

Tableau 4. Principales interactions de van der Waals (Å)

N(1)...C(412 <sup>l</sup> )	3,52 (2)	O(12)...C(112 <sup>III</sup> )	3,55 (4)
N(2)...C(122 <sup>II</sup> )	3,51 (3)	O(12)...C(412 <sup>l</sup> )	3,43 (3)
C(2)...C(122 <sup>II</sup> )	3,53 (3)	O(12)...C(421 <sup>III</sup> )	3,52 (3)
C(3)...C(312 <sup>l</sup> )	3,60 (3)	O(21)...C(221 <sup>III</sup> )	3,58 (3)
O(11)...C(122 <sup>II</sup> )	3,52 (4)	O(21)...C(332 <sup>l</sup> )	3,53 (3)
O(11)...C(112 <sup>III</sup> )	3,53 (4)		

Code de symétrie: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $1 - x, y, 1 - z$ ; (iii)  $1 - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .

Chaque atome de phosphore possède un environnement tétraédrique réalisé par un atome d'oxygène et trois atomes d'azote. Les distances P—O sont voisines de 1,49 Å et les distances P—N vont de 1,63 à 1,70 Å. Les longueurs des liaisons N—C présentent une dispersion particulièrement importante puisque les valeurs extrêmes observées sont respectivement 1,35 et 1,57 Å. Compte tenu des incertitudes dont elles sont entachées, ces valeurs restent néanmoins compatibles.

Le Tableau 4 indique les liaisons de van der Waals intermoléculaires concernant des atomes distants au plus de 3,6 Å. Ces interactions sont peu nombreuses; les molécules sont donc peu liées les unes aux autres. Cette faible cohésion explique l'agitation thermique importante présentée par quelques atomes de carbone.

On observe, en outre, qu'une translation parallèle à l'axe *Ox* et d'amplitude  $a/2$  fait correspondre, en première approximation, une partie des atomes contenus dans chacune des deux molécules de l'unité

asymétrique avec les atomes de même nature contenus dans l'autre molécule. C'est surtout le cas pour les atomes de molybdène, d'oxygène, de phosphore et ceux des ligands isothiocyanate; la correspondance n'est plus vérifiée pour les groupements N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comme cela apparaît sur la Fig. 2.

On peut noter aussi que le complexe étudié est l'un des rares composés dans lesquels le molybdène au degré d'oxydation VI est associé au ligand isothiocyanate. A notre connaissance, les seuls composés de ce type décrits jusqu'ici sont les sels d'ammonium quaternaire [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>] et [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>] préparés par Brisdon & Edwards (1974).

#### Références

- BRISDON, B. J. & EDWARDS, D. A. (1974). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 301–303.  
 COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867–873.  
 GRANDJEAN, D. & WEISS, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3049–3054.  
 NORBURY, A. H. (1975). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 231–386.  
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.  
 VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2523–2525.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2715–2718

## Structure du Dichlorodioxo(*o*-phénanthroline)molybdène(VI)

PAR BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 8 juin 1979, accepté le 1 août 1979)

**Abstract.** [Mo(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, monoclinic,  $B2/b$ ,  $a = 13.806$  (8),  $b = 11.602$  (5),  $c = 9.818$  (4) Å,  $\gamma = 121.98$  (3)°,  $Z = 4$ ,  $d_m = 1.85$ ,  $d_x = 1.89$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure has been determined from 1428 diffractometer data by the heavy-atom method. Structure refinements were made by full-matrix least squares, leading to a final *R* of 0.030. The position of

0567-7408/79/112715-04\$01.00

the Mo atom on the binary axis induces 2 symmetry for the whole molecule. The crystal structure can be regarded as consisting of either layers parallel to the (010) face or columns parallel to the *y* axis.

**Introduction.** Le dichlorodioxo(*o*-phénanthroline)-molybdène(VI) a été préparé par action de l'acide

© 1979 International Union of Crystallography

chlorhydrique 8 *M* sur le molybdate de sodium en présence d'*o*-phénanthroline. Il se forme un précipité blanc que l'on fait cristalliser par évaporation de sa solution dans l'acétone anhydre. Le monocristal utilisé mesure approximativement 0,20 × 0,25 × 0,35 mm. Les diagrammes obtenus à la chambre de précession avec le rayonnement Mo *K*α ont permis de connaître la symétrie du réseau et les dimensions de la maille. Les paramètres cristallins indiqués dans le résumé ont été déterminés lors des mesures d'intensité à partir des données angulaires de 15 réflexions.

