

Therefore, β -Sr(HCOO)₂ can be taken as the other end component of the tetragonal mixed crystals. Observed powder diffraction intensities of β -Sr(HCOO)₂ and δ -Sr(HCOO)₂ are well accounted for by the structures of β -Ca(HCOO)₂ and δ -Ca(HCOO)₂, and therefore it is established that both the two pairs β -Ca(HCOO)₂ and β -Sr(HCOO)₂, and δ -Ca(HCOO)₂ and δ -Sr(HCOO)₂ are, respectively, isostructural.

Mentzen & Comel (1974) reported, further, that the transition β -Sr(HCOO)₂ = δ -Sr(HCOO)₂ is progressive, the lattice constants of the one changing continuously into the other with temperature; this is undetected by differential thermal analysis. On the other hand, the transformation from β -Ca(HCOO)₂ to δ -Ca(HCOO)₂ occurs stepwise through an intermediate phase which they call γ -Ca(HCOO)₂. The two transitions β -Ca(HCOO)₂ = γ -Ca(HCOO)₂ and γ -Ca(HCOO)₂ = δ -Ca(HCOO)₂ involve heats of transition. The mechanism of transition β -Sr(HCOO)₂ = δ -Sr(HCOO)₂ can be readily explained as a displacive type, as evidenced by the structures of the two modifications. The transition β -Ca(HCOO)₂ into δ -Ca(HCOO)₂ may need the intermediate phase because of stronger interactions between the Ca²⁺ and formate ions.

This work was supported in part (L & J) by the US Department of Energy, contract No. W-7405-Eng-82, Division of Materials Science, budget code No. AK-01-02-03-1.

References

- BURGER, N., FUESS, H. & MASON, S. A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1968–1970.
 GROTH, P. (1910). *Chemische Kristallographie*, Vol. 3, p. 10. Leipzig: Engelmann.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
International Tables for X-ray Crystallography (1969). Vol. I, p. 245. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
 MENTZEN, B. F. & COMEL, C. (1974). *J. Solid State Chem.* **9**, 214–223.
 NITTA, I. & OSAKI, K. (1948). *X-rays*, **5**, 37–42 (in Japanese).
 SCHUTTE, C. J. H. & BUIJS, K. (1964). *Spectrochim. Acta*, **20**, 187–195.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 VAUGHAN, R. W. (1976). Private communication.
 WATANABÉ, T. & MATSUI, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2731–2736.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1086–1091

Structure de l'Iodure de Tris(éthylènediamine)cobalt(III) Monohydraté

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

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

(Reçu le 6 juillet 1979, accepté le 1 janvier 1980)

Abstract

The crystal structure of $(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. It is orthorhombic with space group *Pbca*. The lattice constants are $a = 11.516$ (3), $b = 13.449$ (4) and $c = 23.35$ (1) Å with eight formula units in the unit cell; $V = 3616$ Å³, $d_x = 2.343$ Mg m⁻³. The structure was refined by full-matrix least-squares methods with anisotropic thermal parameters to a final $R = 0.034$ for 3660 reflexions. The configuration of the complex ion $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ is $A(\lambda\lambda\delta)$; the correlation between hydrogen bonds and conformation is discussed. $(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is isostructural with $(\pm)[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cr}(\text{en})(\text{tn})_2]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: this can be justified

0567-7408/80/051086-06\$01.00

by the structural filiation established for all the tris(éthylènediamine) complexes $[M(\text{en})_3X_m]$.

Introduction

Les bromures et chlorures racémiques de tris(éthylènediamine)métal(III) sont isomorphes (maille trigonale, groupe spatial $P\bar{3}c1$), quel que soit le métal central (Co³⁺, Cr³⁺, Rh³⁺...) (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975, 1976).

Mais cet isomorphisme ne s'étendrait pas à tous les halogénures complexes de ce type puisque Jaeger (1918) a prévu, par mesures goniométriques, que les iodures cristallisent dans le système orthorhombique

© 1980 International Union of Crystallography

avec des mailles différentes pour les composés du chrome et du cobalt.

Afin de compléter l'étude des halogénures, nous avons donc entrepris l'analyse structurale du complexe $(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, celle de $(\pm)[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ayant été effectuée tout dernièrement par Alcock, de Meester & Kemp (1978).

