

Etude Structurale du Bromure de Tris(éthylènediamine)chrome(III) 0,6 Hydraté, (+)-[Cr(en)₃]Br₃·0,6H₂O

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

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

(Reçu le 7 février 1979, accepté le 19 juillet 1979)

Abstract

The crystal structure of (+)-[Cr(en)₃]Br₃·0.6H₂O has been determined by single-crystal X-ray analysis. It is orthorhombic with space group $P2_12_12_1$. The lattice constants are $a = 21.019$ (4), $b = 16.460$ (3), $c = 15.346$ (3) Å, $V = 5309$ Å³, with $d_x = 1.811$ Mg m⁻³ and $Z = 12$. The structure has been solved by direct methods and was refined by full-matrix least-squares methods to a final $R = 0.08$ for 2420 reflections. In contrast to the cobalt compounds (+)-[Co(en)₃]Cl₃ and (+)-[Co(en)₃]Br₃, (+)-[Cr(en)₃]Br₃ is not isostructural with (+)-[Cr(en)₃]Cl₃. The configurations of the complex ions are $\Lambda(\delta\delta\lambda)$, and a correlation is discussed between hydrogen bonds and conformation. The intermolecular cohesion is achieved by a large number of N—H...Br and some N—H...O or O—H...Br bonds. The structure can be described as consisting of complex-ion layers $P(1) P(2) P(1) \dots$; $P(1)$ layers are formed by a lattice of elementary pentagonal and triangular figures. The icosahedral holes defined by this stacking are occupied by the other complex ions lying in $P(2)$ layers. The same type of arrangement can be observed in three dimensions and so confers a pseudocubic character on this orthorhombic structure.

Introduction

S'il existe une isotypie totale (maille commune trigonale subsistant peu de variations de paramètres) entre les cristaux racémiques des complexes $[M(en)_3]X_3$ ($M = \text{Co}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Rh}^{\text{III}}$ et $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975, 1976), il n'en est plus de même en ce qui concerne leurs cristaux actifs. Ces derniers se caractérisent, en effet, à l'intérieur d'une même série X^- , par des structures cristallines totalement différentes: (+)-[Co(en)₃]Cl₃·H₂O est quadratique (Iwata, Nakatsu & Saito, 1969), (+)-[Cr(en)₃]Cl₃·2H₂O monoclinique (Whuler, Brouty & Spinat, 1977) et (–)-[Rh(en)₃]Cl₃ cubique (Whuler, 1978). Par contre, les résultats obtenus par Nakatsu (1962) et Iwata *et al.* (1969), sur (+)-[Co(en)₃]Br₃ et (+)-[Co(en)₃]Cl₃,

tendraient à montrer que l'on conserve une règle d'isotypie entre chlorure et bromure complexes actifs d'un même métal M^{III} . Afin d'élucider si cela correspond effectivement à une règle générale, il est nécessaire d'aborder l'étude structurale de (+)-[Cr(en)₃]Br₃ et de comparer les résultats obtenus à ceux de (+)-[Cr(en)₃]Cl₃·2H₂O.

Etude expérimentale

La préparation du bromure (+)-[Cr(en)₃]Br₃ dérive de celle du complexe (+)-[Cr(en)₃]Cl₃ (Galsbøl, 1970) en remplaçant, lors du traitement du sel double de lithium, l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique. La recristallisation est effectuée par évaporation d'une solution aqueuse (pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +87,3^\circ$): il se forme alors de beaux cristaux rouge-orangés.

L'étude des paramètres cristallins conduit à une maille élémentaire de symétrie orthorhombique (Spinat, Whuler & Brouty, 1979). Le groupe de symétrie est $P2_12_12_1$ conformément aux réflexions observées $h00$, $h = 2n$, $0k0$, $k = 2n$, et $00l$, $l = 2n$, et à l'activité optique du cristal. Il apparaît dès lors que la maille cristalline de (+)-[Cr(en)₃]Br₃ diffère totalement de celle obtenue pour (+)-[Cr(en)₃]Cl₃. L'isotypie existant entre (+)-[Co(en)₃]Cl₃ et (+)-[Co(en)₃]Br₃ constitue donc une particularité qui ne s'applique pas aux complexes homologues du chrome. Il n'existe donc aucune règle générale d'isotypie entre cristaux actifs des chlorures et bromures complexes ayant même métal central.

Les mesures des intensités de diffraction sont recueillies à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Philips PW1100, à partir d'un cristal massif, assimilable à une sphère de rayon $r \sim 0,165$ mm. La radiation utilisée est $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ (monochromateur graphite) et les réflexions sont collectées par intégration en ω pour $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$. La mesure, toutes les heures, de trois raies de référence permet de vérifier la stabilité des comptages. Les fonds continus sont déterminés à partir d'une courbe d'étalonnage du fond continu en fonction de θ . 4000 réflexions sig-

nificatives sont ainsi mesurées puis corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Compte-tenu de la valeur relativement élevée du coefficient d'absorption linéaire $\mu(\lambda \text{ Mo}) = 7,85 \text{ mm}^{-1}$, des corrections d'absorption sont réalisées sur la base d'un modèle sphérique.

Détermination structurale

Les facteurs de diffusion utilisés sont calculés à partir des tables de coefficients publiés par Cromer & Mann (1968), en tenant compte de la diffusion anormale des atomes de chrome ($f' = 0,3$ et $f'' = 0,75$) et de brome ($f' = -0,3$ et $f'' = 2,5$).

La structure est résolue par méthodes directes, à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). La solution obtenue avec trois phases de départ et $499 |E|_{hkl} > 1$, a permis de localiser globalement les 12 atomes lourds sans qu'il soit possible de différencier les atomes de chrome de ceux de brome (ABSFORM = 0,949, COMBINED FOM = 2,99 et PSIZERO = $0,255 \times 10^3$). Par synthèses de Fourier tridimensionnelles, réalisées à partir de cette solution perpendiculairement à l'axe *c*, il a été possible d'identifier les trois sites indépendants de chrome et les neuf sites de brome, puis de localiser les atomes d'azote et de carbone définissant chaque ion complexe. Enfin, des sections de série-différence ont montré que les molécules d'eau se répartissent sur trois sites distincts O(1), O(2) et O(3).

