

Vergleich der molekularen Strukturen und Kristallpackungen von μ_3 -Phenylphosphiniden-nonacarbonyl-*triangulo*-tricobalt und μ_3 -Phenylphosphiniden-nonacarbonyl-*triangulo*-dicobalteisen

VON HARALD BEURICH, FELIX RICHTER UND HEINRICH VAHRENKAMP*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg, Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 15. April 1982; angenommen am 21. Juni 1982)

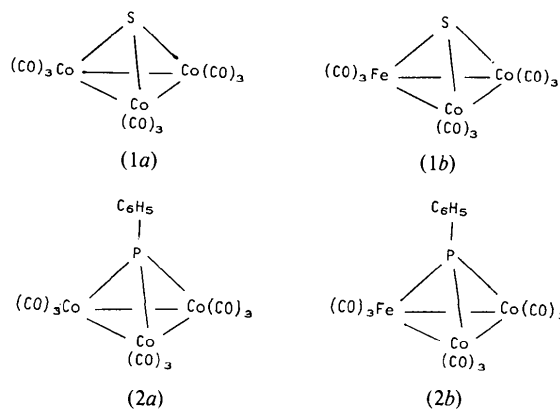
Abstract

The two title compounds $C_6H_5PCo_3(CO)_9$ and $C_6H_5PFeCo_2(CO)_9$ differ only in the replacement of one cobalt atom by iron. The paramagnetic $C_6H_5PCo_3(CO)_9$ crystallizes in the monoclinic system, space group $C2/c$, with $a = 14.088$ (3), $b = 8.132$ (1), $c = 33.773$ (6) Å, $\beta = 96.42$ (2)°, $Z = 8$, $V = 3845$ (1) Å³, $D_x = 1.86$, $D_m = 1.83$ (3) g cm⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 27.8$ cm⁻¹. Diamagnetic $C_6H_5PFeCo_2(CO)_9$ is monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 8.046$ (2), $b = 33.736$ (5), $c = 8.095$ (1) Å, $\beta = 119.91$ (4)°, $Z = 4$, $V = 1904.4$ (5) Å³, $D_x = 1.86$, $D_m = 1.82$ (3) g cm⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 26.9$ cm⁻¹. Both structures have been determined using Patterson and Fourier methods and refined to R values of 0.071 (Co_3 compound) and 0.058 ($FeCo_2$ compound) for 2841 and 2566 reflections respectively. The shapes of both molecules are nearly identical, but the additional antibonding electron lengthens the metal-metal bonds in the Co_3 compound to 2.717 (2) Å (av.) as compared to 2.623 (2) Å (av.) in the $FeCo_2$ compound. Slight differences in the molecular packing of both compounds cause grossly different sizes and symmetries of their unit cells.

Einleitung

Die vergleichende Untersuchung der beiden Cluster $SCo_3(CO)_9$ (1a) und $SFeCo_2(CO)_9$ (1b) (Wei & Dahl, 1967; Stevenson, Wei & Dahl, 1971) lieferte ein klassisches Ergebnis zum Einfluss der Elektronenzahl auf die Metall-Metall-Bindung. Beide Verbindungen haben die gleiche Molekülform und kristallisieren mit fast identischen Elementarzellen. Das überschüssige ungepaarte Elektron in (1a) ist jedoch antibindend bezüglich der Metall-Metall-Bindungen. Es ist über alle drei Cobaltatome delokalisiert und weitet die Co-Co-Abstände in (1a) um 0,09 Å im Vergleich zu den Fe-Co- und Co-Co-Abständen in (1b). Die ESR-

Untersuchung von (1a) und dem Anion von (2a) (Peake, Rieger, Robinson & Simpson, 1981) ist dadurch eingeschränkt, dass das normale Isotop des verbrückenden Schwefelatoms keinen Kernspin besitzt und sich deshalb im ESR-Spektrum nicht bemerkbar machen kann. Dieser Nachteil ist in den beiden phosphorverbrückten Clustern $C_6H_5PCo_3(CO)_9$ (2a) (Markó & Markó, 1975) und $C_6H_5PFeCo_2(CO)_9$ (2b) (Richter, Beurich & Vahrenkamp, 1979) nicht gegeben, in denen sich experimentell überprüfen lässt, ob ein ungepaartes Elektron im HOMO auch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Brückenatom hat. Diese Überprüfung umfasst den Vergleich der Kristall- und Molekülstrukturen beider Verbindungen, über den hier berichtet wird, und die elektrochemische und ESR-spektroskopische Untersuchung ihrer Neutalmoleküle und Ionen, deren vorläufige Ergebnisse wir mitgeteilt haben (Beurich, Richter, Madach & Vahrenkamp, 1979).



