

those found in structures involving similar coordination of the Na<sup>+</sup> cation (Fallon & Gatehouse, 1976; Hedman, 1977; Chapuis, Zalkin & Templeton, 1977).

In the crystal, the complex anions are linked into double layers parallel to the (001) planes by O—Na—O and O—H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>O—O bridges (see Fig. 2), the layers being held together along *c* by van der Waals interactions. Short intermolecular contacts between the O atoms are given in Table 6. Those within the range 2.8–2.9 Å are normal for values indicative of hydrogen bonding (Hamilton & Ibers, 1968), and involve all the water molecules as expected.

Financial support from the Australian Research Grants Committee is gratefully acknowledged.

### References

- BROWN, M. F., COOK, B. R. & SLOAN, T. E. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 1273–1278.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHAPUIS, G., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 560–563.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- FALLON, G. D. & GATEHOUSE, B. M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 71–75.
- FREEMAN, W. A. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 2982–2989.
- GEUE, R. J. & SNOW, M. R. (1971). *J. Chem. Soc.*, pp. 2981–2987.
- HALLORAN, L. J., CAPUTO, R. E., WILLETT, R. D. & LEGG, J. I. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 1762–1768.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 16. New York: Benjamin.
- HEDMAN, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3083–3090.
- IUPAC COMMISSION ON INORGANIC CHEMICAL NOMENCLATURE (1971). *Pure Appl. Chem.* **28**, 75–83.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOSTANSEK, E. C., LIPSCOMB, W. N. & THIESSEN, W. E. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 834–837.
- LOEHLIN, J. H. & FLEISCHER, E. B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3063–3066.
- PAVELČÍK, F. & MAJER, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3582–3585.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TORIUMI, K. & SAITO, Y. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1247–1252.
- WHITE, J. C. B. (1965). *MUFR3. A Three-Dimensional Fourier Synthesis Program*. Univ. of Melbourne.
- WOON, T. C. & O'CONNOR, M. J. (1979). *Aust. J. Chem.* **32**, 1661–1667.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2037–2041

## Détermination Structurale de [(+) $\text{Co}(\text{en})_3$ (-) $\text{Cr}(\text{en})_3$ ](SCN)<sub>6</sub>, Forme Orthorhombique

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

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

(Reçu le 12 juillet 1979, accepté le 7 mars 1980)

### Abstract

The active racemate crystal [(+) $\text{Co}(\text{en})_3$ (-) $\text{Cr}(\text{en})_3$ ](SCN)<sub>6</sub> is dimorphous. Its first form, previously published, is monoclinic and isomorphous with the more stable form of ( $\pm$ ) $\text{Cr}(\text{en})_3$ (SCN)<sub>3</sub>, while its second form, presently studied, is orthorhombic and isomorphous with ( $\pm$ ) $\text{Co}(\text{en})_3$ (SCN)<sub>3</sub>. The structure of orthorhombic [(+) $\text{Co}(\text{en})_3$ (-) $\text{Cr}(\text{en})_3$ ](SCN)<sub>6</sub> has been determined by single-crystal analysis ( $R = 0.09$ , 3600 *hkl*). The space group is  $P2_12_12_1$  and the lattice constants are  $a = 14.595$  (8),  $b = 14.254$  (8),  $c = 17.37$  (1) Å,  $Z = 4$ ,  $V = 3614$  Å<sup>3</sup>,  $D_c = 1.506$  Mg m<sup>-3</sup>. Unlike its monoclinic form, the two independent

complex ions (+)[ $\text{Co}(\text{en})_3$ ]<sup>3+</sup> and (-)[ $\text{Cr}(\text{en})_3$ ]<sup>3+</sup> of the orthorhombic form have the same conformation, *lel lel*. The dimorphism of this active racemate compound can be explained by the structural analogies which exist between the racemate crystals of orthorhombic (+) $\text{Co}(\text{en})_3$ (SCN)<sub>3</sub> and monoclinic ( $\pm$ ) $\text{Cr}(\text{en})_3$ (SCN)<sub>3</sub>.

