

Structure du Nitrate d'Argent Hexaméthylènetétramine

PAR A. MICHELET

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

B. VIOSSAT

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

ET P. KHODADAD ET N. RODIER

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

(Reçu le 16 juin 1980, accepté le 6 mai 1981)

Abstract

$\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ is orthorhombic, space group *Pnma* with a unit cell $a = 13.832$ (7), $b = 6.535$ (4) and $c = 10.337$ (6) Å. $D_m = 2.10$ (4), $D_x = 2.20$ Mg m⁻³ and $Z = 4$. The structure was refined by a full-matrix least-squares technique to a final $R = 0.045$ for 807 independent reflections measured on an automatic diffractometer. It is made up of sheets which contain $\cdots \text{Ag}$ —hexamethylenetetramine— Ag —hexamethylene-tetramine \cdots chains and which are parallel to the (100) plane. In each sheet, the chains are linked to one another through Ag —N bonds. Each Ag atom is surrounded by three N atoms which belong to three $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ molecules and two O atoms of a nitrate group. Moreover, a $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ molecule links three Ag atoms. The NO_3 group occupies two positions in statistical disorder. Interatomic distances and bond angles are in good agreement with previously published values. Cohesion between sheets is due to van der Waals interactions.

Introduction

L'hexaméthylènetétramine forme de nombreux composés d'addition dans lesquels elle peut intervenir de deux façons. Très souvent, sa molécule n'est pas coordonnée à d'autres entités chimiques; on l'a montré par spectroscopie IR et on l'a vérifié par diffraction X dans quelques structures cristallines, notamment dans celle de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mazzarella, Kovacs, De Santis & Liquori, 1967) et dans celle de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Viossat, Khodadad & Rodier, 1981). Dans d'autres cas, elle joue le rôle de coordinaat. A notre connaissance, aucune structure cristalline de composés de ce type n'a été

résolue jusqu'ici. Cependant, l'interprétation des bandes IR dues aux vibrations métal–ligand conduit à admettre l'existence de telles combinaisons. Ainsi, Buhanic & Guerchais (1971) ont étudié des composés de formule générale $\text{MX}_2 \cdot n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ($M = \text{Zn}$ ou Co , $X =$ halogène) dans laquelle n peut prendre les valeurs 1 ou 2. Lorsque $n = 2$, chaque molécule d'hexaméthylènetétramine paraît liée à un seul cation. Pour $n = 1$ l'amine se placerait en position pontée entre deux cations et donnerait naissance à des polymères. Allan, Brown & Lappin (1970) pensent que le même type d'organisation existe dans d'autres combinaisons $\text{MX}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ($M = \text{Co}$, Ni , Zn , Mn , Cd , Cu et Fe , $X =$ halogène ou thiocyanate) et, selon Kohout, Hvastijová, Mašlejová, Gázo & Omelka (1977), il en serait de même dans les diverses variétés de $\text{Cu}(\text{CNO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainsi que dans les formes anhydres du même produit. La présence de quatre atomes d'azote dans la molécule d'hexaméthylènetétramine permet d'envisager la formation de macromolécules mono-, bi- et tridimensionnelles. Nous nous sommes proposés de vérifier que de tels composés existent. C'est dans ce but qu'a été entreprise l'étude cristallographique de $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Préparation

Le nitrate d'argent hexaméthylènetétramine, identifié pour la première fois par Gyunner (1963), a été préparé à la température ambiante en mélangeant des solutions aqueuses de nitrate d'argent et d'hexaméthylènetétramine; les deux réactifs ont été utilisés en quantités calculées. Un précipité formé de microcristaux incolores apparaît immédiatement. Il est séparé de la solution-mère, lavé rapidement puis redissous dans l'eau. Après évaporation partielle, on obtient des

cristaux allongés, de forme prismatique, de section aplatie, dont les extrémités sont taillées en biseau. Le monocristal choisi pour réaliser l'étude structurale mesure environ $0,025 \times 0,050 \times 0,125$ mm.