Les calculs d'affinement sont réalisés à l'aide du programme *AFFINE*, basé sur la méthode des moindres carrés en matrice complète, dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Après avoir affiné les 51 atomes indépendants obtenus précédemment, puis introduit les 72 atomes d'hydrogène des ligands éthylènediamine [positions calculées par *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968a)], il a été possible d'affiner les facteurs de multiplicité de chacun des trois sites d'oxygène. Une dernière section de série-différence a permis de localiser les positions probables des atomes d'hydrogène des molécules d'eau répondant à une occupation suffisamment importante de leur site ($m = 0,6$ et $m = 1,0$). Un affinement définitif des coordonnées de tous les atomes autres que les hydrogène, des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de Cr, Br, O(1) et O(2), et des facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes N, C et O(3), conduit à une valeur de l'indice résiduel $R = 0,08$ pour $2420 hkl$ ($F_o \geq 0,1 F_{o \text{ max}}$ et $\sin \theta/\lambda \geq 0,60 \text{ \AA}^{-1}$). L'affinement n'a pu être poussé plus loin compte-tenu du grand nombre de paramètres variables (trois ions complexes indépendants) et surtout des conditions expérimentales. En effet, les monocristaux de (+)-[Cr(en)₃Br₃].0,6H₂O subissent à température ambiante, une lente évolution dont le processus aboutit à

un changement de phase (Spinat *et al.*, 1979). Ce phénomène a pu être observé sur l'échantillon utilisé pour les mesures diffractométriques, sans aucune destruction du monocristal. Cependant il est évident que les mesures d'intensités de la phase orthorhombique étudiée ici, doivent être sensiblement perturbées par cette lente évolution cristalline.

Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des coordonnées atomiques de la structure ainsi que les facteurs d'agitation thermique de chaque atome (*B* ou *B* moyen).*

Description structurale

Les ions complexes (+)-[Cr(en)₃]³⁺

La projection de la structure effectuée sur le plan (100) (Fig. 1) explicite la répartition des ions complexes à l'intérieur de la maille orthorhombique.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34689: 13 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.

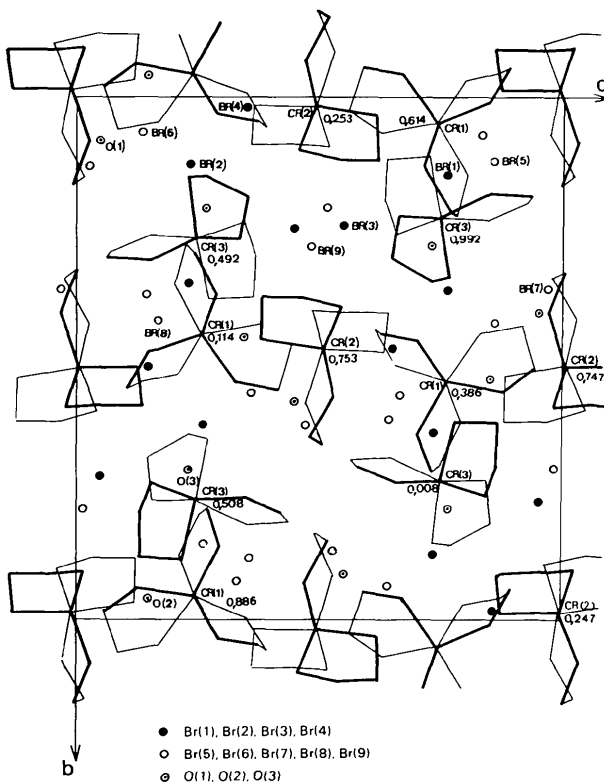


Fig. 1. Projection de la structure \perp (100).

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$, $\times 10^3$ pour les H) et facteurs d'agitation thermique de (+)-[Cr(en)₃]Br₃·0,6H₂O

	x	y	z	B (Å ²)		x	y	z	B (Å ²)
Cr(1)	1145 (3)	4549 (3)	2587 (4)	2,1*	H(C11)	77	590	404	4,0
N(11)	1529 (15)	5470 (19)	3299 (21)	3,6 (0,6)	H'(C11)	139	583	458	4,0
N(21)	1867 (16)	3746 (19)	2882 (21)	3,7 (0,7)	H(C21)	194	253	280	4,0
N(31)	1605 (14)	4906 (18)	1496 (20)	3,2 (0,6)	H'(C21)	200	296	190	4,0
N(41)	634 (13)	4343 (17)	3756 (19)	2,9 (0,6)	H(C31)	135	558	44	4,0
N(51)	737 (15)	3478 (18)	2004 (20)	3,2 (0,6)	H'(C31)	138	609	129	4,0
N(61)	443 (15)	5305 (18)	2085 (20)	3,3 (0,6)	H(C41)	130	448	465	4,0
C(11)	1139 (24)	5580 (32)	4154 (33)	5,7 (1,1)	H'(C41)	65	484	493	4,0
C(21)	1783 (27)	2958 (33)	2441 (39)	6,8 (1,2)	H(C51)	104	241	181	4,0
C(31)	1261 (26)	5585 (33)	1046 (35)	6,2 (1,1)	H'(C51)	88	261	278	4,0
C(41)	942 (21)	4782 (27)	4461 (30)	4,8 (0,8)	H(C61)	35	593	99	4,0
C(51)	1075 (18)	2816 (22)	2262 (26)	3,4 (0,6)	H'(C61)	44	501	83	4,0
C(61)	577 (18)	5464 (23)	1171 (26)	3,6 (0,7)	H(N12)	356	-55	490	1,5
Cr(2)	2538 (2)	151 (3)	4941 (3)	1,2*	H'(N12)	323	-79	414	1,5
N(12)	3201 (11)	-712 (14)	4706 (15)	1,4 (0,4)	H(N22)	198	-30	358	1,5
N(22)	2185 (12)	148 (15)	3684 (18)	2,1 (0,5)	H'(N22)	249	20	331	1,5
N(32)	3170 (12)	1070 (15)	4589 (17)	2,0 (0,5)	H(N32)	296	151	445	1,5
N(42)	1997 (12)	-844 (15)	5268 (17)	1,9 (0,5)	H'(N32)	339	91	414	1,5
N(52)	1775 (11)	961 (13)	5163 (15)	1,4 (0,4)	H(N42)	162	-79	502	1,5
N(62)	2884 (11)	325 (14)	6195 (16)	1,8 (0,5)	H'(N42)	195	-85	583	1,5
C(12)	3012 (15)	-1511 (18)	5160 (20)	1,8 (0,5)	H(N52)	192	145	519	1,5
C(22)	1720 (15)	878 (18)	3622 (23)	2,2 (0,5)	H'(N52)	158	83	564	1,5
C(32)	3598 (15)	1226 (19)	5384 (22)	2,2 (0,5)	H(N62)	315	-5	632	1,5
C(42)	2299 (14)	-1639 (16)	4968 (20)	1,5 (0,5)	H'(N62)	257	31	656	1,5
C(52)	1335 (15)	906 (18)	4463 (22)	2,0 (0,5)	H(C12)	308	-147	577	1,5
C(62)	3224 (14)	1175 (17)	6221 (19)	1,5 (0,5)	H'(C12)	325	-195	493	1,5
Cr(3)	4920 (2)	2716 (3)	2490 (4)	1,8*	H(C22)	144	80	313	1,5
N(13)	5634 (14)	2721 (17)	3388 (20)	3,1 (0,6)	H'(C22)	195	136	355	1,5
N(23)	5463 (13)	3142 (15)	1453 (19)	2,3 (0,5)	H(C32)	378	175	533	1,5
N(33)	4647 (13)	3870 (16)	2782 (18)	2,5 (0,5)	H'(C32)	392	83	539	1,5
N(43)	5268 (11)	1538 (14)	2294 (17)	1,7 (0,4)	H(C42)	222	-172	436	1,5
N(53)	4250 (14)	2662 (16)	1555 (20)	2,9 (0,6)	H'(C42)	213	-208	528	1,5
N(63)	4301 (13)	2398 (16)	3448 (18)	2,5 (0,5)	H(C52)	106	136	446	1,5
C(13)	5922 (20)	1901 (25)	3529 (30)	4,3 (1,0)	H'(C52)	108	42	451	1,5
C(23)	5130 (19)	3092 (23)	628 (27)	3,7 (0,8)	H(C62)	349	121	671	1,5
C(33)	4292 (15)	3801 (18)	3631 (23)	2,3 (0,5)	H'(C62)	291	160	624	1,5
C(43)	5898 (18)	1484 (23)	2696 (27)	3,7 (0,8)	H(N13)	548	289	388	3,0
C(53)	4485 (22)	2934 (28)	725 (31)	5,0 (0,9)	H'(N13)	593	305	321	3,0
C(63)	3921 (17)	3051 (21)	3697 (25)	3,1 (0,6)	H(N23)	580	285	141	3,0
Br(1)	1951 (2)	1450 (2)	7660 (3)	3,0*	H'(N23)	556	364	155	3,0
Br(2)	3136 (2)	1282 (2)	2350 (2)	3,0*	H(N33)	440	406	237	3,0
Br(3)	5067 (2)	2465 (2)	5510 (3)	3,3*	H'(N33)	497	418	284	3,0
Br(4)	4557 (2)	205 (2)	3662 (3)	3,1*	H(N43)	529	143	173	3,0
Br(5)	4151 (2)	1198 (3)	8585 (3)	4,1*	H'(N43)	501	118	253	3,0
Br(6)	691 (2)	656 (2)	1412 (3)	3,4*	H(N53)	393	296	170	3,0
Br(7)	1230 (3)	3687 (3)	9720 (3)	5,5*	H'(N53)	412	216	150	3,0
Br(8)	3221 (2)	4294 (3)	1687 (4)	6,0*	H(N63)	451	223	389	3,0
Br(9)	2307 (2)	2879 (2)	4835 (3)	3,8*	H'(N63)	405	200	325	3,0
O(1)†	4749 (20)	840 (27)	505 (27)	5,3*	H(C13)	568	160	395	3,0
O(2)	4186 (12)	9677 (17)	1493 (19)	4,1*	H'(C13)	635	195	371	3,0
O(3)‡	670 (49)	7140 (63)	2350 (63)	5,5	H(C23)	531	266	29	3,0
H(N11)	151	591	299	4,0	H'(C23)	517	359	33	3,0
H'(N11)	192	535	342	4,0	H(C33)	401	425	368	3,0
H(N21)	187	366	344	4,0	H'(C33)	459	381	409	3,0
H'(N21)	222	395	271	4,0	H(C43)	620	172	231	3,0
H(N31)	163	449	114	4,0	H'(C43)	600	92	278	3,0
H'(N31)	198	507	163	4,0	H(C53)	426	342	58	3,0
H(N41)	63	382	387	4,0	H'(C53)	437	252	31	3,0
H'(N41)	24	451	369	4,0	H(C63)	378	297	428	3,0
H(N51)	75	352	143	4,0	H'(C63)	356	308	332	3,0
H'(N51)	34	342	217	4,0	H(O1)†	446	86	11	5,5
H(N61)	43	576	237	4,0	H'(O1)†	487	126	95	5,5
H'(N61)	7	506	213	4,0	H(O2)	375	967	118	4,0
					H'(O2)	404	1001	185	4,0