### Introduction

Les études antérieures (Brouty, Spinat, Whuler & Herpin, 1976, 1977) ont montré que, dans la série des thiocyanates complexes, les racémiques ( $\pm$ ) $\text{Co}(\text{en})_3$ (SCN)<sub>3</sub> et ( $\pm$ ) $\text{Cr}(\text{en})_3$ (SCN)<sub>3</sub> ne sont pas

isomorphes, dans leur forme stable, contrairement aux chlorures  $(\pm)\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$  et  $(\pm)\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3$  (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975). Les premiers résultats obtenus révélaient alors, que le complexe racémique actif était isomorphe du complexe racémique ayant la plus basse symétrie, soit  $(\pm)\text{Cr}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$  monoclinique (Brouty, Whuler, Spinat & Herpin, 1977). Une étude plus récente des conditions de préparation de  $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_6$  montre qu'en réalité ce complexe racémique actif est dimorphe: il présente, en plus de sa forme monoclinique déjà identifiée, isomorphe de  $(\pm)\text{Cr}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$ , une seconde forme, orthorhombique, isomorphe de  $(\pm)\text{Co}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$ . Ces deux phases s'avèrent être pratiquement aussi stables l'une que l'autre. Cette publication reporte les résultats structuraux de  $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_6$  orthorhombique et se propose de rechercher les bases sur lesquelles s'appuie le dimorphisme de ce composé.

### Etude expérimentale

$[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_6$  orthorhombique est préparé par substitution, à partir de  $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_6$  et d'un excès de 100% de  $\text{NaSCN}$ . La précipitation du thiocyanate complexe est immédiate; sa recristallisation est effectuée par évaporation en solution aqueuse.

Les intensités diffractées sont mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Philips PW 1100, à partir d'un cristal de taille approximative  $0,20 \times 0,25 \times 0,55$  mm. Les mesures sont réalisées selon la méthode du pas à pas pour  $2^\circ < \theta < 35^\circ$  [radiation  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ , monochromateur graphite]. La stabilité des comptages est contrôlée par retour à trois raies de référence toutes les 96 réflexions.

Les intensités, ainsi collectées, sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Des corrections d'absorption n'ont pas été nécessaires, compte tenu de la taille du cristal et de son coefficient d'absorption linéaire  $\mu(\lambda\text{Mo}) = 1,16 \text{ mm}^{-1}$ .

### Détermination structurale

La structure de  $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_6$  dérive de celle du complexe  $(\pm)\text{Co}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$  dans lequel les ions  $(-)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  sont remplacés par les ions  $(-)[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ . Dans ces conditions, l'affinement a pu être réalisé à partir des coordonnées atomiques de la structure du  $(\pm)\text{Co}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$ , dédoublées en  $xyz$  et  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$  pour tenir compte de l'absence de centre de symétrie qui caractérise le complexe racémique actif. Le programme utilisé pour les affinements est *AFFINE* dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962); les composantes  $f'$  et  $f''$  de la diffusion anormale des atomes Co, Cr et S sont extraites des *International Tables for X-ray Crystallography*

Tableau 1. Positions atomiques ( $\times 10^4$ )