Données cristallographiques; mesure de l'intensité des réflexions

Les spectres obtenus à la chambre de Weissenberg avec le rayonnement $\text{Cu } K\alpha$ révèlent un réseau de symétrie orthorhombique. Les extinctions systématiques sont celles des groupes $Pnma$ ($n^\circ 62$) et $Pn2_1a$ ($n^\circ 33$) dont le symbole standard est $Pna2_1$. Le test mis au point par Jerphagnon (1972) n'a pas permis de choisir entre les deux groupes. Sous l'action du rayonnement émis par un laser à néodyme, la poudre du produit étudié donne un signal dont l'intensité, extrêmement faible, est de l'ordre du millième de l'intensité du signal émis par la poudre de quartz. Si ce résultat n'est pas dû à une impureté, il exprime un écart à la centrosymétrie. Toutefois, il n'est pas possible d'en tenir compte car, au cours de l'expérience, le nitrate d'argent hexaméthylènetétramine noircit, ce qui indique une décomposition partielle. La répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité est favorable à la centrosymétrie. Il en est de même de la forme des cristaux; en effet, sous le microscope, les faces de chacun d'eux paraissent parallèles deux à deux. On peut donc admettre, comme hypothèse de travail, que le composé étudié a pour groupe spatial le groupe $Pnma$.

Les dimensions de la maille ont été déterminées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 fonctionnant avec le rayonnement $\text{Mo } K\alpha$ isolé par un monochromateur. 15 réflexions ont été utilisées pour les calculer. Ces dimensions conduisent à admettre la présence de quatre unités formulaires par maille.

Les intensités de 1467 réflexions indépendantes ont été mesurées avec le diffractomètre effectuant un balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $s(\theta) = 1,05 + 0,80 \text{ tg } \theta$. Ces réflexions appartiennent au domaine défini par $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, $0 \leq h \leq 19$, $0 \leq k \leq 9$ et $0 \leq l \leq 14$. 807 d'entre elles ont été considérées comme observées et leurs intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le critère de sélection retenu s'écrit $I \geq 2\sigma(I)$. Pour le rayonnement $\text{Mo } K\alpha$, le coefficient d'absorption de la combinaison étudiée est égal à $2,1 \text{ mm}^{-1}$. Les corrections d'absorption ont été effectuées avec le programme de J. A. Ibers par la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965).

Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de connaître les positions des quatre atomes d'argent présents dans la maille. Les atomes d'oxygène,

d'azote et de carbone ont ensuite été localisés progressivement en calculant la densité électronique à l'aide des atomes déjà connus. Après affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope puis anisotrope, les valeurs obtenues pour les facteurs de température équivalents (B_{eq}) sont toutes comprises entre 1,7 et $2,8 \text{ \AA}^2$ à trois exceptions près. Les exceptions concernent les atomes O(1), O(2) et O(3) du groupement nitrate pour lesquels on trouve respectivement 4,2, 11,7 et $5,7 \text{ \AA}^2$. Les sections de la densité électronique montrent que les pics correspondant à O(2) et O(3) sont très étendus dans la direction parallèle à l'axe Oy ; la déformation est peu importante pour le pic relatif à O(1) et paraît négligeable pour celui dû à N(4). Chacun de ces pics possède un seul maximum en $y = \frac{1}{4}$ mais, dans le cas des atomes d'oxygène, ce maximum n'atteint jamais la valeur prévue, les écarts les plus importants s'observant pour O(2) et O(3). Ces anomalies suggèrent que les atomes d'oxygène sont plus ou moins éloignés du plan $y = \frac{1}{4}$, donc que le groupement nitrate est incliné par rapport à ce plan. Dans le groupe spatial $Pnma$, cela implique que NO_3 occupe, en désordre statistique, deux positions symétriques l'une de l'autre par rapport au plan $y = \frac{1}{4}$. Dans le groupe $Pn2_1a$, on peut considérer deux hypothèses. La première attribue au groupement nitrate une seule position dont l'orientation diffère, comme il a été dit précédemment, de celle du plan (010). Dans la seconde, on a affaire à une macle par mériédrie qui respecte l'homogénéité du réseau cristallin. Le solide est supposé formé de deux types de domaines dans lesquels NO_3 possède l'une ou l'autre des deux orientations envisagées plus haut.

