

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978), **A34**, 143–157.

Acta Cryst. (1981), **B37**, 1394–1396

Structure de l'Aquapentachlororhodate(III) d'Ammonium

PAR GUY BUGLI ET CLAUDE POTVIN

Laboratoire de Cinétique Chimique, Université Pierre et Marie Curie, 1 rue Guy de la Brosse,
75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 8 octobre 1980, accepté le 5 février 1981)

Abstract. $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, orthorhombic, *Pnma*, $a = 13.767$ (6), $b = 9.787$ (2), $c = 7.059$ (5) Å, $Z = 4$, $d_m = 2.33$, $d_x = 2.35$ Mg m⁻³, $\mu = 3.08$ mm⁻¹ (λ Mo $K\bar{\alpha}$). The final *R* index is 0.035 for 1581 independent reflexions. The Rh atom has an octahedral coordination involving five Cl atoms and one O. Rh–Cl distances range from 2.304 (2) to 2.356 (2) Å, exhibiting an appreciable 'trans-influence' effect. The Rh–O distance is 2.090 (6) Å. H atoms of the water molecule were located and their positions refined.

Introduction. Les monocristaux d'aquachlororhodate d'ammonium ont été obtenus par recristallisation d'une solution aqueuse 0,25 mol l⁻¹ de ce composé, lui-même préparé à partir d'une solution d'acide rhodique et de chlorure d'ammonium (Bugli, 1981). Ce sel servant de produit de départ dans la synthèse de nouveaux complexes de coordination que nous préparons, il nous est apparu utile d'en préciser les caractéristiques structurales par la présente étude. Celle-ci a été réalisée sur un monocristal, de couleur rouge orangé, fortement opaque, dont la forme était essentiellement limitée par les faces {011} et {210}. Les dimensions suivant les axes étaient respectivement de 220, 180 et 140 µm.

Les clichés de Weissenberg montrent que le cristal choisi appartient au système orthorhombique. Les extinctions systématiques observées pour les réflexions $0kl$ lorsque $k + l = 2n + 1$ et pour les réflexions hkl quand $h = 2n + 1$, impliquent comme groupes d'espace possibles: *Pnma* et *Pn2₁a*.

Les paramètres de la maille déterminés à 298 K, à partir de 25 réflexions intenses mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles, Philips PW 1100, fonctionnant sur la radiation $K\bar{\alpha}$ du molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å), ont été affinés par la méthode des moindres carrés.

Les mesures d'intensité de 2415 réflexions indépen-

dantes furent réalisées avec un balayage en $\omega - 2\theta$ d'amplitude $s(^{\circ}) = 1,70 + 1,50\text{tg}\theta$ et une vitesse de $0,05^{\circ}$ s⁻¹, dans un domaine angulaire tel que $1^{\circ} \leq \theta \leq 35^{\circ}$.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ainsi que de l'absorption à l'aide du programme *AGNOSTC* (Cahen & Ibers, 1972) selon la méthode gaussienne et une grille $4 \times 4 \times 4$.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'examen de la fonction de Patterson permet de localiser l'atome de rhodium en position 4(c) du groupe *Pnma* ou 4(a) du groupe *Pn2₁a*. Une synthèse de Fourier 'différence' fait apparaître les atomes de chlore. Un cycle d'affinement (Busing, Martin & Levy, 1962) conduit alors à des indices résiduels de 0,28 et 0,13 dans les groupes respectifs *Pn2₁a* et *Pnma*. Compte tenu de ce résultat, les calculs ont été poursuivis dans le groupe *Pnma* où une nouvelle synthèse de Fourier 'différence' met en évidence les positions de l'oxygène et de l'azote.

Un cycle d'affinement portant sur les coordonnées de tous les atomes autres que l'hydrogène et sur leurs paramètres d'agitation thermique anisotrope aboutit à un indice résiduel non pondéré $R = 0,036$ pour les 1581 réflexions répondant au critère $I \geq 3\sigma(I)$, où $\sigma(I)$ représente l'écart-type sur les intensités mesurées *I*. Le composé se révèle isotype de $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (Khodashova, 1960).

A ce niveau de la détermination, une synthèse de Fourier 'différence' permet de déceler parmi les pics les plus intenses ($< 0,9$ e Å⁻³) une position acceptable pour l'atome d'hydrogène de la molécule d'eau, alors que ceux de l'ion ammonium n'ont pu être localisés.

