

Les Structures Cristallines et Moléculaires des Complexes Thiocyanato et Isothiocyanato d'Iridium ou de Rhodium(III). II.* Isothiocyanatopenta-ammine iridium(III) dichlorure

PAR HOWARD FLACK

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X de l'Université, 32 Boulevard d'Yvoy, CH-1211 Genève 4, Suisse

(Reçu le 25 juin 1973, accepté le 4 juillet 1973)

Abstract. $[\text{Ir}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, cubic, $Fm\bar{3}m$ (No. 225), $a = 10.314$ (2) Å, $Z = 4$, $D_x = 2.46$ g cm $^{-3}$, F.W. = 405.2, $F(000) = 760$. The colourless crystals were prepared by the method of H.-H. Schmidtke [*Inorg. Chem.* (1966) 5, 1682–1687]. This substance has the K_2PtCl_6 structure similar to fluorite with the isothiocyanate groups being disordered.

Introduction. Un monocristal presque sphérique de rayon 30 μm a été choisi. La prise des données a été effectuée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles (Philips PW 1100) avec la radiation Mo $K\alpha$ et un balayage $\theta/2\theta$. 1319 réflexions indépendantes avec $\sin \theta/\lambda < 1,0$ Å $^{-1}$ ont été enregistrées dont seulement 113 avaient un $|F|$ plus grand que $1,5 \sigma_F$ et ont été retenues pour l'affinement. La symétrie de Laue est $m\bar{3}m$ et la condition pour que la réflexion hkl soit présente est: $h+k$, $k+l$, $(l+h) = 2n$ ce qui indiquent les groupes d'espace $F\bar{4}32$, $F\bar{4}3m$ et $Fm\bar{3}m$. Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et d'un facteur d'absorption ($\mu = 135,3$ cm $^{-1}$) en supposant le cristal sphérique.

On a remarqué que la structure est isotype de celle de plusieurs composés comme $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ qui contiennent six molécules H_2O ou NH_3 (Wyckoff, 1965). Comme on n'a pas pu trouver d'indications de sur-structure ou d'ordre à courte distance, on suppose que les groupes NCS sont distribués au hasard dans les six positions possibles autour des atomes de Ir.

Les paramètres de position, les facteurs de température isotropes et un facteur d'échelle ont été affinés avec le programme de moindres carrés $XFLS3$ (Busing *et al.*, 1971). Les facteurs de diffusion atomique avec les termes $\Delta f'$ et $\Delta f''$ pour Ir, N, S, C et Cl, indiqués dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) ont été utilisés. On n'a jamais pris en considération la contribution des atomes d'hydrogène. La fonction de poids pour le dernier cycle était $w = 1/\sigma^2$ où σ est l'écart-type de F_o . L'affinement, qui portait sur 9 paramètres, a donné un résidu R ($R = \sum |\Delta F| / \sum F_o$) = 3,2%.

Les paramètres de position et de vibration ainsi obtenus sont inscrits dans le Tableau 1, les valeurs de F_o et de $|F_c|$ sont dans le Tableau 2, et les distances interatomiques dans le Tableau 3. La représentation stéréoscopique (Fig. 1) de la structure a été tracée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1970). Pour

des raisons de présentation elle ne montre qu'un seul atome de S situé à la position moyenne $\frac{1}{2}00$ entre les deux sites possibles 0,4900 et 0,5100.

Tableau 1. Paramètres atomiques de $[\text{Ir}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

	Site	Taux d'occupation	x	y	z	B
Ir	4(a)	1,000	0,0	0,0	0,0	6,2 (1) Å 2
Cl	8(c)	1,000	0,25	0,25	0,25	13,5 (4)
S	24(e)	0,166	0,49 (6)	0,0	0,0	15 (11)
N	24(e)	1,000	0,199 (2)	0,0	0,0	14,2 (6)
C	24(e)	0,166	0,32 (1)	0,0	0,0	10 (3)

Tableau 2. Valeurs de h, k, l , F_o , $|F_c|$ pour $[\text{Ir}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

-2	0	0	101	167	0	0	0	101	157	-6	6	6	67	66	-2	-7	7	72	74	-5	1	1	129	126	-2	-6	6	112	116	-2	-5	5	85	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5	3	3	107	136	-1	-1	0	95	95	-9	2	2	132	128	-2	-3	3	95	95	-2	-2	2	87	83
-1	3	1	101	115	-1	-1	0	107	127	-5																								

position spéciale du groupe d'espace. Par conséquent, les distances interatomiques du groupe linéaire N-C-S sont susceptibles d'erreurs importantes.