Strukturbestimmungen

Kristalle von (2a) (0,43 × 0,43 × 0,23 mm) und (2b) (0,50 × 0,42 × 0,10 mm) wurden aus *n*-Hexan erhalten. Ihre Qualität wurde durch Weissenberg-Aufnahmen überprüft, alle übrigen Daten (siehe *Abstract*) wurden © 1982 International Union of Crystallography

* Autor für Korrespondenz.

auf einem Nonius CAD4-Diffraktometer erhalten. [Rechnungen: XRAY76-Programmsystem (Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976), Streufaktoren: Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964), Zeichnungen: Programm *SCHAKAL* (Keller 1980), $\omega-2\theta$ -Abtastung, numerische Absorptionskorrektur, Patterson- und Fourier-Methoden, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome (H-Atome wurden nicht mit einbezogen), Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, Einheitswichtung aller Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, siehe *Abstract*.] Die Eisen- und Cobaltatome des FeCo_2 -Clusters (2b) waren von der Struktur-factorrechnung her nicht zu unterscheiden. Es wurde daher willkürlich dasjenige Metallatom als Eisen bezeichnet, welches sich durch die Länge der Metall-Metall- und Metall-Phosphor-Bindungen und durch die Orientierung der Phenylgruppe (s.u.) von den beiden anderen Metallatomen unterscheidet. Abschliessende Differenz-Fourier-Synthesen zeigten Extrema für (2a) von +1,9 und -1,6 und für (2b) von +1,4 und -0,6 e \AA^{-3} in der Nähe der Metallatome. Tabelle 1 enthält die Atompositionen von (2a), Tabelle 2 diejenigen von (2b).*

* Die Tabellen mit anisotropen Temperaturfaktoren, ausführliche Tabellen mit Abständen und Winkeln sowie die Struktur-faktoren sind deponiert worden bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38032: 25 pp.). Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Atomparameter von* $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCo}_3(\text{CO})_9$ (2a)
$$B_{\text{äq}} = (1/24 \pi^2) \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

	x	y	z	$B_{\text{äq}}$ (\AA^2)
Co(1)	0,30508 (8)	0,3719 (2)	0,58504 (3)	2,52 (6)
Co(2)	0,11132 (8)	0,3714 (2)	0,58380 (4)	2,41 (6)
Co(3)	0,22092 (9)	0,1852 (2)	0,63778 (4)	2,59 (6)
P	0,2184 (2)	0,4455 (3)	0,62955 (7)	2,3 (1)
C(11)	0,3125 (7)	0,2025 (14)	0,5515 (3)	3,6 (5)
O(11)	0,3195 (6)	0,0939 (12)	0,5307 (2)	5,5 (5)
C(12)	0,3113 (6)	0,5493 (15)	0,5535 (3)	4,0 (5)
O(12)	0,3174 (7)	0,6644 (13)	0,5346 (3)	7,6 (6)
C(13)	0,4249 (7)	0,3739 (16)	0,6106 (3)	4,0 (6)
O(13)	0,4989 (5)	0,3815 (15)	0,6263 (3)	7,0 (7)
C(21)	0,0916 (6)	0,2047 (15)	0,5492 (3)	3,9 (5)
O(21)	0,0780 (7)	0,0981 (12)	0,5274 (3)	5,2 (6)
C(22)	0,0041 (9)	0,3709 (17)	0,6083 (3)	4,3 (5)
O(22)	0,9368 (5)	0,3734 (16)	0,6233 (3)	8,8 (8)
C(23)	0,0887 (7)	0,5481 (16)	0,5521 (3)	3,9 (5)
O(23)	0,0709 (6)	0,6594 (13)	0,5325 (3)	6,8 (6)
C(31)	0,2129 (6)	0,9917 (14)	0,6115 (3)	3,8 (5)
O(31)	0,2083 (6)	0,8708 (10)	0,5951 (2)	4,9 (6)
C(32)	0,3292 (7)	0,1633 (14)	0,6714 (3)	3,9 (4)
O(32)	0,3968 (5)	0,1541 (14)	0,6921 (2)	5,7 (6)
C(33)	0,1307 (7)	0,1669 (15)	0,6717 (3)	3,8 (6)
O(33)	0,0744 (5)	0,1607 (15)	0,6924 (2)	7,2 (6)
C(1)	0,2272 (6)	0,5948 (12)	0,6674 (2)	3,1 (5)
C(2)	0,1462 (8)	0,6495 (16)	0,6837 (3)	4,9 (6)
C(3)	0,1541 (10)	0,7607 (17)	0,7152 (4)	5,3 (7)
C(4)	0,2443 (11)	0,8209 (18)	0,7317 (3)	4,9 (7)
C(5)	0,3241 (10)	0,7655 (18)	0,7155 (4)	4,8 (6)
C(6)	0,3176 (7)	0,6512 (15)	0,6846 (3)	3,5 (6)