La connaissance approfondie des structures des iodures de tris(éthylènediamine)métal(III) permettra de tester, d'une part, la filiation structurale proposée pour les complexes $[M(\text{en})_3X_m]$ (Spinat, Brouty & Whuler, 1980) et, d'autre part, la tentative de corrélation entre la conformation de l'ion à l'état cristallin et les liaisons hydrogène (Spinat, Whuler & Brouty, 1979).

Etude expérimentale

L'iodure de tris(éthylènediamine)cobalt(III) est préparé par action d'un excès de NaI (100%) sur $(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ en solution aqueuse. Le précipité obtenu est recristallisé dans l'eau chaude (333 K). L'analyse thermogravimétrique indique la présence d'une molécule d'eau par molécule complexe.

La maille cristalline, déterminée à l'aide de diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg, appartient au système orthorhombique. Ses paramètres sont affinés à l'aide d'un programme de moindres carrés, à partir de la position des raies d'un diagramme Seemann-Bohlin (Fe $K\alpha$, étalon interne Si).

L'examen des extinctions systématiques ($0kl$, $k = 2n + 1$; $h0l$, $l = 2n + 1$; et $hk0$, $h = 2n + 1$) montre que le groupe spatial est $Pbca$.

L'enregistrement des intensités diffractées est effectué sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 par intégration en ω [$4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$, monochromateur graphite]. La stabilité des comptages est vérifiée, toutes les heures, par la mesure de trois raies de référence. Les fonds continus sont déterminés à partir d'une courbe d'étalonnage en fonction de θ .

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Etant donné la forme du cristal ($0,5 \times 0,5 \times 0,1$ mm) et la valeur du coefficient linéaire d'absorption [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 5,97 \text{ mm}^{-1}$], des corrections d'absorption sont également effectuées à l'aide du programme *AGNOSTC* (Rigault, 1978; Blessing, Coppens & Becker, 1972).

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 sont calculés à partir des coefficients établis par Cromer & Mann (1968) en tenant compte de la diffusion anormale pour les atomes de cobalt et d'iode (Cromer & Liberman, 1970).

La structure de $(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est résolue par la méthode de l'atome lourd. Les affinements des coordonnées et coefficients d'agitation thermique des

atomes autres que l'hydrogène conduisent à un facteur résiduel $R = 0,084$ en isotrope et $R = 0,044$ en anisotrope, pour 3660 réflexions indépendantes. Les positions des atomes d'hydrogène sont déterminées par sections de Fourier 'différence' mais ne sont pas affinées. Un dernier affinement ($R = 0,034$)* permet

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes autres que les hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35076: 19 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.

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$, $\times 10^3$ pour les H) et facteurs d'agitation thermique de $(\pm)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	B_{eq}/B (\AA^2)
Co	4723 (1)	3079 (1)	1368 (0)	1,8
N(1)	3354 (5)	3473 (4)	1816 (2)	2,0
N(2)	4519 (5)	1665 (4)	1576 (3)	2,6
N(3)	5753 (5)	3288 (4)	2019 (3)	2,2
N(4)	3611 (6)	2990 (5)	726 (3)	2,9
N(5)	6021 (5)	2592 (5)	889 (3)	2,9
N(6)	5063 (5)	4487 (4)	1185 (3)	2,5
C(1)	2349 (6)	3657 (6)	1441 (3)	2,7
C(2)	5134 (8)	1021 (6)	1164 (4)	3,4
C(3)	5952 (6)	4373 (5)	2113 (3)	2,6
C(4)	2401 (7)	2971 (6)	940 (3)	3,2
C(5)	6268 (8)	1543 (6)	1029 (4)	3,5
C(6)	6050 (6)	4860 (5)	1532 (3)	2,7
I(1)	1698 (0)	1107 (0)	2208 (0)	2,6
I(2)	2059 (1)	467 (1)	100 (0)	3,9
I(3)	3876 (0)	3120 (0)	3343 (0)	2,9
O(1)*	5287 (13)	8298 (12)	197 (5)	5,3
O(2)*	5149 (14)	7275 (15)	282 (6)	6,3
H(N1)	347	395	200	3,0
H'(N1)	320	300	205	3,0
H(N2)	380	142	155	3,0
H'(N2)	481	155	192	3,0
H(N3)	550	305	235	3,0
H'(N3)	640	300	195	3,0
H(N4)	370	355	50	3,0
H'(N4)	370	246	50	3,0
H(N5)	585	265	50	3,0
H'(N5)	665	295	95	3,0
H(N6)	523	450	80	3,0
H'(N6)	450	485	125	3,0
H(C1)	235	435	130	3,0
H'(C1)	170	355	170	3,0
H(C2)	483	105	80	3,0
H'(C2)	532	35	125	3,0
H(C3)	532	465	230	3,0
H'(C3)	660	448	235	3,0
H(C4)	188	320	65	3,0
H'(C4)	220	227	105	3,0
H(C5)	665	122	70	3,0
H'(C5)	680	150	135	3,0
H(C6)	585	552	155	3,0
H'(C6)	680	470	135	3,0
H(O1)*	520	800	50	4,0
H'(O1)*	600	855	30	4,0
H(O2)*	470	690	30	4,0
H'(O2)*	555	750	60	4,0