Les facteurs de température isotropes pour chaque atome sont très élevés. On peut supposer que les vraies positions des atomes sont décalées par rapport aux positions moyennes pour accommoder le groupe NCS désordonné.

La structure du $[\text{Ir}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ est isotype de celle de $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (Snow & Boomsma, 1972), qui montre aussi les facteurs de température très élevés.

Cette détermination fait partie d'une étude sur les structures cristallines et moléculaires des complexes thiocyanato et isothiocyanato d'iridium et de rhodium (III) et fait suite à la première publication (Flack & Parthé, 1973).

Nous tenons à remercier ici le Professeur C. K. Jørgensen qui nous a suggéré ce problème et nous a

donné les monocristaux ainsi que le Professeur E. Parthé pour ses nombreuses discussions critiques.

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). *ORXFLS3: Crystallographic Structure Factor Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- FLACK, H. D. & PARTHÉ, E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1099-1102.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1970). *ORTEP*. Report ORNL-3794 (Second Revision), Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- SNOW, M. R. & BOOMSMA, R. F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1908-1913.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*. 2nd ed. Vol. 3, p. 783. New York: Interscience.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 2611

Magnesium Arsenate, $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_8$

BY NARASIMHAN KRISHNAMACHARI AND CRISPIN CALVO

Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada

(Received 20 June 1973; accepted 2 July 1973)

Abstract. Tetragonal, $a = 6.783$ (2), $c = 18.963$ (4) Å, $V = 842.47$ Å³, $D_m = 3.9$ (1) g cm⁻³, $Z = 6$, $D_c = 4.03$ g cm⁻³, space group $I\bar{4}2d$. Crystals were obtained from a melt (m.p. 1450°C) starting with MgCO_3 and As_2O_5 . 744 unique reflexions were used in a full-matrix least-squares refinement yielding a final R of 0.043. The structure contains two distinct AsO_4 groups with average As-O bond lengths of 1.678 and 1.690 Å. Two of the three Mg ions are octahedrally coordinated and the third occupies a site of $\bar{4}$ symmetry.

Introduction. Data were collected from a crystal of dimensions $0.02 \times 0.01 \times 0.01$ cm. 744 unique reflexions were collected with a Syntex P1 automatic diffractometer (graphite monochromated, Mo $K\alpha$, scintillation counter, check reflexion after every 50, backgrounds measured at either side of the peak, variable scan, $2\theta \leq 80^\circ$). 133 reflexions with positive measure had intensity less than 3σ , where σ was based on counting statistics for the peak and backgrounds. Absorption corrections were not applied ($\langle \mu R \rangle \approx 1.0$). Conditions

Table 1. Atomic parameters for $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_8$

U_{ij} 's in Å² are computed from $\beta_{ij} = 2\pi^2 b_i b_j U_{ij}$ where $T = \exp \{-[\beta_{11}h^2 + 2\beta_{12}hk + \dots]\}$ appears in the structure-factor expression and b_j are reciprocal-lattice cell vectors.

		x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mg(1)	8d	0.2416 (6)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	0.008 (1)	0.005 (1)	0.008 (1)	—	—	-0.000 (1)
Mg(2)	8c	0	0	0.2284 (2)	0.011 (1)	0.007 (1)	0.007 (1)	-0.003 (1)	—	—
Mg(3)	4b*	0	0	$\frac{1}{2}$	0.014 (5)	U_{11}	0.013 (4)	—	—	—
As(1)	8d	-0.3446 (1)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	0.0050 (3)	0.0045 (3)	0.0053 (3)	—	—	-0.0005 (3)
As(2)	4a	0	0	0	0.0036 (6)	U_{11}	0.0053 (4)	—	—	—
O(1)	16e	0.0566 (7)	0.2074 (7)	0.0438 (2)	0.009 (2)	0.004 (1)	0.010 (2)	0.000 (1)	-0.004 (1)	-0.002 (1)
O(2)	16e	0.4937 (9)	0.2883 (9)	0.1925 (2)	0.007 (2)	0.023 (3)	0.010 (1)	-0.001 (2)	0.005 (2)	-0.010 (2)
O(3)	16e	0.2206 (8)	0.5464 (8)	0.1017 (3)	0.009 (2)	0.006 (2)	0.017 (2)	-0.003 (1)	-0.003 (2)	0.000 (1)

* Site is half occupied.