

Détermination Structurale de $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$: Configuration Absolue de l'Ion Complexe

PAR C. BROUTY, P. SPINAT ET A. WHULER

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Tour 16, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 1 avril 1977, accepté le 29 avril 1977)

The crystal structure of $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. It is orthorhombic with space group $P2_12_12_1$. The lattice constants are $a = 14.753(4)$, $b = 13.513(4)$, $c = 9.202(3)$ Å, with four formula units in the unit cell. The structure was refined by full-matrix least-squares methods with anisotropic thermal parameters to a final $R = 0.070$ for 2214 hkl . The absolute configuration of the ion $(-)_D\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ determined by Bijvoet's method is $\Delta(\lambda\delta\delta)$. Intermolecular cohesion is assumed by $\text{N-H}\cdots\text{S}$ and $\text{N-H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds: the three independent thiocyanates have different types of hydrogen interactions. They bridge two or three complex ions. One $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ is linked by hydrogen bonds with eight $(\text{SCN})^-$, to ten other complex ions.

Introduction

Les déterminations structurales de l'ensemble des composés de la série $[\text{M(en)}_3](\text{SCN})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}^{\text{III}}$, Cr^{III}) ont été publiées pour les cristaux racémiques et racémiques actifs (Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1976, 1977*a,b*). Les résultats obtenus ont permis de définir la conformation des ions complexes, et de décrire les différents modes de cohésion intermoléculaire existant entre ces ions complexes et les groupements $(\text{SCN})^-$. L'étude structurale du cristal actif $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$, doit permettre de rechercher s'il existe, pour les thiocyanates, de nouveaux types d'environnement par liaisons hydrogène. De plus, la détermination de la conformation de l'ion $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ est un élément important, qui permettra de comparer les différentes conformations apparaissant, non seulement dans les cristaux d'une même série $(\text{SCN})^-$, mais aussi dans les divers composés $[\text{Cr(en)}_3] X_n$ ($X = \text{Cl}^-$, $[\text{Co(CN)}_6]^{3-}$, $[\text{Ni(CN)}_5]^{3-}$, etc.). Dans ces complexes, $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ se présente en effet sous les quatre conformations possibles (*lel-lel-lel*), (*lel-lel-ob*), (*lel-ob-ob*) et (*ob-ob-ob*), la forme (*lel-lel-lel*) étant moins fréquente que dans les cristaux contenant les ions $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ (Raymond, Corfield & Ibers, 1968*a,b*; Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975, 1977; Brouty *et al.*, 1977*a,b*; Kushi, Kuramoto & Yoneda, 1976).

Etude expérimentale

$(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$ est préparé par substitution à partir du chlorure $(-)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$ en présence d'un excès de 100% de NH_4SCN (Brouty *et al.*, 1975). La recristallisation est effectuée par évaporation d'une solution aqueuse (pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -87^\circ$).

La maille cristalline, de symétrie orthorhombique, possède les paramètres affinés suivants: $a = 14,753 \pm 0,004$, $b = 13,513 \pm 0,004$, $c = 9,202 \pm 0,003$ Å, $V = 1835$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,471$ g cm⁻³ (Brouty *et al.*, 1975).

Le groupe de symétrie est $P2_12_12_1$, conformément aux réflexions observées $h00$ $h = 2n$; $0k0$ $k = 2n$; $00l$ $l = 2n$, et à l'absence de centre de symétrie imposée par l'activité optique des cristaux.

Les mesures des intensités de diffraction sont recueillies à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Philips PW 1100, à partir d'un cristal de taille approximative $0,2 \times 0,2 \times 0,1$ mm. La radiation utilisée est $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ (monochromateur graphite) et les réflexions sont collectées par intégration en ω pour $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$. La mesure de trois raies de référence toutes les 96 réflexions permet de contrôler la stabilité des comptages. Les fonds continus sont déterminés à partir d'une courbe d'étalonnage $FC = f(\theta)$. 4512 réflexions sont ainsi mesurées puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Des corrections d'absorption n'ont pas été jugées nécessaires, compte tenu de la taille du cristal et de la valeur de son coefficient d'absorption linéaire $\mu(\lambda\text{Mo}) = 10,65$ cm⁻¹.

Détermination structurale

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd. Des sections de Harker perpendiculaires à l'axe c permettent de localiser l'atome de chrome. L'ensemble des positions des atomes autres que les hydrogène sont alors obtenues à partir de sections de Fourier tridimensionnelles. Le programme d'affinement utilisé est *AFFINE*, basé sur la méthode des moindres carrés en matrice complète et dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin

& Levy, 1962). Les facteurs de diffusion atomique sont calculés à partir de tables publiées par Moore (1963); les composantes de la dispersion anormale sont extraites des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962): $\Delta f''(\text{Cr}) = 0,75$ et $\Delta f''(\text{S}) = 0,20$.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de Debye des 22 atomes 'lourds' conduit, dans une première étape, à une valeur $R = 0,098$ pour 2013 réflexions ($F_o > 0,05F_o \text{ max}$). Après avoir introduit dans les calculs les positions des 24 hydrogène calculées par *FINDH* (Raymond *et al.*, 1968a), la

solution définitive est alors obtenue par affinements successifs des positions et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes autres que les hydrogène: $R = 0,070$ pour 2214 hkl ($F_o > 0,02F_o \text{ max}$ et $\sin \theta/\lambda < 0,65$). Les positions des 24 hydrogène de l'éthylènediamine ne peuvent être affinées, le nombre de réflexions ayant une intensité significative étant insuffisant. L'étude thermogravimétrique de (-)-Cr(en)₃(SCN)₃ avait révélé (Brouty *et al.*, 1975) un taux d'hydratation cristalline correspondant à 0,50 H₂O. Or, il ne reste en fin d'étude structurale aucun résidu de densité électronique sur les sections de Fourier différence. Il faut donc conclure que le cristal étudié est anhydre. Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des coordonnées atomiques de la structure.*

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique de (-)-Cr(en)₃(SCN)₃

Les atomes de carbone et d'azote des groupements thiocyanates sont notés CS et NS.

	x	y	z	B
Cr	8107 (1)	7553 (1)	7343 (1)	1,7
N(1)	7681 (4)	6227 (5)	6436 (8)	2,8
N(2)	8534 (4)	8763 (5)	8519 (8)	2,7
N(3)	6885 (4)	7442 (5)	8440 (7)	2,6
N(4)	9233 (4)	7646 (5)	6003 (7)	2,3
N(5)	8803 (5)	6799 (5)	8971 (7)	2,7
N(6)	7522 (4)	8382 (6)	5668 (8)	3,1
C(1)	6916 (5)	5819 (5)	7327 (10)	3,1
C(2)	9267 (8)	8468 (8)	9545 (13)	4,9
C(3)	6311 (5)	6670 (6)	7737 (11)	3,2
C(4)	9067 (6)	8387 (8)	4829 (10)	3,6
C(5)	9065 (8)	7499 (10)	10155 (11)	4,8
C(6)	8099 (6)	8297 (7)	4334 (9)	3,4
H1(N1)	7497	6329	5550	4,0
H2(N1)	8129	5808	6429	4,0
H1(N2)	8739	9212	7927	4,0
H2(N2)	8079	9002	9008	4,0
H1(N3)	6986	7279	9341	4,0
H2(N3)	6606	8009	8411	4,0
H1(N4)	9701	7827	6514	4,0
H2(N4)	9337	7070	5615	4,0
H1(N5)	8456	6338	9327	4,0
H2(N5)	9289	6532	8606	4,0
H1(N6)	6982	8157	5484	4,0
H2(N6)	7486	8999	5929	4,0
H1(C1)	6585	5348	6775	4,0
H2(C1)	7148	5512	8178	4,0
H1(C2)	9828	8442	9040	4,0
H2(C2)	9306	8941	10307	4,0
H1(C3)	5858	6451	8396	4,0
H2(C3)	6031	6934	6892	4,0
H1(C4)	9172	9035	5193	4,0
H2(C4)	9463	8263	4036	4,0
H1(C5)	8580	7557	10828	4,0
H2(C5)	9587	7253	10641	4,0
H1(C6)	8005	7674	3879	4,0
H2(C6)	7957	8812	3669	4,0
S(1)	4420 (2)	4474 (2)	7249 (4)	4,7
CS(1)	5186 (6)	4278 (6)	8462 (11)	3,6
NS(1)	5738 (6)	4152 (8)	9322 (12)	5,8
S(2)	9162 (2)	1128 (2)	7754 (4)	4,5
CS(2)	8418 (6)	904 (6)	6496 (11)	3,4
NS(2)	7879 (6)	693 (7)	5638 (10)	4,9
S(3)	8819 (2)	4088 (2)	8626 (3)	3,9
CS(3)	8227 (6)	3804 (6)	7199 (10)	3,4
NS(3)	7818 (7)	3627 (7)	6167 (10)	5,4

Détermination de la configuration absolue de l'ion (-)-[Cr(en)₃]³⁺

La configuration absolue de l'ion (-)-[Cr(en)₃]³⁺ est déterminée par la méthode de Bijvoet, en utilisant la radiation Cu K α (Bijvoet, Peerdeman & Van Bommel, 1951). Les facteurs de structure de 15 paires de réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ telles que $\Delta F \geq 11\%$, $\Delta F(\%) = \frac{|F_c|_{hkl} - |F_c|_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|/2}{|F_c|_{hkl} + |F_c|_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}} \times 100$, sont calculés à partir des coordonnées atomiques (Tableau 1) décrivant l'ion (-)-[Cr(en)₃]³⁺ dans une chiralité gauche (sens inverse du sens trigonométrique) et en introduisant la partie imaginaire de la dispersion anormale du

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, avec les amplitudes de vibration (r.m.s.) le long des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration, des atomes autres que les hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32701: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Détermination de la configuration absolue de (-)-[Cr(en)₃]³⁺