* Occupation du site 50%.

d'obtenir l'ensemble des paramètres atomiques (Tableau 1).

Les distances interatomiques et les angles de valence sont calculés par *AFFINE* et *ORTEP* (Johnson, 1965). Les écarts-type sont estimés à partir de la matrice de corrélation établie au cours de l'affinement définitif.

Description de la structure

La projection de la structure (Fig. 1) perpendiculairement à l'axe [100] explicite la disposition des ions stéréoisomères (+)[Co(en)₃]³⁺ et (-)[Co(en)₃]³⁺ ainsi que celle des atomes d'iode et des molécules d'eau.

Ions complexes [Co(en)₃]³⁺

L'atome de cobalt étant entouré octaédriquement de six atomes d'azote indépendants, l'ion complexe ne possède qu'un pseudo axe A₃. Il en résulte des distorsions au niveau de l'octaèdre: d'une part, une rotation de 6° entre les triangles de base et, d'autre part, un écart au parallélisme (1°) de ces mêmes triangles de base. Ces déformations sont caractéristiques des ions complexes [Co(en)₃]³⁺, indépen-

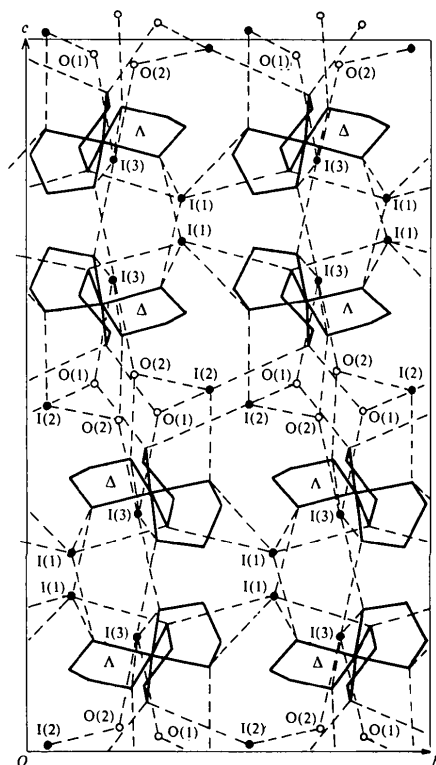


Fig. 1. Projection de la structure perpendiculairement à [100]. ● Iode; ○ oxygène; - - - - liaison hydrogène; Δ, ∇ configurations des ions complexes.