Mo(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cristallise dans le système monoclinique. Les extinctions systématiques sont compatibles avec les deux groupes spatiaux *Bb* (No. 9) et *B2/b* (No. 15). La répartition statistique des facteurs de structure normalisés étant favorable à la centrosymétrie, c'est le groupe *B2/b* qui a été admis comme hypothèse de travail.

La masse volumique a été mesurée par flottaison à 298 K. 1614 réflexions ont été mesurées. Ces réflexions sont telles que 0 ≤ θ ≤ 28°, -18 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 14 et 0 ≤ l ≤ 12. Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 fonctionnant avec le rayonnement Mo *K*α isolé par un monochromateur. 1428 réflexions non nulles ont toutes été considérées comme observées et leurs intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a montré que les quatre atomes de molybdène présents dans la maille occupent les positions 4(*e*), la coordonnée *z* correspondante étant voisine de 0,25. Les atomes de chlore, d'oxygène, d'azote et de carbone, localisés progressivement en calculant la densité électronique à l'aide des atomes déjà connus, sont tous sur des positions du type 8(*f*). Une série-différence a ensuite permis de confirmer les coordonnées déterminées *a priori* pour les atomes d'hydrogène. Ces coordonnées ont seules été affinées; le facteur d'agitation thermique associé à chaque atome d'hydrogène a été pris égal à celui de l'atome de carbone auquel il est lié. La valeur finale obtenue pour le facteur  $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$  est égale à 0,030.\* Les calculs relatifs à l'affinement ont été effectués avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les atomes neutres.

Des essais d'affinement réalisés en admettant pour groupe spatial le groupe *Bb* conduisent à un facteur *R* du même ordre de grandeur que celui obtenu dans l'hypothèse du groupe *B2/b*. Néanmoins, le groupe *Bb*

\* 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 34660: 10 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.

ne peut convenir. En effet, outre le fait que des atomes, considérés alors comme indépendants, se correspondent par des opérations de symétrie non prévues dans ce groupe, les distances interatomiques, notamment dans le groupement phénanthroline, présentent des différences très sensibles avec les valeurs usuellement observées pour des liaisons de même nature. Toutes ces anomalies disparaissent dans le groupe *B2/b*.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques relatives, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons constituent respectivement les Tableaux 1, 2 et 3. La Fig. 1, obtenue avec le programme *ORTEP* (Johnson, 1965), représente la molécule et précise la numérotation atomique utilisée. A l'exception de l'atome de molybdène, la nomenclature ne concerne

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts types*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Mo	0	½	0,24741 (4)	2,36 (1)
Cl	0,97435 (7)	0,03581 (8)	0,2939 (1)	3,42 (3)
O	0,8846 (2)	0,1911 (3)	0,1445 (3)	4,0 (1)
N(1)	0,8870 (2)	0,1946 (3)	0,4391 (3)	2,33 (8)
C(2)	0,7743 (3)	0,1401 (4)	0,4350 (4)	3,3 (1)
C(3)	0,7103 (3)	0,1124 (4)	0,5530 (5)	4,1 (2)
C(4)	0,7620 (4)	0,1395 (4)	0,6760 (5)	4,3 (2)
C(5)	0,9432 (4)	0,2240 (4)	0,8089 (4)	4,3 (1)
C(12)	0,9399 (3)	0,2214 (3)	0,5610 (3)	2,3 (1)
C(13)	0,8804 (3)	0,1944 (3)	0,6845 (3)	3,1 (1)
H(2)	0,742 (4)	0,120 (5)	0,345 (5)	
H(3)	0,624 (4)	0,069 (5)	0,543 (5)	
H(4)	0,723 (4)	0,117 (5)	0,752 (6)	
H(5)	0,905 (4)	0,204 (5)	0,896 (5)	

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et écarts types*

Mo-Cl	2,361 (1)	C(12)-N(1)	1,351 (4)
Mo-O	1,695 (3)	C(5)-C(13)	1,431 (5)
Mo-N(1)	2,308 (3)	C(5)-C(6)	1,349 (9)
N(1)-C(2)	1,334 (4)	C(12')-C(12)	1,423 (6)
C(2)-C(3)	1,387 (6)	C(2)-H(2)	0,96 (5)
C(3)-C(4)	1,353 (7)	C(3)-H(3)	1,02 (5)
C(4)-C(13)	1,407 (6)	C(4)-H(4)	0,87 (5)
C(13)-C(12)	1,403 (4)	C(5)-H(5)	0,96 (5)