Radiation utilisée: λ Cu K α .										
hkl	$ F_c _{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$		$ F_c _{hkl}$	F_o, hkl		$F_o, \bar{h}\bar{k}\bar{l}$	$\Delta F_c(\%)$			
3 1 1	66,0	>	59,2	86 (1)	>	78 (1)	11			
3 2 1	33,2	<	49,1	44 (1)	<	63 (1)	39			
1 2 2	58,1	>	52,8	70 (1)	>	64 (1)	10			
6 4 2	64,3	>	56,1	77 (1)	>	69 (2)	14			
1 2 3	53,3	>	46,4	62 (1)	>	55 (1)	14			
1 7 3	46,1	>	38,4	53 (1)	>	44 (1)	18			
6 2 4	51,6	<	58,6	62 (2)	<	70 (1)	13			
10,2,4	42,1	>	36,8	48 (2)	>	42 (1)	13			
1 4 4	42,5	<	48,5	47 (1)	<	54 (1)	13			
3 6 5	42,5	<	49,6	48 (3)	<	56 (2)	15			
4 1 6	48,9	<	54,8	56 (2)	<	63 (1)	11			
2 1 6	38,2	<	43,4	43 (1)	<	49 (2)	13			
2 2 6	45,1	>	39,9	51 (3)	>	44 (1)	12			
4 3 6	40,8	<	45,7	45 (2)	<	51 (1)	11			
2 4 6	44,0	<	52,4	49 (2)	<	59 (2)	17			

chrome ($\Delta f'' = 2,6$) et du soufre ($\Delta f'' = 0,6$). La comparaison des inégalités entre facteurs de structure observés ($F_o > 0,2F_o$ max) et calculés, des paires de Friedel retenues précédemment (Tableau 2) confirme la configuration gauche Δ de l'ion $(-)_D\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ (IUPAC, 1970).

Il faut noter qu'une telle détermination est aussi possible à l'aide de la radiation Mo $K\alpha$, malgré la valeur assez faible de $\Delta f''(\text{Cr})$. Il existe en effet, par affinement de la structure, un écart appréciable sur la valeur du facteur de fiabilité en faveur de la configuration gauche ($R_{\text{gauche}} = 0,070$ et $R_{\text{droit}} = 0,074$) (méthode de Hamilton, 1965).

Description de la structure

L'ion complexe $(-)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$

L'ion complexe étant situé en position générale, les atomes de ses trois ligands chélatés éthylènediamine sont tous indépendants. Les valeurs des longueurs et angles de liaisons covalentes (Tableaux 3 et 4) sont conformes à celles rencontrées dans de nombreuses structures comprenant cet ion complexe (Raymond *et al.*, 1968*a,b*; Whuler *et al.*, 1975, 1977; Brouty *et al.*, 1977*a*). La taille de $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ et l'angle de ses ligands chélatés ne sont donc nullement influencés dans les cristaux actifs ou racémiques par la nature de l'ion extérieur ou la symétrie de ces composés. Seuls les complexes racémiques actifs possèdent donc des ions $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ dont la longueur de liaison Cr-N est modifiée par la présence d'un ion antagoniste $[\text{M(en)}_3]^{3+}$ de nature différente (Whuler *et al.*, 1976; Brouty *et al.*, 1977*b*).

Tableau 3. Longueurs de liaison (Å) dans $(-)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$

Cr-N(1)	2,075 (5)
Cr-N(2)	2,059 (5)
Cr-N(3)	2,072 (5)
Cr-N(4)	2,073 (5)
Cr-N(5)	2,083 (6)
Cr-N(6)	2,092 (6)
Moyenne	2,076
N(1)-C(1)	1,500 (9)
N(2)-C(2)	1,490 (9)
N(3)-C(3)	1,491 (9)
N(4)-C(4)	1,494 (9)
N(5)-C(5)	1,494 (9)
N(6)-C(6)	1,499 (9)
Moyenne	1,495
C(1)-C(3)	1,504 (9)
C(2)-C(5)	1,455 (14)
C(4)-C(6)	1,504 (9)
Moyenne	1,487
N-H	0,87
C-H	0,95

Tableau 4. Angles de liaison ($^\circ$) dans $(-)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$

N(1)-Cr-N(3)	82,5 (3)
N(1)-Cr-N(4)	93,2 (3)
N(1)-Cr-N(5)	90,9 (3)
N(1)-Cr-N(6)	92,3 (4)
N(2)-Cr-N(3)	93,9 (4)
N(2)-Cr-N(4)	91,1 (4)
N(2)-Cr-N(5)	87,9 (4)
N(2)-Cr-N(6)	95,1 (4)
N(3)-Cr-N(5)	92,5 (4)
N(3)-Cr-N(6)	92,2 (4)
N(4)-Cr-N(5)	93,6 (4)
N(4)-Cr-N(6)	87,9 (3)
Cr-N(1)-C(1)	109,0 (8)
N(1)-C(1)-C(3)	108 (1)
C(1)-C(3)-N(3)	108 (1)
C(3)-N(3)-Cr	109,5 (8)
Cr-N(2)-C(2)	110,1 (9)
N(2)-C(2)-C(5)	110 (1)
C(2)-C(5)-N(5)	110 (1)
C(5)-N(5)-Cr	110,0 (9)
Cr-N(4)-C(4)	109,8 (8)
N(4)-C(4)-C(6)	109 (1)
C(4)-C(6)-N(6)	107 (1)
C(6)-N(6)-Cr	109,2 (8)
Cr-N-H	
H-N-H	
H-N-C	109,5
H-C-H	
H-C-C	