Tableau 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison dans les ions complexes [Co(en)₃]³⁺

Co-N(1)	1,965 (4)	N(1)-Co-N(4)	84,2 (3)
Co-N(2)	1,978 (5)	N(2)-Co-N(5)	84,8 (3)
Co-N(3)	1,948 (4)	N(3)-Co-N(6)	84,8 (3)
Co-N(4)	1,973 (5)	Moyenne	84,6 (3)
Co-N(5)	1,978 (5)		
Co-N(6)	1,982 (5)	Co-N(1)-C(1)	111,1 (7)
Moyenne	1,97 (1)	Co-N(2)-C(2)	110,4 (8)
		Co-N(3)-C(3)	110,5 (7)
N(1)-C(1)	1,472 (7)	Co-N(4)-C(4)	110,9 (8)
N(2)-C(2)	1,476 (9)	Co-N(5)-C(5)	109,7 (8)
N(3)-C(3)	1,495 (7)	Co-N(6)-C(6)	110,9 (7)
N(4)-C(4)	1,479 (8)	Moyenne	110,6 (5)
N(5)-C(5)	1,477 (9)		
N(6)-C(6)	1,485 (8)	N(1)-C(1)-C(4)	109,3 (9)
Moyenne	1,481 (8)	N(2)-C(2)-C(5)	106,1 (9)
		N(3)-C(3)-C(6)	107,7 (9)
C(1)-C(4)	1,492 (9)	N(4)-C(4)-C(1)	106,9 (9)
C(2)-C(5)	1,516 (9)	N(5)-C(5)-C(2)	108,9 (9)
C(3)-C(6)	1,509 (9)	N(6)-C(6)-C(3)	106,6 (9)
Moyenne	1,50 (1)	Moyenne	108 (1)
N(1)-H(N1)	0,78	C(1)-H(C1)	0,99
N(1)-H'(N1)	0,86	C(1)-H'(C1)	0,97
N(2)-H(N2)	0,89	C(2)-H(C2)	0,92
N(2)-H'(N2)	0,88	C(2)-H'(C2)	0,95
N(3)-H(N3)	0,89	C(3)-H(C3)	0,93
N(3)-H'(N3)	0,86	C(3)-H'(C3)	0,94
N(4)-H(N4)	0,92	C(4)-H(C4)	0,96
N(4)-H'(N4)	0,89	C(4)-H'(C4)	1,00
N(5)-H(N5)	0,93	C(5)-H(C5)	0,98
N(5)-H'(N5)	0,88	C(5)-H'(C5)	0,97
N(6)-H(N6)	0,92	C(6)-H(C6)	0,92
N(6)-H'(N6)	0,83	C(6)-H'(C6)	0,99
Moyenne	0,88 (4)	Moyenne	0,96 (3)
H(N1)-N(1)-H'(N1)	107	H(C1)-C(1)-H'(C1)	110
H(N2)-N(2)-H'(N2)	110	H(C2)-C(2)-H'(C2)	109
H(N3)-N(3)-H'(N3)	107	H(C3)-C(3)-H'(C3)	107
H(N4)-N(4)-H'(N4)	108	H(C4)-C(4)-H'(C4)	110
H(N5)-N(5)-H'(N5)	107	H(C5)-C(5)-H'(C5)	107
H(N6)-N(6)-H'(N6)	110	H(C6)-C(6)-H'(C6)	116
Moyenne	108 (1)	Moyenne	110 (3)
Co-N(1)-H(N1)	112	N(1)-C(1)-H(C1)	111
Co-N(1)-H'(N1)	108	N(1)-C(1)-H'(C1)	102
Co-N(2)-H(N2)	116	N(2)-C(2)-H(C2)	113
Co-N(2)-H'(N2)	110	N(2)-C(2)-H'(C2)	120
Co-N(3)-H(N3)	115	N(3)-C(3)-H(C3)	110
Co-N(3)-H'(N3)	109	N(3)-C(3)-H'(C3)	111
Co-N(4)-H(N4)	108	N(4)-C(4)-H(C4)	110
Co-N(4)-H'(N4)	115	N(4)-C(4)-H'(C4)	109
Co-N(5)-H(N5)	111	N(5)-C(5)-H(C5)	110
Co-N(5)-H'(N5)	110	N(5)-C(5)-H'(C5)	110
Co-N(6)-H(N6)	106	N(6)-C(6)-H(C6)	100
Co-N(6)-H'(N6)	112	N(6)-C(6)-H'(C6)	111
Moyenne	111 (3)	Moyenne	110 (5)
C(1)-N(1)-H(N1)	109	C(1)-C(4)-H(C4)	109
C(1)-N(1)-H'(N1)	110	C(1)-C(4)-H'(C4)	112
C(2)-N(2)-H(N2)	101	C(2)-C(5)-H(C5)	110
C(2)-N(2)-H'(N2)	108	C(2)-C(5)-H'(C5)	111
C(3)-N(3)-H(N3)	106	C(3)-C(6)-H(C6)	111
C(3)-N(3)-H'(N3)	110	C(3)-C(6)-H'(C6)	111
C(4)-N(4)-H(N4)	108	C(4)-C(1)-H(C1)	109
C(4)-N(4)-H'(N4)	107	C(4)-C(1)-H'(C1)	115
C(5)-N(5)-H(N5)	110	C(5)-C(2)-H(C2)	97
C(5)-N(5)-H'(N5)	109	C(5)-C(2)-H'(C2)	107
C(6)-N(6)-H(N6)	111	C(6)-C(3)-H(C3)	108
C(6)-N(6)-H'(N6)	108	C(6)-C(3)-H'(C3)	114
Moyenne	108 (3)	Moyenne	109 (4)