* B moyen. † Multiplicité 0,6. ‡ Multiplicité 0,2.

L'orientation mutuelle des trois ions complexes indépendants peut se définir de façon simple en repérant l'angle ω que fait leur pseudoaxe A_3 avec l'axe cristallographique a . Il apparaît ainsi que Cr(1) se distingue des deux autres ions complexes Cr(2) et Cr(3) par une orientation bien spécifique: en effet son axe ternaire est sensiblement parallèle à l'axe a , tandis que Cr(2) et Cr(3) orientés à 90° l'un de l'autre, forment des angles ω respectivement égaux à $54,9$ et $51,5^\circ$.

Les ions complexes situés en position générale ne possèdent plus aucune symétrie rigoureuse. Les lon-

gueurs et angles de valence (Tableaux 2 et 3) observés ici sont conformes aux valeurs décrites pour l'ensemble des complexes actifs ou racémiques de l'ion $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ (Brouty, 1978; Whuler, 1978). Les caractéristiques géométriques moyennes (Tableau 4) de chacun d'entre eux, viennent confirmer la validité du modèle proposé pour l'ion $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ à l'état cristallin (Brouty, 1978; Whuler, 1978). Il faut noter que les trois ions complexes présentent des distorsions ε (écart au parallélisme des triangles de base de l'octaèdre) et Φ (angle de rotation de ces mêmes triangles de base par

Tableau 2. Longueurs de liaison (Å) dans les ions complexes (+)- $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$

Octaèdre Cr(1)		Octaèdre Cr(2)		Octaèdre Cr(3)	
Cr(1)-N(11)	2,04 (2)	Cr(2)-N(12)	2,02 (2)	Cr(3)-N(13)	2,04 (2)
Cr(1)-N(21)	2,06 (2)	Cr(2)-N(22)	2,07 (2)	Cr(3)-N(23)	2,08 (2)
Cr(1)-N(31)	2,02 (2)	Cr(2)-N(32)	2,08 (2)	Cr(3)-N(33)	2,03 (2)
Cr(1)-N(41)	2,12 (2)	Cr(2)-N(42)	2,05 (2)	Cr(3)-N(43)	2,09 (2)
Cr(1)-N(51)	2,15 (2)	Cr(2)-N(52)	2,11 (2)	Cr(3)-N(53)	2,01 (2)
Cr(1)-N(61)	2,08 (2)	Cr(2)-N(62)	2,08 (2)	Cr(3)-N(63)	2,03 (2)
N(11)-C(11)	1,55 (5)	N(12)-C(12)	1,54 (3)	N(13)-C(13)	1,49 (4)
N(21)-C(21)	1,47 (5)	N(22)-C(22)	1,55 (3)	N(23)-C(23)	1,45 (4)
N(31)-C(31)	1,50 (5)	N(32)-C(32)	1,54 (3)	N(33)-C(33)	1,50 (4)
N(41)-C(41)	1,45 (4)	N(42)-C(42)	1,52 (3)	N(43)-C(43)	1,46 (4)
N(51)-C(51)	1,36 (4)	N(52)-C(52)	1,42 (3)	N(53)-C(53)	1,44 (4)
N(61)-C(61)	1,45 (4)	N(62)-C(62)	1,57 (3)	N(63)-C(63)	1,39 (4)
C(11)-C(41)	1,46 (6)	C(12)-C(42)	1,54 (3)	C(13)-C(43)	1,45 (5)
C(21)-C(51)	1,53 (6)	C(22)-C(52)	1,52 (3)	C(23)-C(53)	1,39 (5)
C(31)-C(61)	1,46 (6)	C(32)-C(62)	1,51 (3)	C(33)-C(63)	1,46 (4)

C-H = 0,95, N-H = 0,87 Å (H positionnés par *FINDH*).