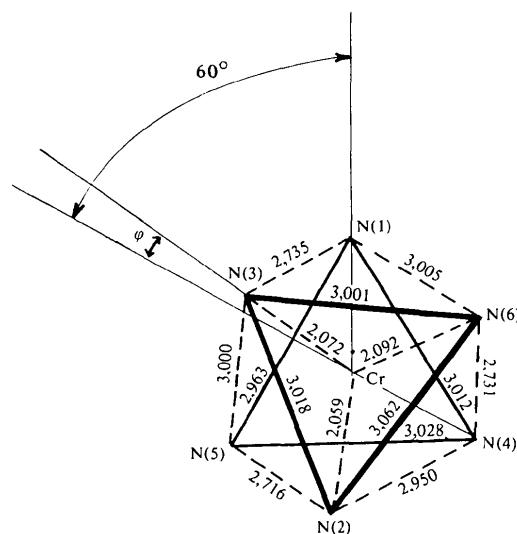
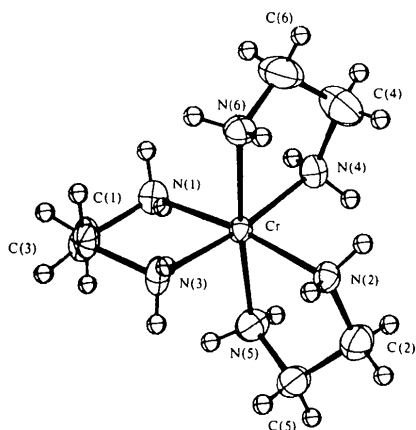


Fig. 1. Déformation de l'ion $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$.

$[\text{M(en)}_3]^{3+}$ subit toujours dans les cristaux une légère déformation par rapport à la symétrie 'octaédrique': les deux triangles de base de l'octaédre (Fig. 1) font ici un angle $\phi = 6,7^\circ$ par rapport à leur position théorique

Tableau 5. *Caractéristiques concernant la conformation de l'ion complexe $(-)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$*

Conformation	Distances (Å) au plan moyen N(1) N(4) N(5)		Longueurs (Å) de liaison C—C	Distances (Å) des carbone au plan moyen du ligand
C(1)	} <i>lel</i>	0,415	1,504	+0,369
C(3)		0,915		-0,337
$\Delta C(1)-C(3) $		1,500		
C(2)	} <i>ob</i>	1,411	1,455	+0,373
C(5)		0,687		-0,234
$\Delta C(2)-C(5) $		0,724		
C(4)	} <i>ob</i>	0,727	1,504	-0,283
C(6)		1,425		+0,424
$\Delta C(4)-C(6) $		0,698		

Fig. 2. Ion $(-)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ de configuration absolue $\Delta(\lambda\delta\delta)$, dessiné par ORTEP (Johnson, 1965).

d'antiprisme. Cette valeur, sensiblement inférieure à celle décrite dans $(\pm)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ ($8,2^\circ$) de symétrie monoclinique (Brouty *et al.*, 1977a), tend à se rapprocher de celle observée ($6,5^\circ$) dans $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$ de symétrie trigonale (Whuler *et al.*, 1975). L'angle ε , traduisant l'écart au parallélisme de ces deux triangles de base, vaut 2° .

L'étude des caractéristiques géométriques des trois ligands (Tableau 5) montre que l'ion $(-)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ possède la conformation $(lel-ob-ob)$, le ligand (*lel*) ne présentant aucune déformation comme en témoignent les positions symétriques de C(1) et C(3) par rapport au plan moyen du cycle chélaté; une telle conformation a déjà été observée dans $(\pm)\text{-[Cr(en)}_3\text{][Ni(CN)}_5\text{]}$ de symétrie monoclinique (Raymond *et al.*, 1968a). La configuration absolue de l'ion $(-)\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ s'écrit donc: $\Delta(\lambda\delta\delta)$ (IUPAC, 1970) (Fig. 2).

Il apparaît ainsi que, dans la série des complexes thiocyanates, l'ion $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ possède des conformations différentes, suivant que les cristaux sont actifs (*lel-ob-ob*) ou racémiques [*lel-lel*-(70% *lel*, 30% *ob*)] (Brouty *et al.*, 1977a). Il en est de même dans la série

chlorée puisque la conformation observée dans $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est (*lel-lel-lel*) tandis qu'elle est (*lel-lel-ob*) ou [*lel*-(60% *lel*, 40% *ob*)-*ob*] dans $(+)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Whuler *et al.*, 1975, 1977).

Arrangement structural

La projection de la structure perpendiculairement à [010] est représentée par la Fig. 3. Les ions complexes se répartissent dans de larges feuilletts (épaisseur ~ 5 Å) parallèles à la famille de plans (100) et situés autour de $x = \frac{1}{4}$ et $x = \frac{3}{4}$. Dans chacun de ces feuilletts les thiocyanates SCN(2) et SCN(3) s'intercalent entre les ions complexes (Fig. 4). Les thiocyanates SCN(1) se situent dans des zones de faible densité atomique, délimitées par deux feuilletts consécutifs. Les longueurs et angles de liaison S—C—N sont répertoriés dans le Tableau 6.