Dans le groupe $Pn2_1a$, les deux hypothèses conduisent à des résultats inacceptables. Ainsi, dans le premier cas, les valeurs trouvées pour les longueurs des liaisons C-N sont comprises entre 1,36 et $1,56 \text{ \AA}$ tandis que celles des angles C-N-C vont de 101 à 119° . En outre, les facteurs de température de plusieurs atomes appartenant à la molécule d'hexaméthylènetétramine deviennent négatifs ou changent de signe d'un cycle d'affinement au cycle suivant. Enfin, la distance de N(4) au plan O(1)O(2)O(3) est supérieure à l'incertitude, donc NO_3 n'est pas plan. La deuxième hypothèse a été abordée à l'aide d'une version du programme de Busing, Martin & Levy (1962) adaptée à l'étude des macles par Bénazeth (1980). Il a été admis que les atomes autres que ceux du groupement nitrate ont, dans le deuxième domaine, les mêmes coordonnées relatives que dans le premier. Dans ces conditions, on trouve que les deux domaines ont le même volume, aux incertitudes près, et on obtient pour les distances interatomiques et les angles des liaisons des valeurs aussi peu satisfaisantes que dans le cas précédent.

Le groupe spatial finalement retenu est donc le groupe $Pnma$. Les atomes d'oxygène ont été placés à une distance du plan $y = \frac{1}{4}$ sensiblement égale au $\frac{1}{4}$ de la

longueur trouvée pour le deuxième axe de leur ellipsoïde d'agitation thermique lorsqu'on suppose que leurs coordonnées sont du type 4(c). Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont d'abord été calculées au moyen du programme *FINDH* (Raymond, Corfield & Ibers, 1968). Il a été ensuite vérifié que les positions

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents avec écarts-type

$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

		x	y	z	$B_{\text{éq}}$ (Å ²)
Ag	4(c)	0,20605 (5)	$\frac{1}{4}$	0,01745 (5)	1,99 (3)
O(1)	8(d)	-0,0538 (5)	0,271 (2)	-0,2010 (7)	3,6 (4)
O(2)	8(d)	0,0214 (7)	0,189 (2)	-0,0266 (8)	6,8 (8)
O(3)	8(d)	0,0991 (5)	0,278 (2)	-0,1878 (8)	5,0 (5)
N(1)	8(d)	0,2790 (3)	0,5616 (7)	-0,0591 (4)	1,5 (2)
N(2)	4(c)	0,1839 (5)	$\frac{1}{4}$	0,2413 (6)	1,6 (3)
N(3)	4(c)	0,4311 (5)	$\frac{3}{4}$	-0,0806 (7)	1,7 (3)
N(4)	4(c)	0,0212 (5)	$\frac{1}{4}$	-0,1384 (7)	2,7 (4)
C(1)	8(d)	0,2695 (4)	0,5677 (9)	-0,2016 (5)	1,8 (2)
C(2)	4(c)	0,2362 (6)	$\frac{3}{4}$	-0,0089 (8)	1,7 (3)
C(3)	8(d)	0,3843 (4)	0,5677 (9)	-0,0277 (5)	2,0 (2)
C(4)	4(c)	0,4195 (7)	$\frac{3}{4}$	-0,2214 (8)	2,0 (4)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