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

Octaèdre Cr(1)		Octaèdre Cr(2)		Octaèdre Cr(3)	
N(11)-Cr(1)-N(41)	82 (1)	N(12)-Cr(2)-N(42)	82 (1)	N(13)-Cr(3)-N(43)	81 (1)
N(21)-Cr(1)-N(51)	82 (1)	N(22)-Cr(2)-N(52)	83 (1)	N(23)-Cr(3)-N(53)	82 (1)
N(31)-Cr(1)-N(61)	82 (1)	N(32)-Cr(2)-N(62)	85 (1)	N(33)-Cr(3)-N(63)	84 (1)
N(11)-Cr(1)-N(21)	94 (2)	N(12)-Cr(2)-N(22)	95 (1)	N(13)-Cr(3)-N(23)	96 (2)
N(11)-Cr(1)-N(31)	92 (2)	N(12)-Cr(2)-N(32)	91 (1)	N(13)-Cr(3)-N(33)	93 (2)
N(11)-Cr(1)-N(51)	172 (3)	N(12)-Cr(2)-N(52)	174 (3)	N(13)-Cr(3)-N(53)	176 (3)
N(11)-Cr(1)-N(61)	92 (2)	N(12)-Cr(2)-N(62)	91 (1)	N(13)-Cr(3)-N(63)	89 (2)
N(21)-Cr(1)-N(31)	91 (2)	N(22)-Cr(2)-N(32)	89 (1)	N(23)-Cr(3)-N(33)	91 (2)
N(21)-Cr(1)-N(41)	95 (2)	N(22)-Cr(2)-N(42)	92 (1)	N(23)-Cr(3)-N(43)	91 (1)
N(21)-Cr(1)-N(61)	171 (3)	N(22)-Cr(2)-N(62)	172 (3)	N(23)-Cr(3)-N(63)	173 (3)
N(31)-Cr(1)-N(41)	172 (3)	N(32)-Cr(2)-N(42)	174 (3)	N(33)-Cr(3)-N(43)	174 (3)
N(31)-Cr(1)-N(51)	95 (2)	N(32)-Cr(2)-N(52)	94 (1)	N(33)-Cr(3)-N(53)	90 (2)
N(41)-Cr(1)-N(51)	91 (2)	N(42)-Cr(2)-N(52)	92 (1)	N(43)-Cr(3)-N(53)	96 (2)
N(41)-Cr(1)-N(61)	93 (2)	N(42)-Cr(2)-N(62)	94 (1)	N(43)-Cr(3)-N(63)	95 (2)
N(51)-Cr(1)-N(61)	93 (2)	N(52)-Cr(2)-N(62)	92 (1)	N(53)-Cr(3)-N(63)	93 (2)
Cr(1)-N(11)-C(11)	109 (4)	Cr(2)-N(12)-C(12)	110 (3)	Cr(3)-N(13)-C(13)	113 (4)
N(11)-C(11)-C(41)	109 (6)	N(12)-C(12)-C(42)	106 (4)	N(13)-C(13)-C(43)	107 (6)
C(11)-C(41)-N(41)	109 (6)	C(12)-C(42)-N(42)	103 (4)	C(13)-C(43)-N(43)	112 (5)
C(41)-N(41)-Cr(1)	109 (4)	C(42)-N(42)-Cr(2)	112 (3)	C(43)-N(43)-Cr(3)	108 (4)
Cr(1)-N(21)-C(21)	112 (5)	Cr(2)-N(22)-C(22)	106 (3)	Cr(3)-N(23)-C(23)	112 (4)
N(21)-C(21)-C(51)	109 (7)	N(22)-C(22)-C(52)	108 (4)	N(23)-C(23)-C(53)	113 (6)
C(21)-C(51)-N(51)	116 (6)	C(22)-C(52)-N(52)	107 (4)	C(23)-C(53)-N(53)	119 (7)
C(51)-N(51)-Cr(1)	109 (4)	C(52)-N(52)-Cr(2)	109 (3)	C(53)-N(53)-Cr(3)	112 (4)
Cr(1)-N(31)-C(31)	111 (4)	Cr(2)-N(32)-C(32)	107 (3)	Cr(3)-N(33)-C(33)	105 (3)
N(31)-C(31)-C(61)	108 (6)	N(32)-C(32)-C(62)	111 (4)	N(33)-C(33)-C(63)	113 (5)
C(31)-C(61)-N(61)	110 (6)	C(32)-C(62)-N(62)	105 (4)	C(33)-C(63)-N(63)	110 (5)
C(61)-N(61)-Cr(1)	109 (4)	C(62)-N(62)-Cr(2)	108 (3)	C(63)-N(63)-Cr(3)	112 (4)

Tableau 4. *Caractéristiques moyennes dans les ions complexes (+)-[Cr(en)₃]³⁺*

Longueurs (Å) et angles (°)	Octaèdre Cr(1)	Octaèdre Cr(2)	Octaèdre Cr(3)
Cr—N	2,08 (4)	2,07 (2)	2,05 (3)
N—C	1,46 (4)	1,52 (4)	1,45 (4)
C—C	1,48 (3)	1,52 (1)	1,43 (3)
∠N—Cr—N	82 (1)	83 (1)	82 (1)
Φ	10,5 (14)	7,5 (20)	6,5 (20)
ε	2,7 (4)	4,8 (4)	1,8 (4)

rapport à leur position d'antiprisme) sensiblement distinctes: en effet, les ions Cr(1) et Cr(2) subissent l'un une forte distorsion Φ, l'autre une forte déformation ε, tandis que Cr(3) demeure le moins affecté par ces distorsions.

À l'état cristallin [Cr(en)₃]³⁺ se présente indifféremment sous l'une des quatre conformations possibles:

<i>lel lel lel</i>	(±)-[Cr(en) ₃]Cl ₃	(Whuler <i>et al.</i> , 1975)
<i>lel lel ob</i>	(+)-[Cr(en) ₃]Cl ₃ (123 K)	(Whuler, Spinat & Brouty, 1978)
	(±)-[Cr(en) ₃][Ni(CN) ₅]	(Raymond <i>et al.</i> , 1968a)
<i>lel ob ob</i>	(±)-[Cr(en) ₃][Ni(CN) ₅]	(Raymond <i>et al.</i> , 1968a)
	(-)-[Cr(en) ₃](SCN) ₃	(Brouty, Spinat & Whuler, 1977)
<i>ob ob ob</i>	(±)-[Cr(en) ₃][Co(CN) ₆]	(Raymond & Ibers, 1968).