Il existe une grande similitude d'arrangement structural entre ce composé et $(+)\text{-Co(en)}_3(\text{NO}_3)_3$ (Witiak, Clardy & Martin, 1972). Ce dernier complexe de même symétrie $P2_12_1$ possède, en effet, non seulement des paramètres cristallins ($a = 14,570$, $b = 12,607$, $c = 8,756$ Å) comparables à ceux de $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$, mais aussi une répartition identique des ions complexes (Co: $x = 0,8393$, $y = 0,7439$, $z =$

Tableau 6. *Distances (Å) et angles ($^\circ$) de S—C—N*

S(1)—CS(1)	1,611 (8)
CS(1)—NS(1)	1,147 (9)
S(1)⋯NS(1)	2,759 (9)
Angle	179 (2)
S(2)—CS(2)	1,624 (8)
CS(2)—NS(2)	1,156 (9)
S(2)⋯NS(2)	2,779 (8)
Angle	176 (2)
S(3)—CS(3)	1,623 (7)
CS(3)—NS(3)	1,151 (9)
S(3)⋯NS(3)	2,774 (8)
Angle	178 (2)

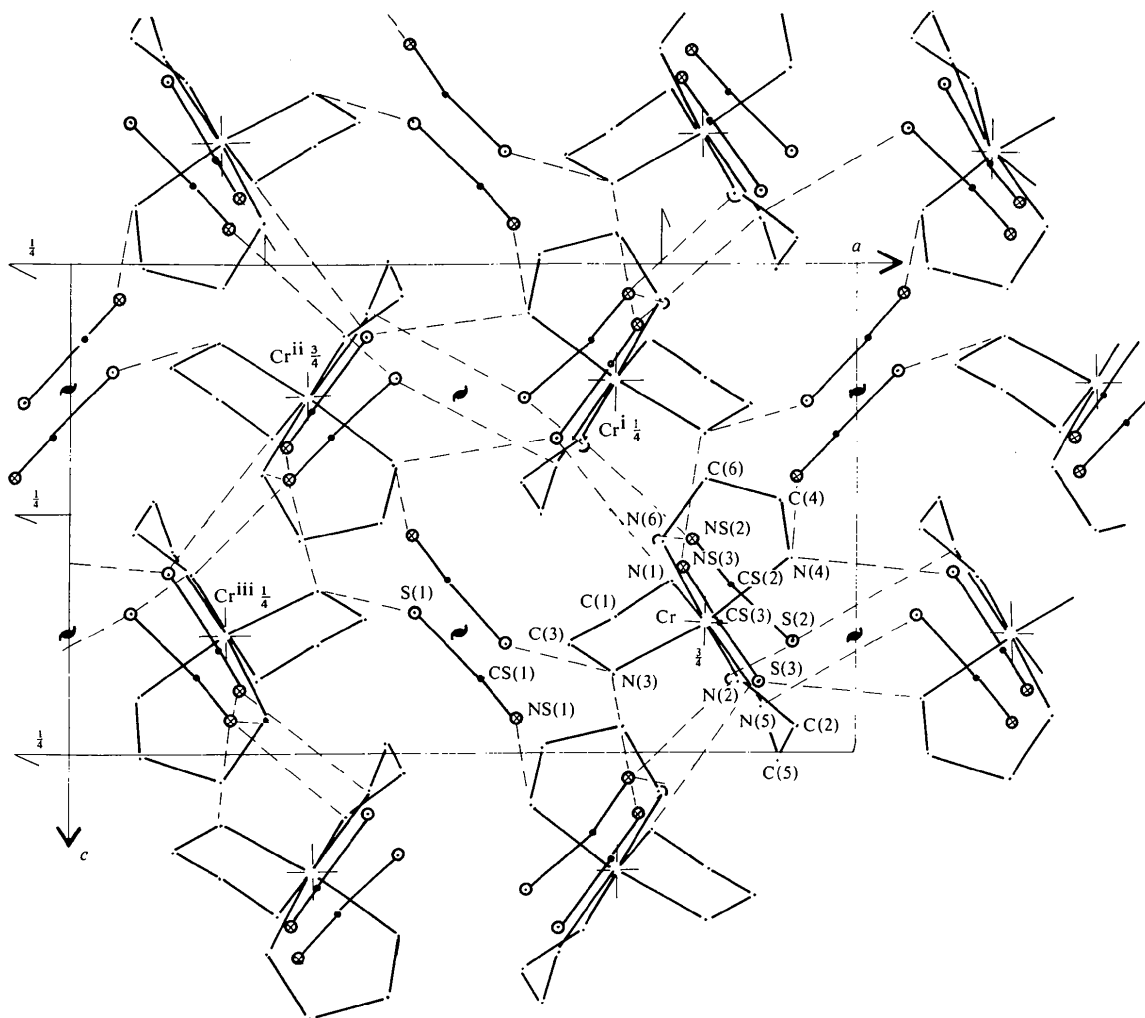


Fig. 3. Projection de la structure perpendiculaire à [010]. \odot Cr, \bullet C et N, \circ S, \bullet Cs, \otimes NS, \oslash atome traduit ($\pm b$), — — — liaisons hydrogène.