Tableau 3. *Angles des liaisons (°) et écarts types*

Cl-Mo-Cl'	157,71 (5)	C(2)-N(1)-C(12)	119,2 (3)
Cl-Mo-O	96,1 (1)	C(3)-C(2)-N(1)	121,6 (4)
Cl-Mo-O'	97,1 (1)	C(4)-C(3)-C(2)	119,9 (4)
Cl-Mo-N(1)	81,2 (1)	C(13)-C(4)-C(3)	120,1 (3)
Cl-Mo-N(1')	80,7 (1)	C(4)-C(13)-C(12)	116,9 (3)
O-Mo-O'	106,8 (2)	C(13)-C(12)-N(1)	122,2 (3)
O-Mo-N(1)	91,2 (1)	C(12')-C(12)-N(1)	117,5 (2)
O-Mo-N(1')	162,0 (1)	C(4)-C(13)-C(5)	124,8 (3)
N(1)-Mo-N(1')	70,7 (1)	C(5)-C(13)-C(12)	118,4 (3)
Mo-N(1)-C(2)	123,7 (2)	C(13)-C(5)-C(6)	121,4 (2)
Mo-N(1)-C(12)	117,1 (2)	C(13)-C(12)-C(12')	120,3 (2)

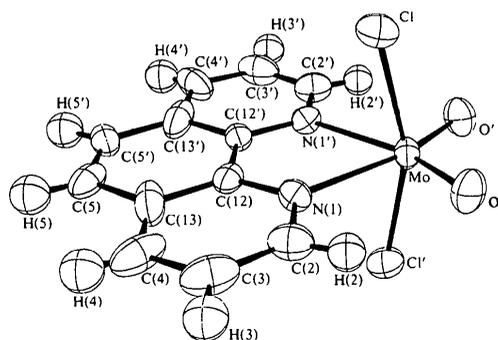


Fig. 1. La molécule de dichlorodioxo(*o*-phénanthroline)molybdène-(VI).

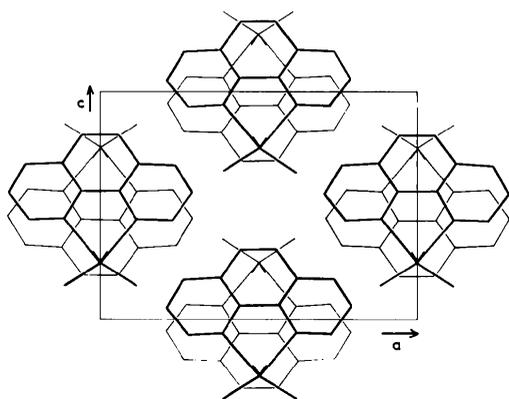


Fig. 2. Projection de la structure sur la face (010).

que la moitié des atomes présents dans la molécule; les atomes de la deuxième moitié (notés ') se déduisent de ceux de la première par l'axe binaire responsable de la transformation  $x, y, z \rightarrow \bar{x}, \frac{1}{2} - y, z$ .

La projection des atomes sur la face (010) (Fig. 2) montre que la structure est formée de piles de molécules se déduisant les unes des autres par la translation  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ; la direction de ces piles est celle de l'axe  $Oy$  et les molécules qui les constituent sont disposées alternativement 'tête-bêche'. On peut aussi considérer la structure comme formée de couches de molécules dont l'orientation générale est celle de la face (010). Toutes les molécules d'une même couche ont la même orientation; les molécules appartenant à deux couches voisines se correspondent par centrosymétrie.

Le Tableau 4 montre que les différents cycles du groupement phénanthroline sont plans aux incertitudes près. Toutefois, les distances de quelques atomes au plan moyen calculé à partir de l'ensemble des atomes de carbone et d'azote de ce groupement tendent à montrer que le ligand phénanthroline n'est pas rigoureusement plan. Le plan passant par l'axe binaire

Tableau 4. Distances (Å) des atomes aux plans moyens et écarts types

(1) Plan moyen défini par N(1), C(2), C(3), C(4), C(12) et C(13)			
Equation du plan: $-0,3941x + 0,9189y - 0,0187z = 2,7618$			
N(1)	0,003 (3)	C(3)	0,001 (4)
C(2)	-0,008 (4)	C(4)	0,008 (4)
		C(12)	-0,008 (4)
		C(13)	0,000 (3)
(2) Plan moyen défini par C(5), C(5'), C(12), C(12'), C(13) et C(13')			
Equation du plan: $-0,3870x + 0,9221y + 0,0003z = 2,8650$			
C(5)	0,006 (4)	C(12)	-0,007 (3)
C(5')	-0,005 (4)	C(12')	0,006 (3)
		C(13)	0,002 (4)
		C(13')	-0,002 (4)
(3) Plan moyen défini par N(1), N(1'), C(2), C(2'), C(3), C(3'), C(4), C(4'), C(5), C(5'), C(12), C(12'), C(13) et C(13')			
Equation du plan: $-0,3962x + 0,9180y + 0,0193z = 2,9747$			
N(1)	-0,042 (3)	C(4')	-0,014 (4)
N(1')	-0,007 (3)	C(5)	0,058 (4)
C(2)	-0,051 (4)	C(5')	0,033 (4)
C(2')	0,000 (4)	C(12)	-0,001 (3)
C(3)	0,004 (4)	C(12')	-0,002 (3)
C(3')	-0,010 (4)	C(13)	0,038 (4)
C(4)	0,055 (4)	C(13')	0,005 (4)
Mo	-0,060 (1)	Cl	-2,368 (8)
		Cl'	2,264 (9)
		O	-0,12 (1)
		O'	-0,036 (7)