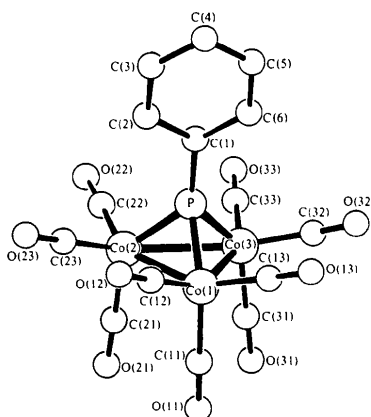
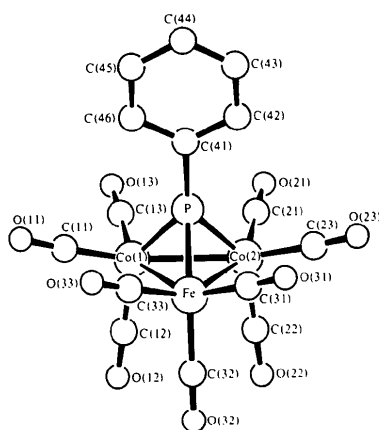
Tabelle 2. *Atomparameter von* $\text{C}_6\text{H}_5\text{PFeco}_2(\text{CO})_9$ (2b)
$$B_{\text{äq}} = (1/24 \pi^2) \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

	x	y	z	$B_{\text{äq}}$ (\AA^2)
Co(1)	0,9396 (2)	0,08520 (4)	0,3475 (2)	2,60 (5)
Co(2)	0,3170 (2)	0,08417 (4)	0,5364 (2)	2,93 (5)
Fe	0,1310 (2)	0,13628 (4)	0,6220 (2)	2,45 (5)
P	0,1316 (3)	0,12939 (6)	0,3568 (3)	2,6 (1)
C(11)	0,715 (2)	0,1073 (4)	0,228 (2)	3,5 (5)
O(11)	0,569 (1)	0,1239 (3)	0,147 (1)	5,9 (5)
C(12)	0,903 (1)	0,0503 (3)	0,498 (1)	3,4 (4)
O(12)	0,878 (1)	0,0289 (2)	0,592 (1)	5,8 (4)
C(13)	0,904 (2)	0,0527 (3)	0,149 (2)	4,1 (5)
O(13)	0,875 (1)	0,0346 (3)	0,025 (1)	5,3 (5)
C(21)	0,354 (1)	0,0513 (3)	0,376 (2)	4,3 (6)
O(21)	0,382 (1)	0,0327 (3)	0,281 (1)	6,9 (6)
C(22)	0,342 (2)	0,0487 (3)	0,716 (2)	4,8 (6)
O(22)	0,359 (1)	0,0261 (2)	0,828 (1)	7,8 (6)
C(23)	0,546 (1)	0,1063 (3)	0,650 (2)	4,1 (5)
O(23)	0,691 (1)	0,1205 (3)	0,716 (2)	5,7 (5)
C(31)	0,328 (1)	0,1694 (3)	0,741 (2)	3,8 (5)
O(31)	0,453 (1)	0,1907 (3)	0,809 (1)	4,6 (5)
C(32)	0,132 (1)	0,1094 (3)	0,819 (1)	3,5 (5)
O(32)	0,132 (1)	0,0935 (2)	0,940 (1)	5,9 (6)
C(33)	0,932 (1)	0,1704 (3)	0,545 (1)	3,5 (5)
O(33)	0,808 (1)	0,1902 (2)	0,489 (1)	6,3 (5)
C(41)	0,133 (1)	0,1694 (2)	0,207 (1)	3,1 (4)
C(42)	0,308 (2)	0,1848 (3)	0,243 (2)	5,3 (5)
C(43)	0,307 (2)	0,2168 (3)	0,134 (2)	7,6 (6)
C(44)	0,136 (2)	0,2324 (3)	0,992 (2)	7,0 (6)
C(45)	0,962 (2)	0,2167 (3)	0,958 (2)	5,8 (6)
C(46)	0,958 (2)	0,1851 (3)	0,065 (1)	4,0 (5)