0,7425 – position *D*). De plus, l'insertion des trois groupements $(\text{NO}_3)^-$ entre les octaèdres est similaire à celle des $(\text{SCN})^-$, puisque deux nitrates sont situés à l'intérieur des feuillets précédemment décrits, tandis que le troisième s'intercale entre ces feuillets.

Cohésion intermoléculaire

La cohésion intermoléculaire est assurée par des liaisons hydrogène reliant les thiocyanates aux groupements amine des ions complexes (Tableau 7). Les liaisons $\text{N}-\text{H}\cdots\text{NS}$ [excepté $\text{N}(6)-\text{H}2(\text{N}6)\cdots\text{NS}(2)$] sont fortes, leur distance moyenne $\text{N}\cdots\text{NS} = 2,919 \text{ \AA}$ étant notablement plus courte que celle observée dans $(\pm)\text{-Cr}(\text{en})_3(\text{SCN})_3 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ ($3,022 \text{ \AA}$) (Brouty *et al.*, 1977) et $(\pm)\text{-Co}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$ ($3,024 \text{ \AA}$) (Brouty *et al.*, 1976). Dans les liaisons $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$, la valeur moyenne $\text{N}\cdots\text{S} = 3,450 \text{ \AA}$ est comparable à celle du racémique

de cobalt ($3,455 \text{ \AA}$), les forces d'interaction $\text{H}\cdots\text{S}$ étant intermédiaires (moyenne $\text{H}\cdots\text{S} = 2,67 \text{ \AA}$) entre celles décrites dans les deux racémiques (Co $2,50$; Cr $2,74 \text{ \AA}$).

La Fig. 5 schématise l'environnement par liaisons hydrogène d'un ion complexe: $(-)[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ est porteur de neuf liaisons hydrogène [$\text{N}\cdots\text{NS}$ ($\times 4$), $\text{N}\cdots\text{S}$ ($\times 5$)], un atome d'hydrogène restant libre sur chacun des trois ligands [$\text{H}2(\text{N}1)$, $\text{H}1(\text{N}5)$ et $\text{H}1(\text{N}6)$]. Seules deux liaisons hydrogène convergent vers le même thiocyanate, qui relie ainsi deux ligands du même complexe. Dans ces conditions, un ion complexe est relié à dix autres par interaction hydrogène avec huit thiocyanates.

Chacun des trois groupements indépendants $(\text{SCN})^-$ possède un mode de liaison hydrogène distinct: (i) une liaison sur le soufre et une liaison sur l'azote [$\text{SCN}(1)$], (ii) deux liaisons sur le soufre et une sur l'azote

