structure suivant l'axe *a*; l'axe *b* est horizontal.Fig. 2. Vue de la structure suivant l'axe *c*; l'axe *b* est horizontal.Fig. 3. (a) Coordination du mercure dans  $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$ .  
(b) Environnement de l'azote N(2) de l'ion ammonium.

assurée par les ions ammonium. Ces ions se situent dans les cages dissymétriques formées de trois atomes N et de cinq atomes Cl (Fig. 3b). Une des liaisons N—N

est nettement plus courte que les autres: N(2)—N(1) = 2,86 (5) Å et correspond probablement à une liaison hydrogène. Les trois autres H de  $\text{NH}_4^+$  sont moins spécifiquement liés et leurs positions subissent certainement les effets de l'agitation thermique. L'interaction de l'ion ammonium avec ses voisins est donc en grande partie électrostatique.

Un arrangement en chaîne présentant des similitudes avec celui décrit ici a déjà été observé dans un des complexes de  $\text{HgCl}_2$  avec la thiourée (tu):  $[(\text{HgCl}_{\text{tu}})\text{Cl}]_{n/2}\text{HgCl}_2$  (Brotherton & White, 1973). Les chaînes sont formées de molécules Cl—Hg—tu reliées entre elles par des atomes Cl. La liaison entre les chaînes s'effectue dans ce cas par ponts hydrogène entre N et Cl d'une molécule  $\text{HgCl}_2$  logée dans le réseau. Les distances et les angles ont des valeurs comparables à celles mesurées dans  $\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ : Hg—S = 2,40, Hg—Cl(1) = 2,39, Hg—Cl(2) = 2,94 Å et l'angle Cl—Hg—S = 155°.

Tous les complexes de la thiourée avec  $\text{HgCl}_2$  ne possèdent cependant pas ce type de structure (Brotherton, Healy, Raston & White, 1973). En effet, comme le mercure possède une tendance prononcée à former des liaisons avec le soufre des ligands, son entourage sera donc étroitement lié à la stoechiométrie du complexe formé. Ainsi dans le complexe avec la thiosemicarbazide  $[\text{HgCl}_2(\text{tsc})_2]$  où le rapport S/Hg vaut 2, le complexe digonal sera plutôt formé avec les ligands contenant du soufre comme en témoignent les distances interatomiques avec les plus proches voisins de Hg: Hg—S = 2,417 (3) et Hg—Cl = 2,821 (3) Å. On observe dans ce cas une structure en couche dans laquelle il n'y a pas d'enchaînement des atomes Hg par l'intermédiaire du chlore et la coordination de Hg est tétraédrique déformée. Dans le composé avec la thiourée,  $\text{HgCl}_2(\text{tu})_2$ , la coordination effective est également tétraédrique avec une tendance trigonale car un des Cl est situé à 3,22 Å et se trouve ainsi plutôt rejeté dans le réseau sous forme d'ion (Brotherton *et al.*, 1973). Par contre, lorsque le caractère donneur d'électrons du ligand devient trop faible, la liaison Hg—S s'allonge et s'affaiblit; le complexe formé devient moins stable et on voit réapparaître dans le cristal des molécules  $\text{HgCl}_2$ . C'est le cas notamment du complexe dichlorobis(phénoxathiin)mercure(II) (Cheung, McEwen & Sim, 1965). Il s'agit d'une structure en chaîne dans laquelle tous les Cl ont un même type d'entourage: un atome Hg rapproché et un autre plus éloigné. Le mode d'enchaînement devient donc essentiellement différent de celui trouvé dans le sel d'ammonium étudié bien que la coordination reste toujours octaédrique déformée.

L'absence d'ion dans le réseau peut également être un facteur influençant la coordination et surtout le mode d'empilement. Ainsi dans  $\text{HgCl}(\text{SCN})$  et  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , il n'y a pas d'ion libre dans le réseau. Les cristaux contiennent des groupements digonaux mais la nécessité d'assurer une cohésion dans les deux direc-