Vergleich der Molekülstrukturen

Beide Verbindungen haben im Kristall sehr ähnliche Molekülformen, die sich wie folgt charakterisieren lassen: es liegt ein nahezu gleichseitiges Dreieck von Metallatomen vor, das symmetrisch von einem Phosphoratom überbrückt wird. Jedes Metallatom trägt einen axialen und zwei äquatoriale Carbonylliganden, deren Orientierung sich weitgehend der dreizähligen Symmetrie des Schweratomgerüsts fügt. Die Existenz und Orientierung der phosphorgebundenen Phenylgruppe durchbricht die dreizählige Molekülsymmetrie. Sie ist in beiden Verbindungen parallel zu einer Cobalt-Cobalt-Bindung ausgerichtet und in charakteristischer Weise in Richtung auf das gegenüberliegende Metallatom geneigt. Fig. 1 und 2 geben die Molekülstrukturen des Co_3 -Clusters (2a) und des FeCo_2 -Clusters (2b) mit den Atomnumerierungen wieder. Tabelle 3 fasst die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel in beiden Molekülen zusammen.*

Man erkennt, dass auch im Detail die meisten molekularen Parameter beider Verbindungen nahezu gleich sind. Die drei Cobaltatome in (2a) sind praktisch ununterscheidbar, das willkürlich zugeordnete Eisenatom in (2b) (s.o.) hebt sich durch etwas kürzere Metall-Metall-Bindungen und den etwas längeren

Fig. 1. Molekülstruktur von $C_6H_5PCO_3(CO)_9$ ($2a$).Fig. 2. Molekülstruktur von $C_6H_5PFeCo_2(CO)_9$ ($2b$).Tabelle 3. Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in Grad) in ($2a$) und ($2b$)

(Weitere Werte siehe dokumentarische Hinterlegung.)

(2a)		(2b)	
Co(1)–Co(2)	2,725 (2)	Co(1)–Co(2)	2,632 (2)
Co(1)–Co(3)	2,712 (2)	Co(1)–Fe	2,620 (2)
Co(2)–Co(3)	2,715 (2)	Co(2)–Fe	2,616 (2)
Co(1)–P	2,126 (3)	Co(1)–P	2,120 (3)
Co(2)–P	2,123 (3)	Co(2)–P	2,122 (2)
Co(3)–P	2,135 (3)	Fe–P	2,161 (3)
P–C(1)	1,76 (1)	P–C(41)	1,82 (1)
Co(2)–Co(1)–Co(3)	59,91 (5)	Co(2)–Co(1)–Fe	59,74 (5)
Co(1)–Co(2)–Co(3)	59,81 (5)	Co(1)–Co(2)–Fe	59,91 (5)
Co(1)–Co(3)–Co(2)	60,28 (5)	Co(1)–Fe–Co(2)	60,35 (5)
Co(1)–P–Co(2)	79,8 (1)	Co(1)–P–Co(2)	76,7 (1)
Co(1)–P–Co(3)	79,1 (1)	Co(1)–P–Fe	75,5 (1)
Co(2)–P–Co(3)	79,2 (1)	Co(2)–P–Fe	75,3 (1)
Co(1)–P–C(1)	126,3 (4)	Fe–P–C(41)	125,9 (3)
Co(2)–P–C(1)	135,4 (3)	Co(1)–P–C(41)	138,2 (3)
Co(3)–P–C(1)	135,2 (4)	Co(2)–P–C(41)	139,0 (4)