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Co	4274 (1)	7511 (2)	8854 (1)	2,2
N(11)	5450 (9)	7729 (10)	8341 (8)	3,6
N(21)	3242 (10)	7248 (10)	9523 (8)	3,1
N(31)	3679 (9)	8689 (10)	8512 (7)	3,2
N(41)	4698 (10)	6304 (8)	9240 (7)	2,7
N(51)	4843 (10)	8252 (11)	9744 (8)	3,6
N(61)	3672 (10)	6911 (12)	7934 (8)	3,0
C(11)	6106 (7)	8099 (10)	8852 (8)	2,6
C(21)	3461 (11)	6528 (12)	10159 (8)	3,1
C(31)	2994 (12)	8551 (16)	7882 (11)	4,1
C(41)	3955 (12)	5821 (12)	9693 (10)	3,2
C(51)	5646 (9)	8763 (10)	9384 (9)	2,4
C(61)	3475 (14)	7798 (14)	7384 (9)	4,3
Cr	5713 (2)	2506 (2)	1187 (1)	1,8
N(12)	4413 (7)	2396 (8)	1710 (7)	2,5
N(22)	6903 (8)	2656 (10)	579 (7)	3,0
N(32)	6167 (8)	1268 (9)	1651 (7)	2,5
N(42)	5307 (9)	3850 (8)	723 (9)	3,0
N(52)	5058 (10)	1828 (10)	327 (7)	2,8
N(62)	6236 (11)	3114 (12)	2115 (8)	3,8
C(12)	3707 (8)	2054 (12)	1130 (10)	3,6
C(22)	6723 (10)	3392 (9)	4 (7)	2,8
C(32)	6881 (11)	1554 (14)	2203 (12)	4,2
C(42)	6181 (12)	4238 (14)	326 (13)	5,3
C(52)	4172 (10)	1370 (10)	593 (10)	3,3
C(62)	6601 (11)	2393 (14)	2650 (10)	3,8
S(11)	5573 (6)	5646 (5)	1965 (4)	6,0
CS(11)	5769 (11)	6297 (12)	1205 (10)	4,0
NS(11)	5889 (13)	6716 (12)	622 (10)	5,2
S(21)	5020 (4)	9078 (4)	1560 (4)	4,8
CS(21)	6139 (15)	8800 (17)	1579 (12)	5,1
NS(21)	6868 (14)	8647 (17)	1540 (13)	6,7
S(31)	2031 (5)	9439 (5)	1426 (4)	5,6
CS(31)	2662 (13)	9357 (11)	645 (11)	3,4
NS(31)	3062 (10)	9291 (10)	76 (10)	4,0
S(12)	4479 (4)	4392 (4)	8033 (3)	3,9
CS(12)	4390 (11)	3796 (12)	8804 (12)	3,8
NS(12)	4286 (18)	3389 (15)	9323 (11)	7,6
S(22)	4982 (4)	963 (4)	8486 (4)	5,1
CS(22)	3941 (11)	1149 (11)	8450 (9)	2,9
NS(22)	3133 (17)	1221 (21)	8425 (15)	8,8
S(32)	7881 (6)	566 (6)	8566 (4)	7,2
CS(32)	7367 (15)	702 (13)	9346 (16)	4,7
NS(32)	6921 (14)	784 (14)	9901 (13)	5,9

(1962). La solution définitive [ $R = 0,09$ ,  $3600 hkl$ ,  $F_{\text{obs}} \geq 0,03F_{\text{obs}}(\text{max.})$ ] est obtenue, après avoir affiné les coordonnées de tous les atomes autres que les hydrogène, ainsi que leurs coefficients d'agitation thermique anisotrope. Compte tenu du grand nombre de paramètres variables, les positions des 48 atomes d'hydrogène n'ont pu être affinées [coordonnées calculées par *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968)]. Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des coordonnées atomiques de la structure.\*

\* Les listes des facteurs de structure, des coefficients d'agitation thermique, et des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés sont déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35261: 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.

## Description de la structure

La répartition structurale de  $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_6$  orthorhombique est représentée par la Fig. 1. Les longueurs et angles de liaison caractérisant les ions complexes et les groupements  $\text{SCN}^-$  sont répertoriés dans les Tableaux 2, 3 et 4. Comme dans tous les complexes racémiques actifs précédemment étudiés (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1976; Brouty, Whuler, Spinat & Herpin, 1977), les ions  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  et

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) dans les ions complexes

Valeurs théoriques utilisées dans *FINDH*: N—H 0,87; C—H 0,95 Å.

$(+)\text{[Co(en)}_3\text{]}^{3+}$		$(-)\text{[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$	
Co—N(11)	1,96 (1)	Cr—N(12)	2,11 (1)
Co—N(21)	1,94 (1)	Cr—N(22)	2,04 (1)
Co—N(31)	1,98 (1)	Cr—N(32)	2,05 (1)
Co—N(41)	1,95 (1)	Cr—N(42)	2,16 (1)
Co—N(51)	2,05 (1)	Cr—N(52)	2,02 (1)
Co—N(61)	2,01 (1)	Cr—N(62)	1,99 (1)
N(11)—C(11)	1,41 (2)	N(12)—C(12)	1,52 (2)
N(21)—C(21)	1,54 (2)	N(22)—C(22)	1,47 (2)
N(31)—C(31)	1,49 (2)	N(32)—C(32)	1,47 (2)
N(41)—C(41)	1,51 (2)	N(42)—C(42)	1,55 (2)
N(51)—C(51)	1,52 (2)	N(52)—C(52)	1,52 (2)
N(61)—C(61)	1,61 (2)	N(62)—C(62)	1,49 (2)
C(11)—C(51)	1,48 (2)	C(12)—C(52)	1,51 (2)
C(21)—C(41)	1,48 (2)	C(22)—C(42)	1,55 (2)
C(31)—C(61)	1,55 (2)	C(32)—C(62)	1,48 (2)