Un dernier cycle d'affinement général incluant les coordonnées et le facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome d'hydrogène, converge vers un indice

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives avec leurs écarts-type et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

	x	y	z	B _{eq}
Rh	0,10947 (3)	$\frac{1}{4}$	0,19176 (5)	1,45 (1)
Cl(1)	0,0057 (1)	$\frac{1}{4}$	0,4572 (2)	2,56 (3)
Cl(2)	0,2411 (1)	$\frac{1}{4}$	0,3932 (2)	1,88 (3)
Cl(3)	0,2146 (1)	$\frac{1}{4}$	-0,0683 (2)	2,75 (3)
Cl(4)	0,1067 (1)	0,0103 (1)	0,1867 (1)	2,39 (2)
O	-0,0123 (4)	$\frac{1}{4}$	0,0151 (7)	3,82 (12)
N	0,3567 (2)	0,0025 (3)	0,1604 (5)	2,65 (7)
H	-0,031 (4)	0,190 (5)	-0,033 (7)	2,1 (1,2)

résiduel final $R = 0,035$ et un indice pondéré $R_w = 0,040$ avec un schéma de pondération $w_p = 1/\sigma^2(F)$.*

Les facteurs de diffusion utilisés ont été ceux des atomes neutres et de l'ion ammonium publiés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), corrigés de la diffusion anormale pour le rhodium et le chlore.

Les coordonnées atomiques obtenues et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Hamilton, 1959) sont rassemblés dans le Tableau 1.

Discussion. La projection sur le plan (010) de l'arrangement atomique rencontré dans $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ est représentée sur la Fig. 1.

L'atome de rhodium y apparaît avec un environnement octaédrique déformé, l'anion $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ne possédant qu'une symétrie C_s , comme le montre l'examen des distances et des angles consignés dans le Tableau 2.

Les atomes de chlore équatoriaux Cl(1), deux Cl(4) et Cl(3) sont situés sensiblement aux sommets d'un

* 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 35972: 11 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.

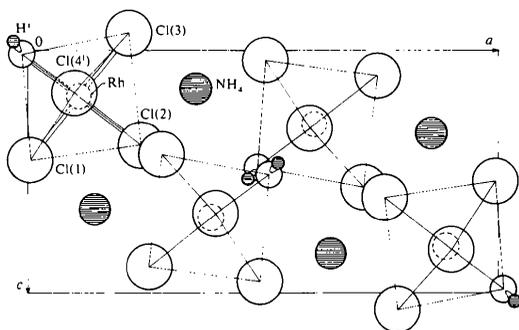


Fig. 1. Projection sur le plan (010) de la structure cristalline de $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Tous les atomes ont une cote $y = \frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{4}$ à l'exception des atomes de chlore Cl(4), des atomes d'hydrogène et de l'ion ammonium.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et principaux angles (°) avec leurs écarts-type dans $(\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$

Rh—O	2,090 (6)	N—Cl(3 ^{iv})	3,277 (5)
Rh—Cl(1)	2,356 (2)	N—Cl(1 ^v)	3,281 (5)
Rh—Cl(2)	2,304 (2)	N—Cl(2)	3,332 (5)
Rh—Cl(3)	2,337 (2)	N—Cl(4 ^{vi})	3,384 (5)
Rh—Cl(4)	2,347 (1)	N—Cl(2 ^{vii})	3,388 (5)
		N—Cl(1 ^{viii})	3,428 (5)
		N—Cl(4)	3,448 (5)
		N—Cl(3)	3,508 (5)

A—C—B	∠ACB	Distance A...B
O—Rh—Cl(1)	89,3 (2)	3,131 (7)
O—Rh—Cl(2)	178,5 (2)	4,393 (6)
O—Rh—Cl(3)	91,6 (2)	3,178 (8)
O—Rh—Cl(4)	88,7 (1)	3,107 (4)
Cl(1)—Rh—Cl(2)	89,2 (1)	3,272 (2)
Cl(1)—Rh—Cl(3)	179,1 (1)	4,693 (3)
Cl(1)—Rh—Cl(4)	90,1 (1)	3,329 (2)
Cl(2)—Rh—Cl(3)	89,9 (1)	3,278 (2)
Cl(2)—Rh—Cl(4)	91,3 (1)	3,325 (2)
Cl(3)—Rh—Cl(4)	89,9 (1)	3,309 (2)
Cl(4)—Rh—Cl(4')	177,4 (1)	4,692 (2)

H—O—H ⁱ	107 (11)	O—H	0,72 (6)
O—H...Cl(4 ⁱⁱⁱ)	176 (8)	O—Cl(4 ⁱⁱⁱ)	3,194 (4)
		Cl(4 ⁱⁱⁱ)...H	2,47 (6)

Code de symétrie

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

carré légèrement gauchi par le déplacement des deux atomes Cl(4) vers l'oxygène.

La distance moyenne entre le rhodium et les atomes de chlore équatoriaux (2,347 Å), les distances Rh—Cl(2) [2,304 (2) Å] et Rh—O [2,090 (6) Å] que nous avons trouvées sont tout à fait comparables aux distances observées par Thomas & Stanko (1973a) dans $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, groupe d'espace A_{2m} , et qui étaient respectivement égales à 2,337 (3), 2,300 (5) et 2,096 (13) Å.