et par les atomes de chlore est, en première approximation, plan de symétrie pour la molécule. En effet, les distances de Cl aux deux atomes de même nature qui se déduisent l'un de l'autre par l'axe binaire sont très voisines. Ainsi, Cl—N(1) est égale à 3,022 (3) Å et Cl—N(1') à 3,039 (3) Å; de même, Cl—C(2) et Cl—C(2') mesurent respectivement 3,815 (4) et 3,777 (4) Å.

L'atome de molybdène est à l'intérieur d'un octaèdre irrégulier dont les sommets sont occupés par deux atomes de chlore en positions *trans*, deux atomes d'oxygène en positions *cis* et les deux atomes d'azote de l'*o*-phénanthroline. Les distances Mo—O et Mo—Cl sont voisines de celles observées dans  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$  (Viostat, Khodadad & Rodier, 1977). De même, les distances Mo—N ne

Tableau 5. Principales interactions de van der Waals (Å) et écarts types

Cl—C(13 <sup>i</sup> )	3,460 (4)	O—C(4 <sup>v</sup> )	3,504 (5)
Cl—C(5 <sup>i</sup> )	3,555 (4)	O—C(3 <sup>iii</sup> )	3,603 (5)
Cl—C(4 <sup>ii</sup> )	3,674 (5)	O—C(5 <sup>vii</sup> )	3,872 (5)
Cl—C(2 <sup>iii</sup> )	3,684 (4)	C(2)—C(4 <sup>v</sup> )	3,823 (6)
Cl—C(5 <sup>iv</sup> )	3,878 (4)	C(3)—C(5 <sup>viii</sup> )	3,577 (6)
Cl—C(4 <sup>i</sup> )	3,942 (4)	C(4)—C(4 <sup>viii</sup> )	3,400 (8)
O—C(3 <sup>v</sup> )	3,300 (5)	C(4)—C(13 <sup>viii</sup> )	3,561 (5)
O—C(2 <sup>iii</sup> )	3,355 (5)	C(4)—C(5 <sup>viii</sup> )	3,629 (6)
O—C(5 <sup>vi</sup> )	3,366 (5)		

Code de symétrie

(i)	$x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$	(v)	$\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$
(ii)	$\frac{1}{2} + x, y, -\frac{1}{2} + z$	(vi)	$x, y, -1 + z$
(iii)	$\frac{3}{2} - x, -y, \frac{1}{2} - z$	(vii)	$2 - x, \frac{1}{2} - y, -1 + z$
(iv)	$2 - x, -y, 1 - z$	(viii)	$\frac{3}{2} - x, -y, \frac{3}{2} - z$

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 MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(hmpa)<sub>2</sub> 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.** [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>3</sub>[Cd<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>], 3C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>. [Cd<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>]<sup>3-</sup>, hexagonal, *P6<sub>3</sub>mc*, *a* = 14.82 (2), *c* = 6.84 (1) Å, *V* = 751 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *M<sub>r</sub>* = 960, *d<sub>x</sub>* = 4.1 Mg m<sup>-3</sup>. The structure is the same as that of the analogous Mn compound and consists of linear chains of face-shared [CdBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> octahedra and discrete [CdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 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<sub>2</sub>M<sup>II</sup>X<sub>4</sub>* et *RM<sup>II</sup>X<sub>3</sub>* [avec *R* = (C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+1</sub>)NH<sub>4-x</sub>, 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<sup>II</sup>X<sub>3</sub>* (Willet, 1966; Losee, McElearney, Shankle, Carlin,

Cresswell & Robinson, 1973; Percy & Morosin, 1971). L'environnement sous forme de tétraèdres isolés est caractéristique des composés (C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+1</sub>NH<sub>3</sub>)M<sup>II</sup>X<sub>4</sub> (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 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>3</sub>[Cd<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>] met en évidence la coordination tétraédrique et octaédrique du cadmium, résultat déjà obtenu dans le composé isostructural du manganèse [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>3</sub>[Mn<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] (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