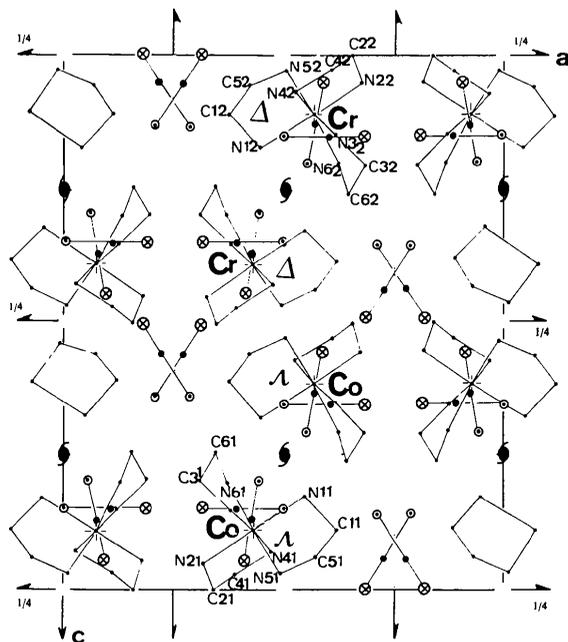


Fig. 1. Projection de la structure perpendiculairement à  $[010]$ . —  $\circ$  Co,  $\bullet$  Cr;  $\circ$  C et N;  $\otimes$  NS;  $\bullet$  CS;  $\ominus$  S.  $\Delta$  et  $\triangle$ : configuration absolue des ions complexes.

Tableau 3. Angles de liaison ( $^\circ$ ) dans les ions complexes

Valeurs théoriques utilisées dans *FINDH*: Co—N—H, Cr—N—H, C—N—H, N—C—H, C—C—H, H—N—H, H—C—H  $109^\circ$ .

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$		$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	
N(11)—Co—N(51)	84,7 (7)	N(12)—Cr—N(52)	81,8 (6)
N(21)—Co—N(41)	82,5 (7)	N(22)—Cr—N(42)	87,0 (7)
N(31)—Co—N(61)	86,0 (7)	N(32)—Cr—N(62)	86,1 (7)
N(11)—Co—N(41)	91,0 (7)	N(12)—Cr—N(42)	88,9 (6)
N(11)—Co—N(61)	95,0 (8)	N(12)—Cr—N(62)	91,6 (7)
N(21)—Co—N(31)	90,2 (7)	N(22)—Cr—N(32)	91,0 (7)
N(21)—Co—N(51)	87,8 (8)	N(22)—Cr—N(52)	94,0 (7)
N(31)—Co—N(51)	88,1 (7)	N(32)—Cr—N(52)	91,9 (7)
N(41)—Co—N(61)	92,1 (8)	N(42)—Cr—N(62)	91,2 (8)
Co—N(11)—C(11)	112 (1)	Cr—N(12)—C(12)	110 (1)
N(11)—C(11)—C(51)	109 (2)	N(12)—C(12)—C(52)	108 (2)
C(11)—C(51)—N(51)	108 (2)	C(12)—C(52)—N(52)	107 (2)
C(51)—N(51)—Co	105 (2)	C(52)—N(52)—Cr	112 (2)
Co—N(21)—C(21)	113 (2)	Cr—N(22)—C(22)	106 (2)
N(21)—C(21)—C(41)	100 (2)	N(22)—C(22)—C(42)	114 (2)
C(21)—C(41)—N(41)	109 (2)	C(22)—C(42)—N(42)	108 (2)
C(41)—N(41)—Co	111 (2)	C(42)—N(42)—Cr	105 (2)
Co—N(31)—C(31)	113 (2)	Cr—N(32)—C(32)	104 (2)
N(31)—C(31)—C(61)	102 (2)	N(32)—C(32)—C(62)	112 (2)
C(31)—C(61)—N(61)	107 (2)	C(32)—C(62)—N(62)	109 (2)
C(61)—N(61)—Co	102 (2)	C(62)—N(62)—Cr	110 (2)