Tableau 3. Conformation des ligands éthylènediamine

	Distance au plan moyen du ligand	Distance au plan [N(1), N(2), N(3)]	Longueur de liaison C—C	Conformation du ligand
C(1)	0,234 (6) Å	0,675 (7) Å		
C(4)	-0,379 (6)	1,481 (8)		
$\Delta[C(1)-C(4)]$		0,81 (1)	1,492 (9) Å	<i>ob</i>
C(2)	0,399 (7)	0,751 (8)		
C(5)	-0,261 (7)	1,512 (9)		
$\Delta[C(2)-C(5)]$		0,76 (2)	1,516 (9)	<i>ob</i>
C(3)	-0,362 (6)	0,301 (6)		
C(6)	0,293 (6)	1,790 (8)		
$\Delta[C(3)-C(6)]$		1,49 (1)	1,509 (9)	<i>lel</i>

damment de la symétrie du composé et de la nature de l'ion extérieur (I^- , Cl^- , SCN^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} ...) (Whuler, 1978; Brouty, 1978).

Les longueurs de liaison Co—N (Tableau 2), égales en moyenne à 1,97 (1) Å, sont en bon accord avec celles observées précédemment pour les complexes tris(éthylènediamine) du cobalt (Whuler *et al.*, 1975; Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1976). Les valeurs moyennes des liaisons N—H et C—H sont respectivement égales à 0,88 (4) et 0,96 (3) Å, celles des angles de valence Co—N—H, C—N—H, N—C—H et C—C—H étant de 109 (4)° (Tableau 2).

Le Tableau 3 met en évidence les conformations des trois ligands éthylènediamine et les écarts à la planéité des cycles chélatés: deux des ligands sont en conformation *ob*, le troisième ayant la forme *lel*. La configuration d'un ion (+)[Co(en)₃]³⁺, représenté sur la Fig. 2, s'écrit donc $\Lambda(\lambda\lambda\delta)$ (IUPAC Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1970), celle de l'antipode optique (-)[Co(en)₃]³⁺ étant $\Delta(\delta\delta\lambda)$. Une telle conformation a déjà été observée dans les complexes (+)[Co(en)₃][Cu₂Cl₈]Cl₂ (Hodgson, Hale & Hatfield, 1971) et (+)[Co(en)₃][Cr(CN)₅NO]

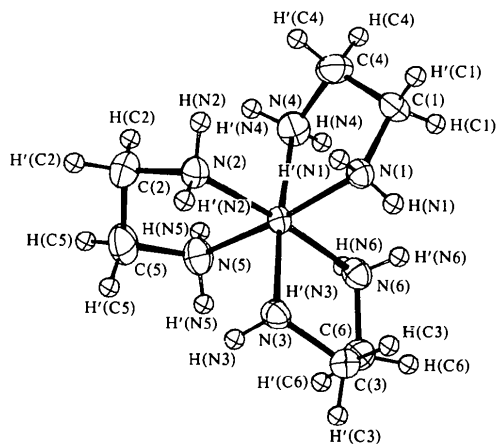


Fig. 2. Ion (+)₃[Co(en)₃]³⁺ de configuration absolue $\Lambda(\lambda\lambda\delta)$, dessiné par ORTEP (Johnson, 1965).