Ag-N(1)	2,406 (5)	N(2)-C(1 ^h)	1,477 (7)
Ag-N(2)	2,335 (6)	N(2)-C(4 ^h)	1,48 (1)
Ag-O(2)	2,62 (1)	N(3)-C(3)	1,462 (7)
Ag-O(3)	2,593 (8)	N(3)-C(4)	1,46 (1)
N(1)-C(1)	1,480 (6)	N(4)-O(1)	1,23 (1)
N(1)-C(2)	1,461 (6)	N(4)-O(2)	1,22 (1)
N(1)-C(3)	1,494 (7)	N(4)-O(3)	1,21 (1)

Code de symétrie: (i) $x, \frac{1}{2} - y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (iv) $x, \frac{3}{2} - y, z$; (v) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$; (vi) $-x, 1 - y, -z$; (vii) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} - z$; (viii) $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} - z$; (ix) $1 - x, 1 - y, -z$; (x) $-\frac{1}{2} + x, y, -\frac{1}{2} - z$; (xi) $-x, \frac{1}{2} + y, -z$.

Tableau 3. Angles des liaisons (°) et écarts-type

N(1)-Ag-N(2)	112,4 (1)	Ag-N(2)-C(1 ^h)	109,8 (3)
N(1)-Ag-N(1 ^h)	115,6 (2)	Ag-N(2)-C(4 ^h)	112,6 (5)
N(1)-Ag-O(2)	118,7 (3)	C(1 ^h)-N(2)-C(1 ^h)	107,5 (6)
N(1)-Ag-O(2 ^h)	102,8 (3)	C(1 ^h)-N(2)-C(4 ^h)	108,5 (4)
N(1)-Ag-O(3)	91,7 (3)	C(3)-N(3)-C(3 ^{iv})	109,1 (6)
N(1)-Ag-O(3 ^h)	84,9 (3)	C(3)-N(3)-C(4)	108,9 (4)
N(2)-Ag-O(2)	92,6 (2)	Ag-O(2)-N(4)	96,7 (6)
N(2)-Ag-O(3)	137,4 (2)	Ag-O(3)-N(4)	98,8 (6)
O(2)-Ag-O(3)	46,6 (3)	O(1)-N(4)-O(2)	122,4 (8)
O(2)-Ag-O(3 ^h)	44,9 (3)	O(1)-N(4)-O(3)	120,9 (8)
Ag-N(1)-C(1)	108,2 (3)	O(2)-N(4)-O(3)	116,6 (9)
Ag-N(1)-C(2)	115,2 (3)	N(1)-C(1)-N(2 ^y)	112,4 (5)
Ag-N(1)-C(3)	111,1 (3)	N(1)-C(2)-N(1 ^h)	114,8 (6)
C(1)-N(1)-C(2)	107,2 (5)	N(1)-C(3)-N(3)	111,8 (5)
C(1)-N(1)-C(3)	107,6 (4)	N(2 ^y)-C(4)-N(3)	111,4 (7)
C(2)-N(1)-C(3)	107,2 (4)		

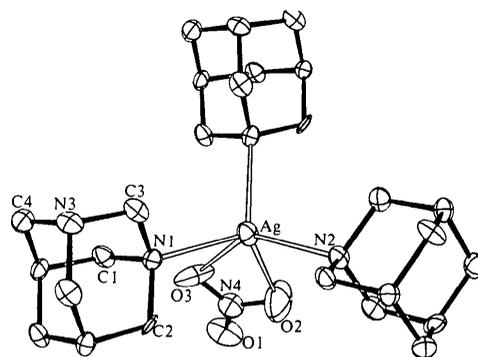


Fig. 1. Vue en perspective de l'environnement de l'atome d'argent et numérotation des atomes de l'unité asymétrique. Une seule des deux positions possibles pour le groupement nitrate a été représentée.