On retrouve ici la conformation *lel lel ob* observée dans (+)-[Cr(en)₃]Cl₃ (123 K) et (±)-[Cr(en)₃][Ni(CN)₅]. Les données géométriques, permettant de caractériser l'état conformationnel de chaque ion complexe, sont reportées dans le Tableau 5. Contrairement aux ions Cr(1) et Cr(2) dont la conformation est strictement *lel lel ob*, l'ion Cr(3) se caractérise par un cycle chélaté quasiment plan, conférant au complexe une conformation peu stable intermédiaire entre *lel lel ob* et *lel ob ob*. Nous pensons que ce résultat provient d'une certaine limite de résolution structurale due à la lente transformation cristalline évoquée précédemment et non à un quelconque phénomène de désordre conformationnel, puisque, contrairement à ce qui a été observé dans (+)-[Cr(en)₃]Cl₃·2H₂O et (±)-[Cr(en)₃](SCN)₃ (Whuler *et al.*, 1977; Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1977), les atomes de carbone concernés ne présentent aucune agitation thermique anormale. La Fig. 2 représente les trois ions complexes dessinés par ORTEP (Johnson, 1965) dans leur configuration *A*(δδλ), *A*(δδλ), *A*[δ(δ,λ)λ].

Cohésion intermoléculaire

Dans le cristal, la cohésion intermoléculaire est assurée par un grand nombre de liaisons hydrogène N—H...Br, auxquelles viennent s'ajouter quelques

Tableau 5. *Caractéristiques concernant la conformation des ions complexes (+)-[Cr(en)₃]³⁺*

	Distances (Å) au plan	Longueurs (Å) de liaison C—C	Distances (Å) des carbone au plan moyen du ligand
Octaèdre Cr(1)	N(41), N(51), N(61)		
C(11)	1,44 (6)		-0,29 (5)
C(41)	0,75 (5)		+0,37 (5)
Δ[C(11)—C(41)] <i>ob</i>	0,69 (9)	1,46 (6)	
C(21)	1,96 (7)		+0,22 (5)
C(51)	0,46 (4)		-0,26 (4)
Δ[C(21)—C(51)] <i>lel</i>	1,50 (9)	1,53 (6)	
C(31)	1,82 (6)		+0,24 (5)
C(61)	0,37 (4)		-0,38 (4)
Δ[C(31)—C(61)] <i>lel</i>	1,45 (9)	1,46 (6)	
Octaèdre Cr(2)	N(42), N(52), N(62)		
C(12)	1,31 (3)		-0,44 (3)
C(42)	0,68 (3)		+0,33 (3)
Δ[C(12)—C(42)] <i>ob</i>	0,63 (5)	1,54 (3)	
C(22)	1,86 (3)		+0,37 (3)
C(52)	0,34 (3)		-0,37 (3)
Δ[C(22)—C(52)] <i>lel</i>	1,52 (5)	1,52 (3)	
C(32)	1,95 (3)		+0,26 (3)
C(62)	0,44 (3)		-0,45 (3)
Δ[C(32)—C(62)] <i>lel</i>	1,51 (5)	1,51 (3)	
Octaèdre Cr(3)	N(43), N(53), N(63)		
C(13)	1,50 (5)		-0,23 (4)
C(43)	0,81 (4)		+0,38 (4)
Δ[C(13)—C(43)] <i>ob</i>	0,69 (7)	1,45 (5)	
C(23)	1,57 (4)		+0,15 (4)
C(53)	0,54 (5)		-0,01 (4)
Δ[C(23)—C(53)] (?)	1,03 (7)	1,39 (5)	
C(33)	1,81 (4)		+0,32 (4)
C(63)	0,37 (4)		-0,26 (4)
Δ[C(33)—C(63)] <i>lel</i>	1,44 (6)	1,46 (4)	

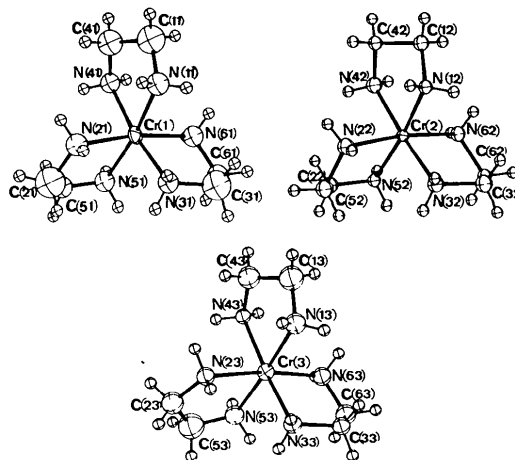
Fig. 2. Dessin par ORTEP des ions complexes (+)-[Cr(en)₃]³⁺.

Tableau 6. *Liaisons hydrogène de (+)-[Cr(en)₃]Br₃·0,6H₂O*

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...B	A...B (Å)	H...B (Å)	Angle (°)
Octaèdre Cr(1)			
N(21)—H(N21)...Br(9)	3,44 (5)	2,66	151
N(21)—H'(N21)...Br(8)	3,50 (5)	2,68	159
N(31)—H(N31)...Br(7)(-c)	3,47 (5)	2,69	150
N(31)—H'(N31)...Br(8)	3,56 (5)	2,90	134
N(41)—H(N41)...Br(3 ⁱⁱ)	3,40 (5)	2,61	151
N(41)—H'(N41)...Br(6 ⁱⁱⁱ)(-a)	3,54 (5)	2,73	155
N(51)—H(N51)...Br(7)(-c)	3,67 (5)	2,83	161
N(51)—H'(N51)...Br(5 ⁱⁱ)(-a)	3,50 (5)	2,83	135
N(61)—H(N61)...O(3)	3,09 (18)	2,35	146
Octaèdre Cr(2)			
N(12)—H(N12)...Br(6 ⁱ)(-b)	3,51 (4)	2,79	140
N(12)—H'(N12)...Br(1 ⁱⁱ)(-b)	3,38 (4)	2,55	159
N(22)—H(N22)...Br(5 ⁱ)(-b)	3,58 (4)	2,81	149
N(22)—H'(N22)...Br(2)	3,42 (4)	2,67	144
N(32)—H(N32)...Br(9)	3,51 (4)	2,71	154
N(32)—H'(N32)...Br(4)	3,55 (4)	2,81	144
N(32)—H'(N32)...Br(2)	3,45 (4)	2,87	126
N(42)—H(N42)...Br(5 ⁱ)(-b)	3,58 (4)	2,83	146
N(42)—H'(N42)...Br(2 ⁱ)(-b)	3,29 (4)	2,44	165
N(52)—H(N52)...Br(9)	3,39 (4)	2,54	164
N(52)—H'(N52)...O(2)	3,06 (6)	2,26	156
N(62)—H(N62)...Br(6 ⁱ)(-b)	3,42 (4)	2,62	153
N(62)—H'(N62)...Br(1)	3,51 (4)	2,83	137
Octaèdre Cr(3)			
N(13)—H(N13)...Br(3)	3,49 (5)	2,74	146
N(13)—H'(N13)...Br(1 ⁱⁱ)	3,48 (5)	2,66	158
N(23)—H'(N23)...Br(4 ⁱⁱⁱ)	3,40 (5)	2,60	154
N(33)—H(N33)...Br(8)	3,51 (5)	2,72	151
N(33)—H'(N33)...O(2 ⁱⁱⁱ)	3,00 (7)	2,17	155
N(43)—H(N43)...O(1)	3,17 (8)	2,39	144
N(43)—H(N43)...Br(7 ⁱⁱ)	3,71 (4)	2,99	142
N(43)—H'(N43)...Br(4)	3,38 (4)	2,55	160
N(53)—H(N53)...Br(8)	3,46 (5)	2,65	155
N(53)—H'(N53)...Br(2)	3,48 (5)	2,84	132
N(63)—H(N63)...Br(3)	3,55 (5)	2,76	152
N(63)—H'(N63)...Br(2)	3,50 (5)	2,67	158
O(1)—H(O1)...Br(5)(-c)	3,26 (7)	2,49	148