(Enemark, Quinby, Reed, Steuck & Walthers, 1970); mais, il faut remarquer que, dans ces deux composés, l'anion extérieur est lui-même un ion complexe et non plus un simple atome (I^- , Cl^- , Br^-) ou un groupe d'atomes de faible encombrement (SCN^- , NO_3^-).

Cohésion intermoléculaire

Les ions complexes se regroupent en feuillets perpendiculaires à l'axe *c* (Fig. 1). La molécule d'eau de cristallisation se répartit statistiquement sur deux positions [occupées à 50% et distantes de 1,40 (2) Å] formant approximativement un 'plan d'eau' parallèle aux feuillets et compatible avec le caractère zéolithique de tous les halogénures complexes tris(éthylènediamine) (Whuler *et al.*, 1975; Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1977) (Tableau 4).

La cohésion intermoléculaire s'effectue par un réseau de liaisons hydrogène de types N—H...I, N—H...O et O—H...I (Fig. 1, Tableau 5). L'insertion des 'plans d'eau' définit des séquences de deux feuillets d'ions complexes dans lesquelles la cohésion est assurée par les atomes I(1) et I(3), tandis que I(2), situé sensiblement dans le 'plan d'eau', contribue uniquement, avec les molécules d'eau, à la cohésion entre feuillets voisins.

Tableau 4. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison dans les molécules d'eau

O(1)—H(O1)	0,82	O(2)—H(O2)	0,73
O(1)—H'(O1)	0,92	O(2)—H'(O2)	0,92
H(O1)—O(1)—H'(O1)	95	H(O2)—O(2)—H'(O2)	120

Tableau 5. Liaisons hydrogène dans (±) [Co(en)₃]I₃·H₂O

A	H	B	A...B	H...B	$\angle A-H...B$
N(1)—H(N1)...	I(1 ^l)		3,662 (4) Å	2,95 Å	152°
N(1)—H'(N1)*...	I(1)		3,823 (4)	3,10	143
N(2)—H(N2)...	I(1)		3,646 (4)	2,90	142
N(2)—H'(N2)*...	I(1 ^{ll})		3,860 (4)	3,04	156
N(3)—H(N3)...	I(3)		3,776 (4)	2,98	151
N(3)—H'(N3)*...	I(3 ^{ll})		3,701 (4)	2,94	150
N(4)—H(N4)*...	I(2 ^l)		3,721 (5)	2,88	152
N(4)—H'(N4)...	O(1 ^{lll})		3,04 (1)	2,25	148
N(5)—H(N5)*...	O(2 ^{lll})		3,05 (1)	2,16	160
N(5)—H'(N5)...	I(3 ^{ll})		3,811 (5)	3,06	145
N(6)—H(N6)*...	I(2 ^{ll})		3,778 (5)	2,97	147
N(6)—H'(N6)...	I(1 ^l)		3,816 (5)	3,12	143
O(1)—H(O1)...	I(3 ^v)		3,55 (1)	2,91	137
O(1)—H'(O1)...	I(2 ^{lll})		3,55 (1)	2,76	144
O(2)—H(O2)...	I(2 ^l)		3,54 (1)	2,84	167
O(2)—H'(O2)...	I(3 ^v)		3,58 (1)	2,69	164

Code de symétrie

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

* Hydrogène en position 'axiale'.

Une telle cohésion moléculaire a été mise en évidence dans le sel actif (+)[Cr(en)₃]Cl₃·2H₂O (Whuler *et al.*, 1977) mais non dans les halogénures racémiques, leur arrangement structural ne permettant pas la présence de liaison hydrogène N—H...O (Whuler *et al.*, 1975).

Liaisons hydrogène et conformation

Les liaisons hydrogène jouent un rôle dans l'état conformationnel des ions complexes [M(en)₃]³⁺ à l'état cristallin (Raymond, Corfield & Ibers, 1968; Cramer & Huneke, 1978).