ainsi obtenues correspondaient à des maximums de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$). Seules leurs coordonnées ont été affinées. Le facteur d'agitation thermique associé à chacun d'eux a été pris égal au facteur de température équivalent de l'atome de carbone auquel il est lié augmenté de 1 Å². L'affinement a été réalisé avec le programme à matrice complète selon Busing (1971). Les facteurs de diffusion introduits dans ce programme sont ceux que donnent *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les atomes neutres. Ils ont été corrigés de la partie réelle et de la partie imaginaire de la diffusion anormale. La valeur finale obtenue pour le facteur $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}$ est égale à 0,045.* Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 1. Dans les Tableaux 2 et 3, on trouve respectivement les principales distances interatomiques et les angles des liaisons issues d'un même atome. Distances et angles ont été calculés avec le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964). La Fig. 1, réalisée avec le programme *ORTEP* (Johnson, 1965), précise la numérotation choisie pour désigner les atomes de l'unité asymétrique.

Description et discussion de la structure

La Fig. 2 représente la projection de la structure sur la face (010). Elle montre que celle-ci est formée de feuillets non plans dont l'orientation générale est celle de la face (100). Chaque maille est traversée par deux feuillets qui se déduisent l'un de l'autre par centrosymétrie. Les plans de glissement $x = \pm \frac{1}{4}$ corres-

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées relatives des atomes d'hydrogène et des distances C-H ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36180: 8 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.

pendent à leurs positions moyennes respectives. Le premier de ces feuillet, vu suivant l'axe a , est représenté sur la Fig. 3. Il est constitué de chaînes $\cdots \text{Ag-hexaméthylènetétramine-Ag-hexaméthylènetétramine} \cdots$ qui se soudent les unes aux autres par des liaisons Ag-N. Les plans de symétrie $\gamma = \pm \frac{1}{4}$ sont plans de symétrie pour les molécules d'hexaméthylènetétramine. Chaque atome d'argent est lié à trois atomes d'azote appartenant à des molécules différentes et à deux atomes d'oxygène qui font partie du même groupement nitrate. Il est donc pentacoordiné. Toutefois, on peut admettre que son polyèdre de coordination, une bipyramide à base triangulaire, dérive du tétraèdre par dédoublement de l'un des sommets. En effet, les angles N(1)-Ag-N(2), N(1)-Ag-N(1ⁱ), N(1)-Ag-N(4) et N(2)-Ag-N(4) ne sont pas très éloignés de la valeur correspondant au tétraèdre régulier puisqu'ils sont compris entre 100,3 et 115,6°. Ce type de coordination a déjà été rencontré dans d'autres composés de l'argent, par exemple dans le nitrate d'argent trithiane-1.3.5 $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$

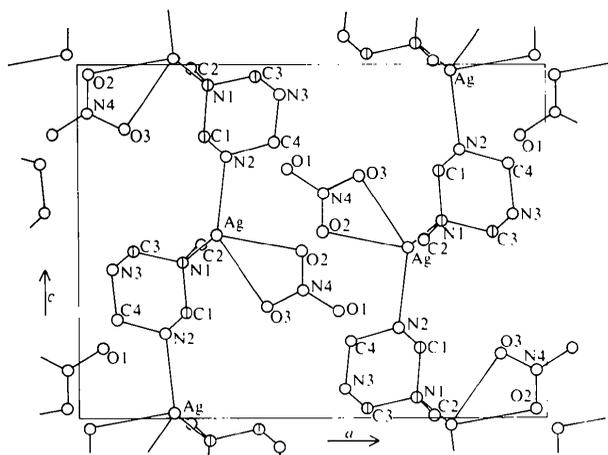


Fig. 2. Projection de la structure sur la face (010).