liaisons H de type N—H...O et O—H...Br (Tableau 6). Les valeurs moyennes observées pour les distances N...Br (3,48 ± 0,06 Å), H...Br (2,7 ± 0,1 Å)* ainsi que pour les angles N—H...Br (140–160°) sont en bon accord avec les valeurs déterminées dans les complexes (+)-[Co(en)₃]Br₃ (Nakatsu, 1962), (±)-[Co(en)₃]Br₃ (+)-tartrate (Kushi, Kuramoto & Yoneda, 1976), (±)-[Co(en)₂(tn)]Br₃·H₂O (Duesler & Raymond, 1978) ou encore dans des composés aminium (Fuller, 1959). Les caractéristiques des

* Les atomes d'hydrogène n'étant pas affinés, l'écart type sur H...Br ne rend compte que de la dispersion des résultats par rapport à la valeur moyenne.

liaisons O—H...Br sont également conformes à celles décrites par Nakatsu (1962) et Duesler & Raymond (1978) tandis que les données correspondant à N—H...O restent en accord avec celles signalées dans (+)-[Cr(en)₃]Cl₃·2H₂O (Whuler *et al.*, 1977).

Les atomes de brome sont porteurs de trois, quatre ou cinq liaisons H (Fig. 3), le modèle le plus fréquemment observé ($\frac{2}{3}$ des brome) correspondant à trois liaisons. Ce grand nombre de liaisons H se retrouve dans les bromures complexes précédemment cités (trois, quatre ou six liaisons H par atome de brome). Ceci montre donc que dans ces composés éthylènediamine, les ions Br⁻ conservent, du point de vue interactions H, un comportement similaire à celui des ions Cl⁻ (Whuler, 1978).

Les ions Br⁻, ainsi que les molécules d'eau O(1) et O(2), jouent le rôle de ponts intermoléculaires entre les différents ions [Cr(en)₃]³⁺ de la structure (Fig. 3). L'ion complexe Cr(1), porteur de huit liaisons N—H...Br, est en interaction avec six ions Br⁻ qui le relie à six autres ions complexes. Cr(2) et Cr(3) subissent un nombre d'interactions plus important, puisqu'ils portent respectivement 13 et 12 liaisons H; chacun est relié à neuf ions complexes par l'intermédiaire soit de huit Br et un O [Cr(2)], soit de sept Br et deux O [Cr(3)]. Ces résultats confirment le rôle particulier que joue dans la structure l'ion complexe Cr(1): il se différencie de Cr(2) et Cr(3) non seulement par une orientation bien spécifique, mais également par une participation moindre à la cohésion intermoléculaire du cristal.

Il faut remarquer, par ailleurs, le comportement différent des molécules d'eau suivant le taux d'occupation de leur site (Fig. 3). Le site O(2) est totalement occupé par une molécule d'eau, dont l'atome d'oxygène joue un rôle strictement équivalent aux ions Br⁻, en formant des ponts N—H...O...H—N tout à fait comparables aux ponts N—H...Br...H—N. Par

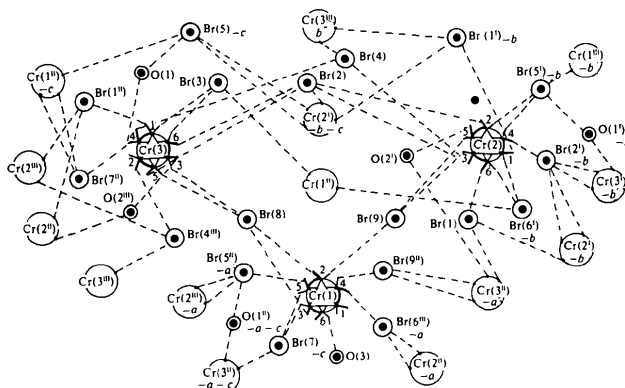


Fig. 3. Représentation schématique de la cohésion intermoléculaire par liaisons hydrogène autour des trois ions complexes indépendants. Légende: —H; —H'; a, b, c translations de maille; ---- liaisons hydrogène; ○ ligand du complexe. Les longueurs et angles n'ont ici aucune signification physique.

Tableau 7. *Caractéristiques des liaisons hydrogène*

Longueurs (Å) et angles (°)	Valeurs moyennes dans (+)-[Cr(en) ₃]Br ₃ ·0,6H ₂ O	van der Waals calc. (Å)
N...Br	3,48 (6)	3,5 ^a
H...Br	2,71 (11)	3,2
∠N-H...Br	150 (10)	
N...O	3,08 (7)	2,9 ^b
H...O	2,29 (10)	2,6 ^b
∠N-H...O	150 (6)	
O...Br	3,26 (7)	3,4 ^c
H...Br	2,49	3,2 ^c
∠O-H...Br	148	

Références: (a) Wallwork (1962). (b) Hamilton & Ibers (1968). (c) Pauling (1960).

contre dans le site O(1) occupé à 60%, la molécule d'eau ne participe plus à la cohésion que par un double pont N-H...Br...H-O...H-N, du même type que ceux observés dans (+)-[Cr(en)₃]Cl₃·2H₂O et (+)-[Co(en)₃]Br₃·H₂O. Enfin les molécules d'eau correspondant aux sites O(3), très faiblement occupés (20%), n'assurent plus aucune cohésion intermoléculaire, dans la mesure où elles ne sont reliées qu'à un seul ion complexe. Une telle particularité, vient justifier la grande labilité de ces molécules d'eau [O(3)], et donc leur taux d'occupation très faible.