Dans un article précédent (Spinat, Whuler & Brouty, 1979), nous avons précisé les critères permettant d'établir une corrélation entre les liaisons hydrogène portées par l'ion complexe et sa conformation. Les facteurs déterminants sont:

— le nombre d'hydrogène axiaux* engagés dans des liaisons H;

— le nombre d'atomes extérieurs participant aux liaisons H axiales d'un même triangle de base de l'octaèdre d'azote;

— l'écart à la linéarité présenté par l'ensemble des liaisons H axiales.

L'existence de la conformation *lel lel lel* est, en effet, limitée par des problèmes d'encombrement stérique: si trois atomes d'hydrogène axiaux sont engagés dans des liaisons H avec trois atomes d'iode (rayon ionique de I⁻ = 2,20 Å), les liaisons N—H...I ne peuvent être linéaires mais doivent présenter, dans leur ensemble, des angles < 135 (5)°.

Or, dans le complexe (±)[Co(en)₃]I₃, tous les atomes d'hydrogène des groupements amine participent à des liaisons hydrogène (Tableau 5), soit N—H...I (×10), soit N—H...O (×2); donc tous les hydrogène axiaux sont engagés dans des liaisons H avec trois atomes extérieurs différents, les angles N—H...B étant, en moyenne, égaux à 151 (6)°. Dans ces conditions, la conformation *ob ob lel* observée dans (±)[Co(en)₃]I₃·H₂O est parfaitement justifiée.

Arrangement structural des composés (±)[M(en)₃]I₃·H₂O

Contrairement aux hypothèses émises par Jaeger (1918) les complexes racémiques (±)[Co(en)₃]I₃·H₂O et (±)[Cr(en)₃]I₃·H₂O sont isotypes (Alcock *et al.*, 1978). Seules les occupations statistiques des sites oxygène et la densité du réseau de liaisons hydrogène diffèrent légèrement d'un composé à l'autre. En effet, les liaisons H portées par l'ion [Cr(en)₃]³⁺ sont moins nombreuses (9 au lieu de 12) sans que cela n'affecte la conformation *ob ob lel*.

* Hydrogène dont la liaison N—H serait parallèle au pseudo-axe A₃ de l'ion complexe si la conformation était *lel*.

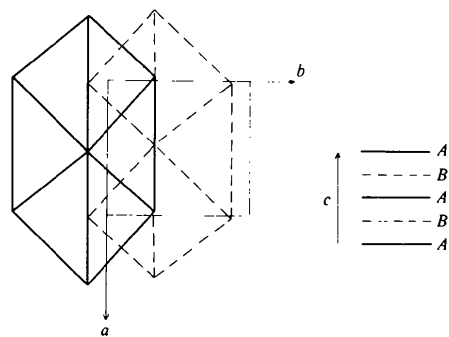


Fig. 3. Arrangement structural des ions complexes dans (±)[M(en)₃]I₃·H₂O.

Si on applique aux iodures complexes, la méthode d'analyse établie lors de l'étude de la filiation structurale des composés [M(en)₃X_m] (Spinat *et al.*, 1979), dans laquelle les ions complexes sont assimilés à des sphères (rayon ~4 Å), il apparaît que les cations [M(en)₃]³⁺ se disposent dans des feuillettes parallèles, selon un réseau hexagonal déformé (Fig. 3). La succession *ABAB...* des feuillettes peut être considérée (approximation < 1 Å) comme caractéristique d'un arrangement cubique centré. Un tel assemblage, non compact, est dû à la taille de l'iode (rayon ionique *r*₁ = 2,20 Å) qui nécessite l'existence de cavités suffisamment grandes dans la structure. En conséquence, les 'sphères' [M(en)₃]³⁺ ne sont pas en contact les unes des autres et il devient possible de remplacer deux des trois ligands éthylènediamine (NH₂—CH₂—CH₂—NH₂) par des ligands diamino-1,3 propane (NH₂—CH₂—CH₂—CH₂—NH₂) sans modifier la structure. Cela explique pourquoi le composé [Cr(en)(tn)₂]I₃·H₂O (Duesler & Raymond, 1978) est isomorphe des iodures de tris-(éthylènediamine)métal(III).