Tableau 4. Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) S—C—N

S(11)—CS(11)	1,64 (1)	S(12)—CS(12)	1,59 (2)
CS(11)—NS(11)	1,19 (2)	CS(12)—NS(12)	1,08 (2)
S(11)···NS(11)	2,81 (1)	S(12)···NS(12)	2,67 (2)
S(21)—CS(21)	1,68 (2)	S(22)—CS(22)	1,54 (2)
CS(21)—NS(21)	1,09 (2)	CS(22)—NS(22)	1,18 (2)
S(21)···NS(21)	2,77 (2)	S(22)···NS(22)	2,73 (2)
S(31)—CS(31)	1,64 (2)	S(32)—CS(32)	1,56 (2)
CS(31)—NS(31)	1,15 (2)	CS(32)—NS(32)	1,17 (2)
S(31)···NS(31)	2,79 (2)	S(32)···NS(32)	2,73 (2)

$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  tendent à perdre leur individualité. Ce phénomène, relativement peu sensible ici sur les longueurs de liaison métal—azote [celles-ci restent très voisines des valeurs spécifiques Co—N =  $1,97 \pm 0,03$  Å, Cr—N =  $2,07 \pm 0,05$  Å (Brouty, 1978; Whuler, 1978)] demeure par contre appréciable sur les angles de chélation  $\alpha$ . En effet, chaque ion  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  possède au moins un ligand (Tableau 3) dont l'angle  $\alpha$  prend une valeur caractéristique de l'ion antagoniste [ $\alpha(\text{Co}) = 85 \pm 2^\circ$ ,  $\alpha(\text{Cr}) = 82 \pm 1^\circ$ ].

Du point de vue conformationnel  $(-)\text{[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$  ne se distingue nullement de  $(+)\text{[Co(en)}_3\text{]}^{3+}$ : les deux ions complexes présentent la même conformation *lel lel lel* (Tableau 5). Ceci n'est pas le cas, rappelons-le, dans la forme monoclinique de  $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_6$  qui possède un ion  $(+)\text{[Co(en)}_3\text{]}^{3+}$  en conformation *lel lel lel* et un ion  $(-)\text{[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$  en conformation *lel lel* (50%*lel*, 50%*ob*) (Brouty, Whuler, Spinat & Herpin, 1977). Il apparaît ainsi que, pour un composé donné, le désordre conformationnel n'est pas lié à la nature du

Tableau 5. Caractéristiques géométriques relatives à la conformation des ions complexes

	Distance (Å) au plan P	Longueur (Å) de liaison C—C	Distances (Å) des carbone au plan moyen du ligand
(+)[ $\text{Co}(\text{en})_3$ ] <sup>3+</sup> P = N(11), N(41), N(61)			
C(11)	0,42 (2)		+0,24 (1)
C(51)	1,90 (2)	1,48 (2)	-0,44 (1)
$\Delta$ [C(11)—C(51)]	1,48 (3)		
C(41)	0,47 (2)		+0,23 (1)
C(21)	1,95 (2)	1,48 (2)	-0,51 (1)
$\Delta$ [C(41)—C(21)]	1,48 (3)		
C(61)	0,46 (2)		+0,57 (1)
C(31)	2,00 (2)	1,55 (2)	-0,23 (1)
$\Delta$ [C(61)—C(31)]	1,54 (3)		
(-)[ $\text{Cr}(\text{en})_3$ ] <sup>3+</sup> P = N(22), N(32), N(52)			
C(12)	1,80 (2)		+0,24 (1)
C(52)	0,30 (2)	1,51 (2)	-0,42 (1)
$\Delta$ [C(12)—C(52)]	1,50 (3)		
C(42)	1,85 (2)		+0,25 (1)
C(22)	0,33 (2)	1,55 (2)	-0,41 (1)
$\Delta$ [C(42)—C(22)]	1,52 (3)		
C(62)	1,86 (2)		+0,09 (1)
C(32)	0,39 (2)	1,48 (2)	-0,50 (1)
$\Delta$ [C(62)—C(32)]	1,47 (3)		