tions perpendiculaires à l'axe de la molécule confère à l'atome Hg<sup>II</sup> une coordination 6 (=2+4) (Zvonkova & Zhdanov, 1952; Beauchamp & Goutier, 1972). Il faut signaler également qu'en présence de Hg<sup>II</sup> les groupements (SCN)<sup>-</sup> ont tendance à s'unir au mercure plutôt qu'à s'insérer dans le réseau sous forme d'ions. C'est ainsi que K<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub> ne contient pas de molécule digonale mais des ions complexes Hg(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> tétraédriques (Zvonkova & Zhdanov, 1952). Toutefois, il existe certains sels qui contiennent à la fois des groupements (SCN)<sup>-</sup> liés et ioniques; c'est le cas de KHg(SCN)<sub>3</sub> et NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>3</sub>, où Hg a plutôt tendance à former des entités digonales que trigonales et de ce fait un (SCN)<sup>-</sup> se trouve logé dans le réseau sous forme d'ion. Ceci a été confirmé par spectrométrie vibrationnelle (Larbot & Beauchamp, 1973).

Ces quelques considérations montrent combien il est difficile de dégager des règles bien précises sur la cristallochimie du Hg.

En ce qui concerne la structure d'un autre sel, NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>Cl actuellement en cours d'étude, on peut cependant émettre l'hypothèse que celle-ci serait formée de chaînes renfermant cette fois des unités moléculaires Hg(SCN)<sub>2</sub> reliées entre elles par des atomes Cl, comme dans la structure étudiée dans le présent travail. L'absence d'ion (SCN)<sup>-</sup> isolé dans le réseau a d'ailleurs été mise en évidence par l'étude Raman du composé. On trouve en effet une seule fréquence de vibration correspondant au mode d'élongation de valence  $\text{--C}=\text{N}$  située à 2117 cm<sup>-1</sup>. Cette valeur de fréquence est caractéristique de groupements (SCN)<sup>-</sup> liés; lorsque ceux-ci sont isolés dans le réseau, ils vibrent à une fréquence légèrement plus basse (~2050 cm<sup>-1</sup>).

Les auteurs remercient MM les Professeurs J. Toussaint et P. Tarte pour leur intérêt au sujet de ce travail ainsi que M. M. Vermeire pour son assistance technique.

### Références

- BEAUCHAMP, A. L. & GOUTIER, D. (1972). *Can. J. Chem.* **50**, 977–981.  
 BROTHERTON, P. D., HEALY, P. C., RASTON, C. L. & WHITE, A. H. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 334–336.  
 BROTHERTON, P. D. & WHITE, A. H. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2698–2700.  
 CHEUNG, K. K., McEWEN, R. S. & SIM, G. A. (1965). *Nature (London)*, pp. 383–384.  
 CHIEH, C. (1977). *Can. J. Chem.* **55**, 1583–1587.  
 GRDENIĆ, D. (1965). *Q. Rev. Chem. Soc.* **19**, 303–328.  
 GROSSMANN, H. (1903). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **37**, 411–447.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99–101. Birmingham: Kynoch Press.  
 LARBOT, A. & BEAUCHAMP, A. L. (1973). *Rev. Chim. Minér.* **10**, 465–473.  
 LAVERTUE, P., HUBERT, J. & BEAUCHAMP, A. L. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 322–325.  
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN 80. A system of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et de Louvain-la-Neuve, Belgique.  
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 351–359.  
 SHELDICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.  
 ZVONKOVA, Z. V. & ZHDANOV, G. S. (1952). *Zh. Fiz. Khim.* **26**, 586–591.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 326–328

## Structure of Potassium Dihydrogenphosphate, KH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>

BY BOHUMIL KRATOCHVÍL AND JANA PODLAHOVÁ

Department of Inorganic Chemistry, Charles University, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, Czechoslovakia

AND JINDŘICH HAŠEK

Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 162 06 Praha 6, Czechoslovakia

(Received 25 July 1982; accepted 22 November 1982)

**Abstract.**  $M_r = 120.09$ ,  $P2_1/c$ ,  $a = 7.341$  (1),  $b = 8.579$  (2),  $c = 11.975$  (3) Å,  $\beta = 101.98$  (2)°,  $V = 737.8$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_m = 2.14$  (1),  $D_x = 2.16$  (2) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.66$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 480$ ,  $R = 0.038$  for 2161 unique reflections. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tetrahedra are connected through hydrogen bonds so that infinite chains of composition

[HPO<sub>4</sub>H]<sub>n</sub><sup>n-</sup> are formed in the structure parallel to the [201] direction. The chains are held together by the K<sup>+</sup> ions.

**Introduction.** The preparation of KH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> has been described by Amat (1891), and Ebert & Muck (1963) found the exact conditions for its crystallization from