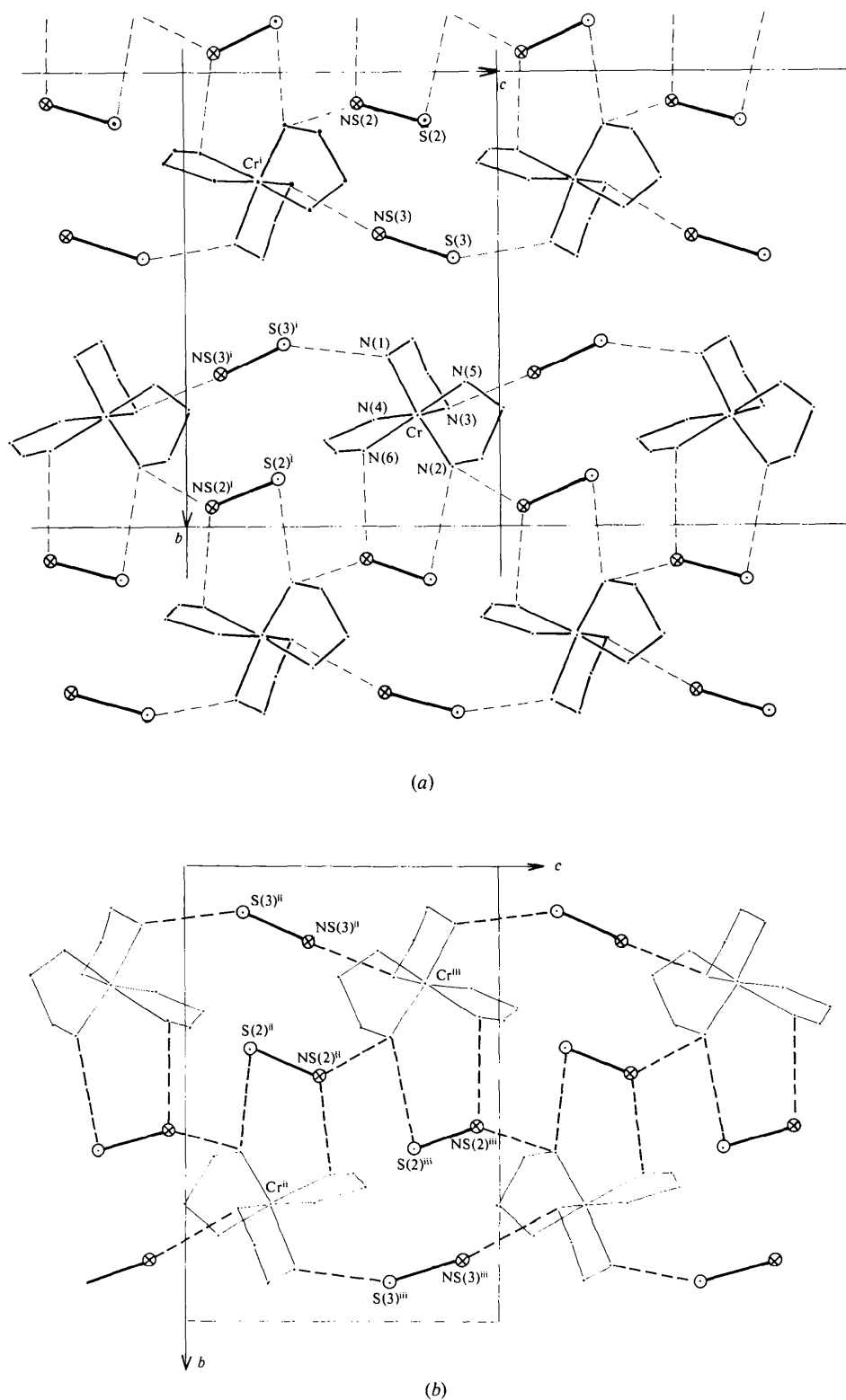


Fig. 4. Répartition structurale dans deux feuillets consécutifs: (a) feuillet $x \sim \frac{1}{4}$ et (b) feuillet $x \sim \frac{1}{4}$ ---- Liaison hydrogène.

[SCN(3)], (iii) deux liaisons sur le soufre et deux sur l'azote [SCN(2)]. $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$ est donc la première structure de la série $[M(\text{en})_3](\text{SCN})_3$ qui présente des thiocyanates portant moins de deux liaisons hydrogène sur leur atome d'azote (Brouty *et al.*, 1976, 1977a,b). Les groupements SCN(1) (Fig. 3)

Tableau 7. *Liaisons hydrogène de $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$*

Les indices correspondent aux atomes homologues suivants, ramenés dans la maille initiale: (i) $\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (iii) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

$A-H \cdots B$	$A \cdots B$ (Å)	$H \cdots B$ (Å)	$A-H \cdots B$ (°)
N(1)–H1(N1)–S(3 ⁱ)	3,430 (6)	2,69	144
N(2)–H1(N2)–S(2) (+b)	3,402 (6)	2,67	143
N(2)–H2(N2)–NS(2 ⁱ) (+c)	2,947 (9)	2,10	164
N(3)–H1(N3)–NS(3 ⁱ) (+c)	2,928 (6)	2,10	159
N(3)–H2(N3)–S(1 ⁱⁱⁱ)	3,413 (5)	2,56	165
N(4)–H1(N4)–S(3 ⁱⁱⁱ) (+a)	3,489 (5)	2,77	141
N(4)–H2(N4)–NS(1 ⁱ)	2,881 (9)	2,04	163
N(5)–H2(N5)–S(2 ⁱⁱⁱ) (+a)	3,515 (6)	2,66	167
N(6)–H2(N6)–NS(2) (+b)	3,167 (9)	2,38	151

relient deux ions complexes et assurent uniquement la cohésion entre deux feuillets d'octaédres consécutifs; leurs interactions hydrogène sont très fortes. Par contre, SCN(2) et SCN(3), servant de pont entre trois ions complexes (Fig. 5), assurent à la fois une cohésion inter et intra feuillets structuraux. A l'intérieur d'un feuillet (Fig. 4a) les ions complexes sont respectivement reliés à quatre autres et forment des doubles chaînes parallèles à l'axe c , disposées en quinconce dans deux feuillets consécutifs (Fig. 4a et b).

Pour conclure cette étude, il est intéressant de voir si la forme (*lel-ob-ob*) observée pour l'ion $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ est en accord avec les hypothèses de Raymond *et al.* (1968c) proposant une corrélation entre conformation et interactions par liaisons hydrogène. Dans $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$, l'ion $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ est porteur de cinq liaisons hydrogène AXIALES, ayant des angles $\text{N-H} \cdots B > 160^\circ$ (moy.). Dans ces conditions les problèmes d'encombrement stériques avancés par Raymond *et al.* (1968c) deviennent suffisamment importants pour que $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ ne puisse avoir la conformation (*lel-lel-lel*). Par contre, dans $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Whuler *et al.*, 1975), la conformation (*lel-lel-lel*) est compatible