Liaisons hydrogène et conformation des ions complexes

Il est admis que les liaisons hydrogène (Tableau 7) jouent un rôle déterminant à l'état cristallin, sur la stabilisation d'un ion complexe $[M(en)_3]^{3+}$, dans une conformation donnée (Raymond, Corfield & Ibers, 1968b; Cramer & Huneke, 1978). Il est toutefois difficile de cerner les critères précis permettant d'établir la corrélation entre liaisons H et conformation. Raymond *et al.* (1968b) s'appuyant sur un problème d'encombrement stérique entre liaisons hydrogène axiales (N-H...B pointant vers l'axe A₃ du complexe), suggère qu'un grand nombre de liaisons H doit nécessairement entraîner l'existence d'une conformation autre que *lel lel lel*. Afin d'approfondir cette notion, nous avons examiné l'ensemble des composés triéthylènediamine étudiés par notre équipe soit 11 ions complexes en conformations *lel lel lel*, *lel lel ob* et *lel ob ob*. Cette étude (Brouty, 1978; Whuler, 1978) confirme la validité du critère stérique établi par Raymond *et al.* (1968b) mais montre que le nombre total de liaisons H portées par un ion complexe ne peut être un facteur déterminant dans la corrélation recherchée. Il faut considérer plus en détail (1) le nombre d'hydrogène axiaux engagés, (2) le nombre d'atomes extérieurs B, participant aux liaisons axiales d'un même triangle de base, (3) l'écart à la linéarité présenté par l'ensemble des liaisons axiales.

Ainsi par exemple, dans le cas le plus défavorable stériquement, soit trois liaisons H axiales N-H...B engagées avec trois atomes extérieurs B (Fig. 4), il est possible de montrer qu'il existe une valeur limite (θ_{max}) de l'angle de liaison N-H...B, au-delà de laquelle la conformation *lel lel lel* ne peut plus exister. La valeur de θ_{max} est calculée à partir des rayons de van der Waals des atomes extérieurs B. On trouve alors, dans le cas des bromures complexes, $\theta_{max} = 140^\circ$. Les résultats obtenus sur (+)-[Cr(en)₃]Br₃·0,6H₂O viennent confirmer cette interprétation, tout particulièrement en ce qui concerne les ions Cr(2) et Cr(3): il apparaît en effet que la conformation *lel lel ob* permet la formation de liaisons H 'axiales',* présentant des angles supérieures à la valeur limite θ_{max} (Fig. 5). Par rapport à la forme *lel lel lel* (angles de liaisons H axiales nécessairement inférieures à 140°), la conformation *lel lel ob* favorise donc, ici, une meilleure cohésion.

* Pour simplifier la nomenclature, nous continuons à dénommer axial en conformation *ob*, l'hydrogène qui pointerait vers l'axe A₃ si le ligand était en conformation *lel*.

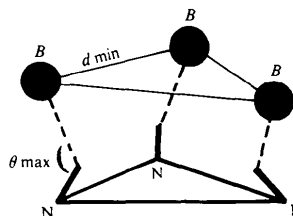


Fig. 4. Liaisons hydrogène axiales: encombrement stérique en conformation *lel lel lel*.

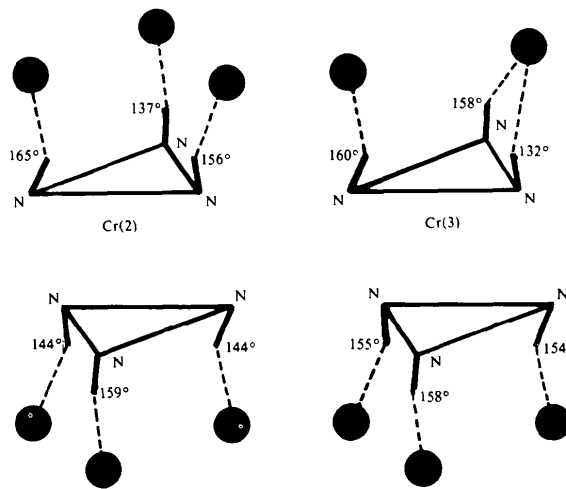


Fig. 5. Angles des liaisons hydrogène 'axiales' dans les ions complexes (+)-[Cr(en)₃]³⁺.

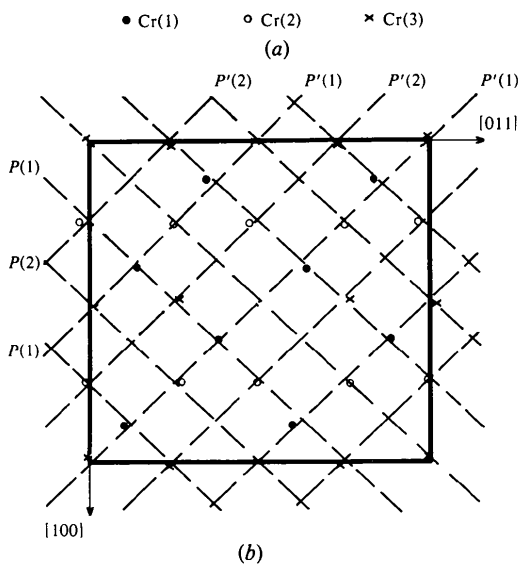
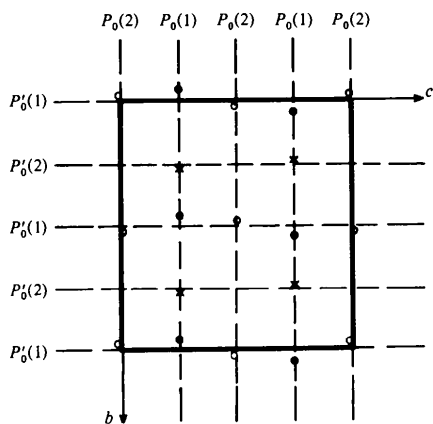


Fig. 6. Succession des feuillets structuraux. Projections (a) \perp (100) et (b) \perp (01 $\bar{1}$).

Arrangement structural

L'arrangement global de la structure peut être décrit comme une succession $P_0(1) P_0(2) P_0(1), \dots$ de feuillets d'ions complexes, parallèles au plan (001) (Fig. 6a). Les feuillets $P_0(1)$ sont constitués par les ions Cr(1) et Cr(3), tandis que les ions Cr(2) définissent les feuillets de type $P_0(2)$.

À l'intérieur d'un feuillet $P_0(1)$, les ions Cr(1) et Cr(3) forment un réseau de forte densité dont le motif de base résulte de l'assemblage de deux pentagones associés à deux triangles (Fig. 7a). Les distances entre ions complexes voisins sont de l'ordre de 8 Å. L'empilement de deux plans $P_0(1)$ consécutifs ($z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$) s'effectue selon un mode $ABAB \dots$ conduisant à une disposition relative des pentagones, en antiprisme (Fig. 7a).