Les distances mentionnées sont qualitativement en accord avec les prévisions que l'on peut déduire de la théorie de l'influence *trans* appliquée aux complexes octaédriques d^6 (Mason & Towl, 1970).

Si l'on retient la même séquence que celle calculée pour les complexes plan-carré du platine (Zumdahl & Drago, 1968), l'influence *trans* de la molécule d'eau doit se révéler moins grande que celle de l'ion chlore.

Ainsi, la distance Rh—Cl(2) *trans* H_2O [2,304 (2) Å] s'avère inférieure aux autres distances Rh—Cl *trans* Cl, tel que Rh—Cl *trans* Cl(3) [2,356 (2) Å]; de même la distance Rh—O *trans* H_2O [2,032 (10) Å] observée dans le *trans*-diaquatétrachlororhodate de tétraméthylammonium (Thomas & Stanko, 1973b) apparaît plus courte que la distance Rh—O *trans* Cl(2) [2,090 (6) Å] présentement trouvée.

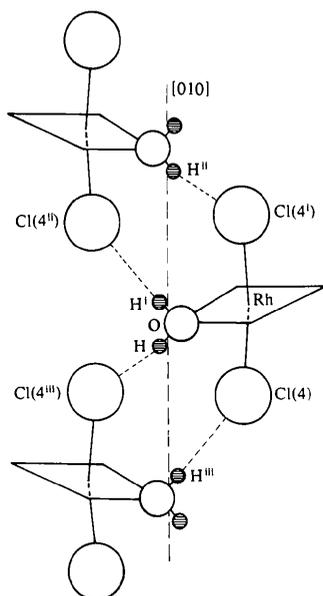


Fig. 2. Représentation schématique de l'enchaînement par pont hydrogène des anions $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, le long d'un axe hélicoïdal parallèle à la direction [010]. Le code de symétrie est celui figurant dans le Tableau 2.

La position de l'atome d'hydrogène de la molécule d'eau suggère un groupement des anions $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ le long des axes hélicoïdaux parallèles à **b** par l'intermédiaire de ponts hydrogène intermoléculaires $\text{Cl}(4)\cdots\text{H}-\text{O}$ (Fig. 2). L'enchaînement des anions est différent de celui proposé dans $\text{Cs}_2[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (Greedan, Hewitt, Faggiani & Brown, 1980).

Cette liaison hydrogène qui peut également rendre compte du déplacement des atomes de chlore Cl(4) vers l'oxygène, serait légèrement coudée et de type faible – la distance $\text{Cl}(4)\cdots\text{O}$ (3,19 Å) n'étant que peu inférieure à la somme des rayons de van der Waals (Emsley, 1980).

La molécule d'eau qui s'apparente à la classe 1, type *M* de la classification de Ferraris & Franchini-Angela

(1972), possède un angle $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ de $107,4^\circ$ peu différent de la valeur théorique. Par contre, la distance $\text{O}-\text{H}$ (0,72 Å), même si l'on tient compte du raccourcissement systématique d'environ 0,09 Å qu'implique sa détermination par diffraction des rayons X (Hamilton & Ibers, 1968), est anormalement courte, tout en restant dans un intervalle de valeurs parfois observées.

Les ions NH_4^+ qui assurent la cohésion des files d'anions entre-elles sont entourés de huit atomes de chlore dont l'éloignement séchelonne entre 3,28 et 3,50 Å. Les distances les plus faibles telles que $\text{N}-\text{Cl}(3)$ [3,277 (5) Å] ou $\text{N}-\text{Cl}(1)$ [3,281 (5) Å], inférieures à la somme des rayons de van der Waals (3,30 Å), laissent entrevoir l'existence de liaisons hydrogène.

Références

- BUGLI, G. (1981). *J. Appl. Cryst.* A paraître.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAHEN, D. & IBERS, J. A. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 298–299.
- EMSLEY, J. (1980). *Chem. Soc. Rev.* **9**, 91–124.
- FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
- GREEDAN, J. E., HEWITT, D. C., FAGGIANI, R. & BROWN, I. D. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1927–1929.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 63–66. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
- KHODASHOVA, T. S. (1960). *Zh. Strukt. Khim.* **1**, 333–336.
- MASON, R. & TOWL, A. D. C. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1601–1613.
- THOMAS, C. K. & STANKO, J. A. (1973a). *J. Coord. Chem.* **2**, 231–234.
- THOMAS, C. K. & STANKO, J. A. (1973b). *J. Coord. Chem.* **2**, 211–215.
- ZUMDAHL, S. S. & DRAGO, R. S. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6669–6675.