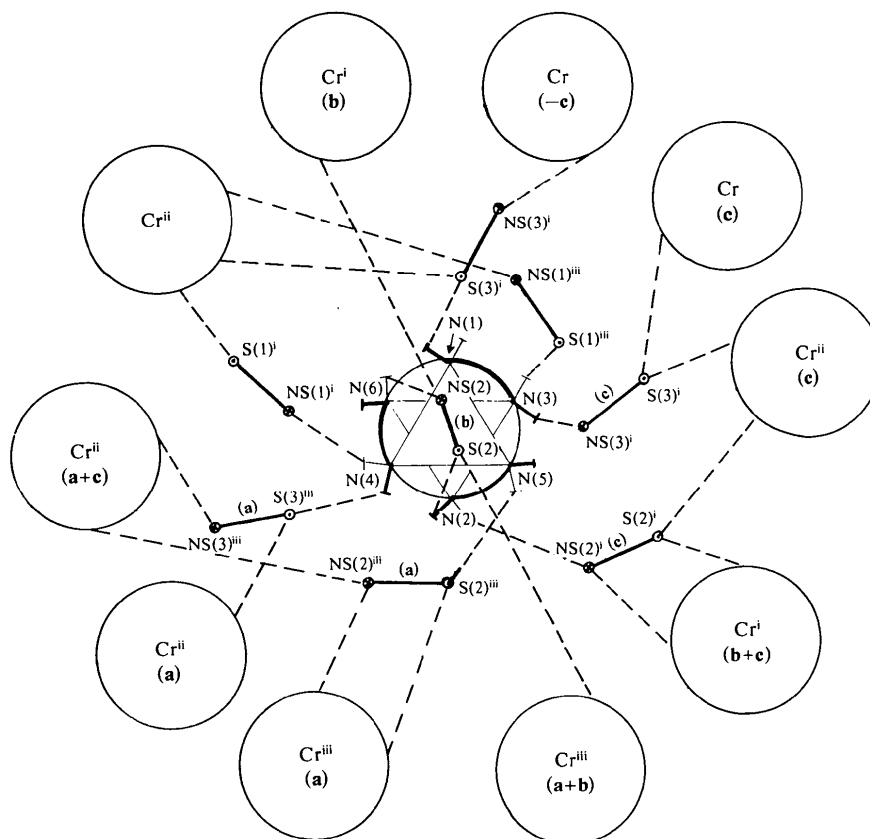


Fig. 5. Représentation schématique de la cohésion intermoléculaire par liaisons hydrogène autour d'un ion complexe (les ions complexes autres que l'ion central sont figurés par des cercles). —| Hydrogène équatorial H(1), —| hydrogène axial H(2), (a), (b), (c) translations de maille, ⊗—⊙ thiocyanate, --- liaison hydrogène, () ligand du complexe. Les longueurs et angles n'ont ici aucune signification physique.

avec la présence de six liaisons hydrogène axiales puisque celles-ci ont une valeur angulaire moyenne $\text{N-H}\cdots\text{B} < 140^\circ$.

Il apparaît ainsi que le nombre total n de liaisons hydrogène portées par l'ion complexe [$n = 15$ dans $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $n = 9$ dans $(-)\text{-Cr(en)}_3(\text{SCN})_3$] ne peut être un facteur suffisant pour expliquer ces problèmes de conformation. Les critères déterminants sont donc bien (1) le nombre de liaisons hydrogène axiales portées par l'ion complexe, (2) l'écart à la linéarité présenté par ces liaisons.

Nous remercions M. B. Bachet pour sa contribution efficace apportée lors des mesures diffractométriques.

Références

- BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. & VAN BOMMEL, A. J. (1951). *Nature, Lond.* **168**, 271.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **98**, 218–222.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2153–2159.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 1913–1920.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 1920–1926.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1–5.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KUSHI, Y., KURAMOTO, M. & YONEDA, H. (1976). *Chem. Lett. Japan*, pp. 339–342.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968a). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968b). *Inorg. Chem.* **7**, 2333–2338.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968c). *Inorg. Chem.* **7**, 842–844.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2069–2076.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 194–198.
- WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2877–2885.
- WITIAK, D., CLARDY, J. C. & MARTIN, D. S. JR (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2694–2699.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3460–3462

Données Cristallochimiques sur Deux Nouveaux Diphosphates Mixtes, $\text{CaNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et Structure Cristalline de $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 21 février 1977, accepté le 5 mai 1977)

The two salts are monoclinic (space group Cc), with the following cell dimensions: $a = 10.211$ (9), $b = 16.56$ (1), $c = 5.632$ (3) Å, $\beta = 103.73$ (1)°, $V = 925$ Å³, $Z = 4$ for $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $a = 10.39$ (1), $b = 16.55$ (1), $c = 5.677$ (3) Å, $\beta = 103.31$ (1)°, $V = 950$ Å³, $Z = 4$ for $\text{CaNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The crystal structure of $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been solved with 1032 independent reflexions. The final R value is 0.05 for all the data. The atomic arrangement is a three-dimensional framework built from P_2O_7 diphosphate anions linked by CdO_6 , NaO_6 and NH_4O_6 octahedra.

Préparation chimique et données cristallographiques

L'addition d'une solution diluée de chlorure de cadmium (ou chlorure de calcium) à une solution concentrée de chlorure d'ammonium et de diphosphate de sodium provoque la formation d'un gel qui se transforme progressivement à la température ambiante, pour

donner naissance à des cristaux de $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

L'identité de leurs diagrammes de poudre indiquent que les deux composés sont isotypes.

L'étude d'un cristal de $\text{CdNH}_4\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Weissenberg montre que deux groupes spatiaux monocliniques sont possibles: Cc ou $C2/c$.