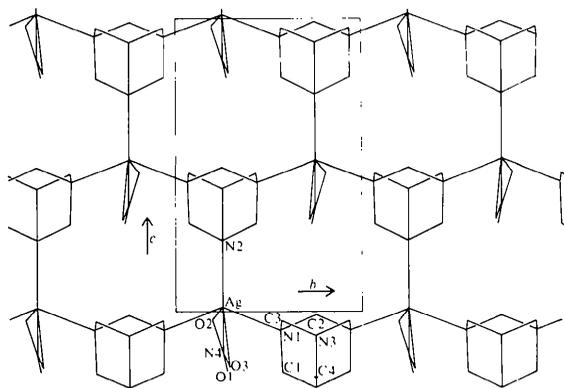


Fig. 3. Projection de l'un des feuillet sur la face (100). Une seule des deux positions possibles pour le groupement nitrate a été représentée.

(Ashworth, Prout, Domenico & Vaciago, 1968). Les distances Ag-O(2) et Ag-O(3) mesurent respectivement 2,62 (1) et 2,593 (8) Å. Or, selon Pauling (1948), la somme des rayons covalents des deux atomes est égale à 2,19 Å et celle de leurs rayons ioniques à 2,66 Å. Il semble donc que les liaisons Ag-O possèdent un caractère ionique relativement important. La somme des angles O-N-O (359,9°) indique que le groupement nitrate est plan. Le plan de NO₃ fait avec le plan $\gamma = \frac{1}{4}$ un angle de 14,6 (5)°. La moyenne des distances N-O (1,22 Å) est égale à la valeur couramment admisé pour leurs homologues dans l'ion NO₃⁻ (Wells, 1962). Si l'on désigne par A et B les deux positions possibles pour un atome d'oxygène, par A' et B' les deux positions qui s'en déduisent par symétrie par rapport à un centre, quatre combinaisons, représentées par AA' , AB' , BA' et BB' , peuvent être envisagées pour les deux atomes concernés. Pour deux d'entre elles, AB' et BA' , la centrosymétrie n'est pas respectée. Si l'on considère deux atomes O(2) voisins, les distances correspondant aux quatre combinaisons possibles sont 2,59, 3,37 3,37 et 4,15 Å. Or, selon Bondi (1964), la somme des rayons de van der Waals de deux atomes d'oxygène est de l'ordre de 3,00 Å. Donc, les deux positions les plus proches ne peuvent être occupées simultanément.

L'existence des liaisons Ag-O(2) et Ag-O(3) explique que l'angle O(2)-N(4)-O(3) ait une valeur inférieure à celle que prévoit l'hybridation sp^2 . Les liaisons Ag-N(1) et Ag-N(1ⁱ) [2,406 (5) Å] et Ag-N(2) [2,335 (6) Å] sont comparables à leurs homologues citées dans la littérature. Ainsi, les liaisons Ag-N rencontrées dans le bis[nitratobis(pentaméthylène-4,5 tétrazole)argent(I)] (Bodner & Popov, 1972) sont comprises entre 2,22 et 2,54 Å et celle présente dans le nitrate d'argent pyrazine (Vranka & Amma, 1966) mesure 2,213 Å. Dans la molécule d'hexaméthylènetétramine, les liaisons C-N ont pour longueurs extrêmes 1,46 et 1,49 Å et admettent pour longueur moyenne 1,474 Å. Les angles N-C-N vont de 111,4 à 114,8° (moyenne: 112,4°) et les angles C-N-C de 107,2 à 109,1° (moyenne: 107,9°). Dans la structure de l'hexaméthylènetétramine, Becka & Cruickshank (1963) ont trouvé 1,478 Å pour la