Tableau 6. Liaisons hydrogène

A—H...B	A...B	H...B	$\angle$ A—H...B
(+)[ $\text{Co}(\text{en})_3$ ] <sup>3+</sup>			
N(11)—H(N11)...S(12 <sup>b</sup> )	3,37 (1) Å	2,51 Å	166°
N(21)—H(N21)...NS(21 <sup>b</sup> )	3,01 (1)	2,15	170
N(21)—H'(N21)...NS(31)(+c)	3,08 (1)	2,25	160
N(31)—H'(N31)...NS(31)(+c)	2,99 (1)	2,15	161
N(41)—H(N41)...NS(11)(+c)	3,02 (1)	2,21	156
N(41)—H'(N41)...S(12)	3,45 (1)	2,70	146
N(51)—H(N51)...NS(11)(+c)	3,07 (2)	2,26	156
N(51)—H'(N51)...NS(31)(+c)	3,05 (2)	2,24	155
N(61)—H(N61)...NS(21 <sup>b</sup> )	2,90 (1)	2,05	163
N(61)—H'(N61)...S(22 <sup>b</sup> )	3,43 (1)	2,64	151
(-)[ $\text{Cr}(\text{en})_3$ ] <sup>3+</sup>			
N(12)—H(N12)...S(11 <sup>b</sup> )	3,40 (1)	2,53	170
N(22)—H(N22)...NS(22 <sup>b</sup> )	2,96 (2)	2,15	156
N(22)—H'(N22)...NS(32)(-c)	2,92 (2)	2,08	160
N(32)—H(N32)...S(21)(-b)	3,60 (1)	2,79	157
N(32)—H'(N32)...NS(32)(-c)	3,30 (1)	2,55	146
N(42)—H(N42)...NS(12)(-c)	2,93 (2)	2,11	155
N(42)—H'(N42)...S(11)	3,37 (1)	2,61	146
N(52)—H(N52)...NS(12)(-c)	3,04 (1)	2,20	162
N(52)—H'(N52)...NS(32)(-c)	3,19 (1)	2,40	151
N(62)—H(N62)...NS(22 <sup>b</sup> )	3,07 (2)	2,27	152
N(62)—H'(N62)...S(21 <sup>b</sup> )	3,25 (2)	2,43	156

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

métal central caractérisant l'ion complexe, mais à l'arrangement structural de sa forme cristalline. Ceci vient confirmer le rôle déterminant joué par les liaisons hydrogène dans les problèmes de conformation à l'état cristallin (Brouty, 1978; Whuler, 1978), puisque chaque type de structure se caractérise par un environnement bien spécifique de liaisons H autour d'un ion complexe [ $M(\text{en})_3$ ]<sup>3+</sup>. La cohésion intermoléculaire de [(+) $\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3$ ]( $\text{SCN}$ )<sub>6</sub> orthorhombique reste identique à celle observée dans ( $\pm$ ) $\text{Co}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$  (Tableau 6); seul l'ion (+)[ $\text{Co}(\text{en})_3$ ]<sup>3+</sup> perd une liaison N—H...S faible, alors que celle-ci subsiste sur l'ion (-)[ $\text{Cr}(\text{en})_3$ ]<sup>3+</sup>.

Il faut noter, par ailleurs, que l'état d'hydratation de [(+) $\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3$ ]( $\text{SCN}$ )<sub>6</sub> est également corrélé à la nature de son arrangement cristallin. En effet, celui-ci présente, dans sa forme monoclinique, une hydratation comparable ( $0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1\text{H}_2\text{O}$  par ion complexe) à celle de ( $\pm$ ) $\text{Cr}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$  ( $0,75\text{H}_2\text{O}$ ), tandis que, dans sa forme orthorhombique, il est anhydre comme ( $\pm$ ) $\text{Co}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$ .

### Interprétation du dimorphisme

Delepine (1939) fut le premier à mettre en évidence l'existence de complexes du type racémique actif. Ses travaux concernaient la série de composés  $M(\text{en})_3\text{Cl}_3$  pour lesquels les complexes racémiques sont isomorphes. Il montra que le racémique actif est, dans ce cas, isomorphe des racémiques correspondants. L'étude que nous avons réalisée sur les complexes triéthylène-diamine de la série thiocyanate montre qu'il est encore possible de cristalliser un composé racémique actif, à partir d'ions complexes dont les formes stables racémiques ne sont pas isomorphes. Le racémique actif est alors dimorphe. Il serait intéressant d'approfondir les bases structurales sur lesquelles s'appuie un tel résultat qui constitue un élargissement du domaine d'application du principe établi par Delepine (1939).