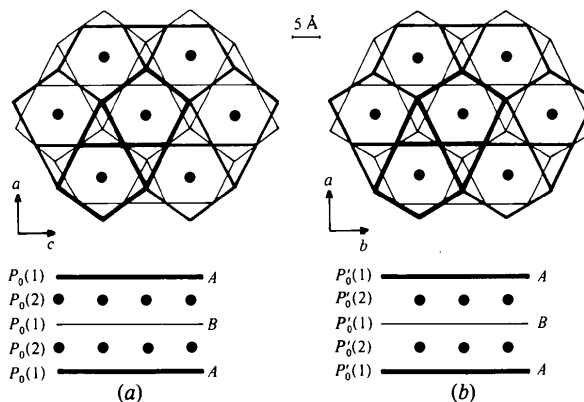


Fig. 7. Schémas de l'arrangement structural des ions complexes. (a) Feuillets \parallel (010). (b) Feuillets \parallel (001).

L'étude des feuillets $P_0(2)$, de moins forte densité atomique (distance minimum entre deux ions complexes ~ 13 Å), montre que les ions complexes Cr(2) jouent le rôle d'élément interstitiel par rapport à l'empilement des feuillets $P_0(1)$, en venant occuper le centre ($z = 0$ ou $z = \frac{1}{2}$) de l'antiprisme pentagonal défini précédemment (Fig. 7a). Notons que la cavité occupée par Cr(2) correspond en réalité à un icosaèdre d'ions complexes, car l'antiprisme est surmonté par deux ions Cr(2) des plans $P_0(2)$ adjacents.

Pour compléter cette description, il est important de mettre en évidence le caractère pseudo-cubique de cet arrangement structural. En effet, de la même façon que nous avons décrit la succession $P_0(1) P_0(2) \dots$ parallèle au plan (001), il est encore possible de décrire une succession $P'_0(1) P'_0(2) \dots$, strictement équivalente à la précédente, mais parallèle au plan (010) (Fig. 6a). La répartition des ions complexes à l'intérieur des plans $P'_0(1)$ est identique à celle des plans $P_0(1)$ (Fig. 7b), les ions Cr(1) et Cr(2) définissant cette fois-ci les plans $P'_0(1)$, tandis que les ions Cr(3) constituent les plans interstitiels $P'_0(2)$. Les ions complexes Cr(2) et Cr(3) jouent donc des rôles strictement équivalents dans cet arrangement.

Par ailleurs, si l'on effectue une projection perpendiculairement à l'axe [01 $\bar{1}$] (Fig. 6b), apparaissent de nouvelles successions de feuillets $P(1) P(2) \dots$ et $P'(1) P'(2)$, respectivement parallèles aux familles de plans ($\bar{2}11$) et (211), et dans lesquels la répartition des ions complexes reste identique à celle décrite précédemment dans les plans (001) et (010) (Figs. 6a, 7a et 7b). L'interchangeabilité des ions Cr(2) et Cr(3) se traduit ici, par leur présence simultanée à l'intérieur de chacun des feuillets $P(1) P(2)$, $P'(1) P'(2)$. Il faut noter que là encore, les ions Cr(1) ne jouent jamais le rôle d'élément interstitiel, contrairement à Cr(2) et Cr(3). En conséquence Cr(1) se caractérise toujours par un environnement bien spécifique, à 16 ions complexes proches voisins (8,5–10,3 Å) tandis que Cr(2) et Cr(3)

ne sont entourés que de 12 voisins (environnement ico-saédrique: 7,6–10,3 Å). Toutes ces remarques viennent ainsi justifier le comportement particulier déjà signalé pour Cr(1), quant à son orientation et son mode de cohésion intermoléculaire.

Cette description met donc en évidence que (+)-[Cr(en)₃]Br₃·0,6H₂O possède un arrangement structural de ses ions complexes, de type pseudocubique, correspondant à une maille cristalline construite sur les trois axes orthorhombiques [100], [011] et [011̄] (paramètres: 21,02, 22,5 et 22,5 Å). Il est particulièrement intéressant de constater que (+)-[Cr(en)₃]Br₃·0,6H₂O est, dans sa forme orthorhombique, quasiment isostructural de (–)-[Rh(en)₃]Cl₃ cubique (*a* = 21,675 Å, *F*₄32) (Whuler, 1978). Nous montrerons dans un prochain article que, malgré son originalité, ce type d'arrangement cristallin s'intègre parfaitement dans une filiation structurale commune à un très grand nombre de complexes [M(en)₃]X_m·nH₂O.

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

Références

- BROUTY, C. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, Université Pierre et Marie Curie.
 BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3453–3460.
 BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1913–1920.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CRAMER, R. E. & HUNEKE, J. T. (1978). *Inorg. Chem.* **17**(2), 365–374.

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–323.
 DUESLER, E. N. & RAYMOND, K. N. (1978). *Inorg. Chim. Acta*, **30**, 87–95.
 FULLER, W. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 1705–1717.
 GALSBOEL, F. (1970). *Inorg. Synth.* **12**, 269.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 14–16. New York: Benjamin.
 IWAYA, M., NAKATSU, K. & SAITO, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2562–2571.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KUSHI, Y., KURAMOTO, M. & YONEDA, H. (1976). *Chem. Lett.* **1976**, 135.
 NAKATSU, K. (1962). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 832.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, pp. 257–264. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 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**, 842–844.
 RAYMOND, K. N. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2333–2338.
 SPINAT, P., WHULER, A. & BROUTY, C. (1979). *C. R. Acad. Sci.* **288**, 209–212.
 WALLWORK, S. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 758–759.
 WHULER, A. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, Université Pierre et Marie Curie.
 WHULER, A., BROUTY, C. & SPINAT, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2877–2885.
 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**, 2238–2239.
 WHULER, A., SPINAT, P. & BROUTY, C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 793–799.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2922–2927

1,2,4-Triazole Complexes.

V.* The Crystal Structure of the Layered Compound *poly-Bis(thiocyanato-N)bis-μ-(1,2,4-triazole-N²,N⁴)cobalt(II) and its Zinc(II) and Copper(II) Analogues*

BY D. W. ENGELFRIET, W. DEN BRINKER, G. C. VERSCHOOR AND S. GORTER

Gorlaeus Laboratories, Sections of Coordination Chemistry and X-ray and Electron Diffraction, Leiden State University, PO Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands

(Received 7 August 1978; accepted 4 September 1979)

Abstract

The crystal structures of $M^{II}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2(\text{NCS})_2$ with $M = \text{Co}$, Zn and Cu have been determined by single-

crystal X-ray diffraction techniques. The Co compound is orthorhombic, space group *Aba2*, with $a = 7.801$ (2), $b = 16.331$ (2), $c = 9.738$ (1) Å and $Z = 4$. The Zn compound is also orthorhombic, space group *Pbcn*, with $a = 7.897$ (2), $b = 9.816$ (1), $c = 16.224$ (6) Å, with $Z = 4$. The Cu compound is mono-

* Part IV: Engelfriet & Groeneveld (1978).