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

Références

- ALCOCK, N. W., DE MEESTER, P. & KEMP, T. J. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3367–3369.
- BLESSING, R. H., COPPENS, P. & BECKER, P. (1972). *J. Appl. Cryst.* 7, 488–492.
- BROUTY, C. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Paris.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2153–2159.
- 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, 365–374.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* 53, 1891–1898.
- 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.
- ENEMARK, J. H., QUINBY, M. S., REED, L. L., STEUCK, M. J. & WALTHERS, K. K. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2397–2403.
- HODGSON, D. J., HALE, P. K. & HATFIELD, W. E. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1061–1067.
- IUPAC COMMISSION ON THE NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1–5.
- JAEGER, F. M. (1918). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **38**, 171–241.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 842–844.
- RIGOULT, J. (1978). Thèse de Doctorat de 3e cycle, Paris.
- SPINAT, P., BROUTY, C. & WHULER, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 544–551.
- SPINAT, P., WHULER, A. & BROUTY, C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2914–2922.
- WHULER, A. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Paris.
- 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., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2877–2885.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1091–1095

The Structure of Bis[μ -acetato-(*O,O'*)-diacetato- μ_3 -(2-diethylaminoethanolato-*N*, μ_3 -*O*)- μ -(2-diethylaminoethanolato-*N*, μ -*O*)- μ_3 -hydroxo-tricopper(II)] Hydrate

BY MARKKU AHLGRÉN AND URHO TURPEINEN

Department of Inorganic Chemistry, University of Helsinki, SF-00100 Helsinki 10, Finland

AND KIMMO SMOLANDER

Department of Chemistry, University of Joensuu, SF-80100 Joensuu 10, Finland

(Received 14 November 1979; accepted 2 January 1980)

Abstract

[Cu₆(C₆H₁₄NO)₄(C₂H₃O₂)₆(OH)₂].H₂O.C₃₆H₇₆Cu₆N₄O₁₈.H₂O, is triclinic, space group *P*1̄, with *a* = 9.070 (6), *b* = 11.944 (6), *c* = 13.081 (9) Å, α = 107.23 (5), β = 96.94 (6), γ = 76.76 (5)°, *Z* = 1. The structure determination was based on 2051 reflections collected by counter methods and refined to *R* = 0.071. The crystal structure is composed of centrosymmetric hexanuclear complexes and H₂O molecules. The Cu atoms are linked by triply bridging ethanolato O atoms and OH⁻ ions, and by carboxylate and ethanolato O bridges. The H₂O molecule is disordered with a site-population parameter of 0.5 and is weakly bonded to two Cu atoms within the hexamer. The coordination number of Cu^{II} ions varies from four to six, the coordination polyhedra being square-planar, square-pyramidal and octahedral. Two of the three independent carboxylate groups are unidentate; the third acetate group forms a triatomic bridge from a basal coordination site of one Cu atom to the apical site of another.

Introduction

Cu^{II} acetate and halogen-substituted acetates form polynuclear complexes with 2-dialkylaminoethanol.

According to Estes & Hodgson (1975), the structure of acetato(2-dibutylaminoethanolato)copper(II) is built up of dimeric units in which the aminoalcohol acts as a chelating bridge. Haloacetate complexes of the general formula [Cu(R₂NCH₂CH₂O)(R'COO)]₄ are tetrameric, with the Cu and bridging ethanolato O atoms forming a cubane-type structure (Ahlgrén, Hämäläinen, Turpeinen & Smolander, 1979; Turpeinen, Hämäläinen & Ahlgrén, 1980). To investigate further the structural properties of 2-dialkylaminoethanolato complexes of Cu^{II} carboxylates we have prepared bis[μ -acetato-(*O,O'*)-diacetato- μ_3 -(2-diethylaminoethanolato-*N*, μ_3 -*O*)- μ -(2-diethylaminoethanolato-*N*, μ -*O*)- μ_3 -hydroxo-tricopper(II)] hydrate, and report here its crystal structure.

Experimental

The compound was prepared by dissolving 0.05 mol of Cu^{II} acetate (E. Merck AG) in methanol and adding 0.1 mol of redistilled 2-diethylaminoethanol (Fluka AG). The solution was concentrated and after the addition of ether yielded blue crystals suitable for X-ray studies.

Weissenberg photographs showed the crystals to be triclinic. Solution of the structure was successfully