Il s'avère que, malgré leurs différences apparentes, les structures de ( $\pm$ ) $\text{Co}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$  orthorhombique et ( $\pm$ ) $\text{Cr}(\text{en})_3(\text{SCN})_3$  monoclinique, qui servent de base au dimorphisme de [(+) $\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3$ ]( $\text{SCN}$ )<sub>6</sub>, se caractérisent, en réalité, par des arrangements très voisins (Spinat, Brouty & Whuler, 1980). Leurs ions complexes se répartissent toujours selon un mode d'empilement compact, dans lequel les thiocyanates viennent occuper l'ensemble des cavités tétraédriques et octaédriques (Brouty, 1978); seule la séquence d'empilement différencie les deux types d'arrangements, puisque les structures monocliniques correspondent au mode cubique-compact, et les structures orthorhombiques au mode hexagonal compact.

Tableau 7. Paramètres cristallins des phases racémiques et racémiques actives de la série  $M(en)_3(SCN)_3$ 

Les formes stables sont soulignées.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma$ (°)
$(\pm)Co(en)_3(SCN)_3$	14,534 (4)	14,178 (6)	17,37 (1)			?	
$[(+)Co(en)_3(-)Cr(en)_3](SCN)_6$	14,595 (8)	14,254 (8)	17,37 (1)	15,67 (1)	17,71 (1)	9,39 (1)	131,0 (1)
$(\pm)Cr(en)_3(SCN)_3$	14,759 (9)	14,355 (9)	17,44 (1)	15,74 (1)	17,77 (1)	9,46 (1)	131,0 (1)

Il apparaît ainsi que les deux formes observées pour le complexe racémique actif  $[(+)Co(en)_3(-)Cr(en)_3](SCN)_6$  présentent une très grande analogie structurale. On peut donc penser qu'il existe une corrélation entre le phénomène de dimorphisme et les propriétés voisines des arrangements orthorhombique et monoclinique. Dans ces conditions, le dimorphisme ne devrait pas se limiter au seul complexe racémique actif, mais s'appliquer aussi aux racémiques  $(\pm)Co(en)_3(SCN)_3$  et  $(\pm)Cr(en)_3(SCN)_3$ . Cette hypothèse semble se confirmer (Brouty, Spinat & Whuler, 1979) dans la mesure où il a été possible de cristalliser  $(\pm)Cr(en)_3(SCN)_3$  sous forme orthorhombique et de provoquer, sur un monocristal, le changement de phase monoclinique  $\rightarrow$  orthorhombique (Brouty, 1978). Il faut souligner, cependant, que contrairement à la forme stable monoclinique, cette forme orthorhombique est très difficile à isoler. Par contre, la forme monoclinique de  $(\pm)Co(en)_3(SCN)_3$  reste encore hypothétique.

Tout ceci tend à montrer qu'il existe toujours une grande parenté structurale entre complexes racémiques  $M(en)_3X_3$  appartenant à une même famille  $X$ , même lorsqu'on n'observe pas une stricte isotypie entre eux. Il apparaît dès lors que le principe d'isomorphisme entre racémique et racémique actif, établi par Delepine (1939) à partir des seuls chlorures complexes, reste encore valable pour les thiocyanates mais sur la base d'un dimorphisme (Tableau 7) commun à l'ensemble des racémiques et racémique actif.

Nous remercions M Bernard Bachet pour sa contribution efficace apportée au cours des mesures diffractométriques.

### Références

- BROUTY, C. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris.
- BROUTY, C., SPINAT, P. & WHULER, A. (1979). *C. R. Acad. Sci.* **288**, 257–259.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2153–2159.
- BROUTY, C., SPINAT, P., WHULER, A. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1913–1920.
- BROUTY, C., WHULER, A., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2563–2572.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DELEPINE, M. (1939). *Helv. Chim. Acta*, **22**, 519–541.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- SPINAT, P., BROUTY, C. & WHULER, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 544–551.
- WHULER, A. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Pierre et Marie Curie, 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**, 194–198.