Tableau 4. Principales interactions de van der Waals (Å) et écarts-type

O(1)-C(2 ^{vi})	3,33 (1)	O(2)-N(2)	3,59 (1)
O(1)-C(1 ^{vii})	3,45 (1)	O(2)-C(2 ^{vi})	3,60 (1)
O(1)-C(1 ^x)	3,28 (1)	O(3)-C(1)	3,03 (1)
O(1)-C(3 ^{vii})	3,68 (1)	O(3)-C(1 ⁱ)	3,27 (1)
O(1)-C(3 ^x)	3,51 (1)	O(3)-N(1)	3,38 (1)
O(1)-C(4 ^{vii})	3,52 (1)	O(3)-N(1 ⁱ)	3,59 (1)
O(1)-C(4 ^{viii})	3,25 (1)	N(3)-C(3 ^{ix})	3,476 (8)
O(1)-O(2 ^{xi})	3,63 (2)	N(4)-O(2 ^{xi})	3,39 (1)
O(1)-N(2 ^{vi})	3,63 (1)	C(3)-C(3 ^{ix})	3,37 (1)
O(2)-C(4 ⁱⁱ)	3,28 (1)	C(3)-O(3 ^{ix})	3,66 (1)
O(2)-O(2 ^{xi})	3,366 (5)		

moyenne des distances C–N, 113,3° pour celle des angles N–C–N et 107,5° pour celle des angles C–N–C. Autrement dit, le fait que la molécule d'hexaméthylènetétramine soit coordonnée à trois atomes d'argent ne modifie pas sa géométrie de façon significative.

Les feuillettes sont unis les uns aux autres par des interactions de van der Waals. Les plus importantes de ces interactions sont rassemblées dans le Tableau 4.

Références

- ALLAN, J. R., BROWN, D. H. & LAPPIN, M. (1970). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 2287–2292.
- ASHWORTH, R. S., PROUT, C. K., DOMENICO, A. & VACIAGO, A. (1968). *J. Chem. Soc. A*, pp. 93–104.
- BECKA, L. N. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1963). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **273**, 435–454.
- BÉNAZETH, S. (1980). Communication personnelle.
- BODNER, R. L. & POPOV, A. I. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1410–1414.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- BUHANNIC, M. A. & GUERCHAS, J. E. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 111–130.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–685.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GYUNNER, E. A. (1963). *Zh. Neorg. Khim.* **8**(2), 423–427.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JERPAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 262–267.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOHOUT, V. J., HVASTIJOVÁ, M. H., MAŠLEJOVÁ, A., GÁZO, J. & OMEKKA, L. (1977). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **434**, 29–40.
- MAZZARELLA, L., KOVACS, A. L., DE SANTIS, P. & LIQUORI, A. M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 65–74.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- PAULING, L. (1948). *The Nature of the Chemical Bond*, 2ème éd., pp. 164, 179, 346. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- RAYMOND, K. N., CORFIELD, P. W. R. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1981). *Bull. Soc. Chim. Fr.* A paraître.
- VRANKA, R. G. & AMMA, E. L. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1020–1025.
- WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*, 3ème éd., p. 627. Oxford Univ. Press.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 2175–2179

2-Methyl-5,6-diphenylanthra[2,1-*b*]pyrazole

BY WILLIAM STALLINGS*

The Institute for Cancer Research, The Fox Chase Cancer Center, Philadelphia, PA 19111, USA

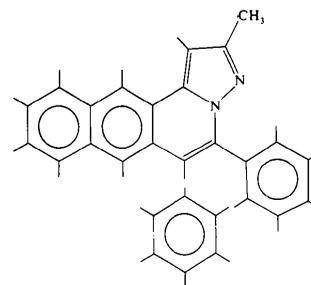
AND M. NELSON AND E. E. SCHWEIZER

Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, DE 19711, USA

(Received 5 August 1980; accepted 15 December 1980)

Abstract

$C_{28}H_{20}N_2$, $M_r = 384.5$, is triclinic, with space group $P\bar{1}$ and $Z = 4$, $a = 12.572$ (3), $b = 14.832$ (3), $c = 12.122$ (2) Å, $\alpha = 111.64$ (1), $\beta = 92.56$ (2), $\gamma = 88.64$ (2)°, $V = 2098.7$ (7) Å³. The density, calculated from the unit-cell volume and contents, is 1.216 Mg m⁻³. The structural formula is:



(1)

* Present address: Biophysics Research Division, University of Michigan, 2200 Bonisteel Blvd, Ann Arbor, Michigan 48109, USA.