Metall–Phosphor-Abstand von den beiden Cobaltatomen ab. Alle intramolekularen Abstände und Winkel, einschliesslich derjenigen für die Metall–Metall-Bindungen, liegen im Bereich des Erwarteten.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Clustern besteht in den Metall–Metall-Abständen, die

für das paramagnetische ($2a$) durchschnittlich 2,717 und für das diamagnetische ($2b$) durchschnittlich 2,623 Å betragen. Der Unterschied von etwa 0,09 Å entspricht dem Unterschied in der Elektronenzahl. Dies zeigt, dass das ungepaarte Elektron in ($2a$), welches nach der 18-Elektronen-Regel ein überschüssiges Elektron ist, antibindend bezüglich der Metall–Metall-Wechselwirkung ist. Zusammen mit den ESR-Spektren (Beurich, Richter, Madach & Vahrenkamp, 1979) ist es der experimentelle Beweis dafür, dass das HOMO von ($2a$) und das LUMO von ($2b$) nur aus Metall-*d*-Orbitalen ohne wesentliche Beteiligung des Phosphors konstituiert sind.

Die absolute Länge der Metall–Metall-Bindungen in ($2a$) und ($2b$) ist nicht sinnvoll zu diskutieren (Vahrenkamp, 1978). Zum Vergleich bieten sich jedoch die Metall–Metall-Bindungen in ($1a$) (Durchschnitt 2,64 Å) und ($1b$) (Durchschnitt 2,55 Å) an (Stevenson, Wei & Dahl, 1971). Beide sind etwa 0,07 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in ($2a$) und ($2b$). Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung (Vahrenkamp & Wucherer, 1981), dass von den beiden isoelektronischen Einheiten S und RP letztere die grösseren Valenzwinkel bevorzugt und daher als Brückenligand die Metall–Metall-Bindungen auf eine grössere Länge dehnt als ein verbrückendes Schwefelatom (Vahrenkamp, 1978). Der Unterschied der Metall–Metall-Abstände zwischen ($1a$) und ($2a$) einerseits und ($1b$) und ($2b$) andererseits ist jedoch gleich, entsprechend der gleichen bindungsschwächenden Wirkung des ungepaarten Elektrons in ($1b$) und ($2b$).

Vergleich der Kristallpackungen

Die beiden schwefelverbrückten Komplexe ($1a$) (Wei & Dahl, 1967) und ($1b$) (Stevenson, Wei & Dahl, 1971) kristallisieren in der gleichen Raumgruppe mit praktisch gleichen Gitterkonstanten und bilden auch Substitutionsmischkristalle (Strouse & Dahl, 1969), wie es aufgrund der grossen Ähnlichkeit der Moleküle zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu fällt auf, dass ($2a$) und ($2b$) in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren, wobei die Ausrichtung der Symmetrieelemente in bezug auf die Längsachse der Moleküle völlig verschieden ist. Dies wird allerdings dadurch relativiert, dass die *c*-Achse von ($2a$) und die *b*-Achse von ($2b$) mit je etwa 33,75 Å vergleichbar und recht lang sind. Das veranlasste uns zu einem Vergleich der Kristallpackungen von ($2a$) und ($2b$), der in Fig. 3 und 4 dargestellt ist.

Fig. 3 und 4 demonstrieren durch Projektion in den drei Raumrichtungen die Nahordnung zwischen gleichen Zahlen von Molekülen von ($2a$) bzw. ($2b$). Es ist jeweils der Inhalt von einer Elementarzelle bei ($2a$) und von zwei Elementarzellen bei ($2b$) dargestellt. Zur Orientierung sind jeweils die Kanten einer Elementarzelle eingezeichnet. Die Molekülgerüste von ($2a$) und

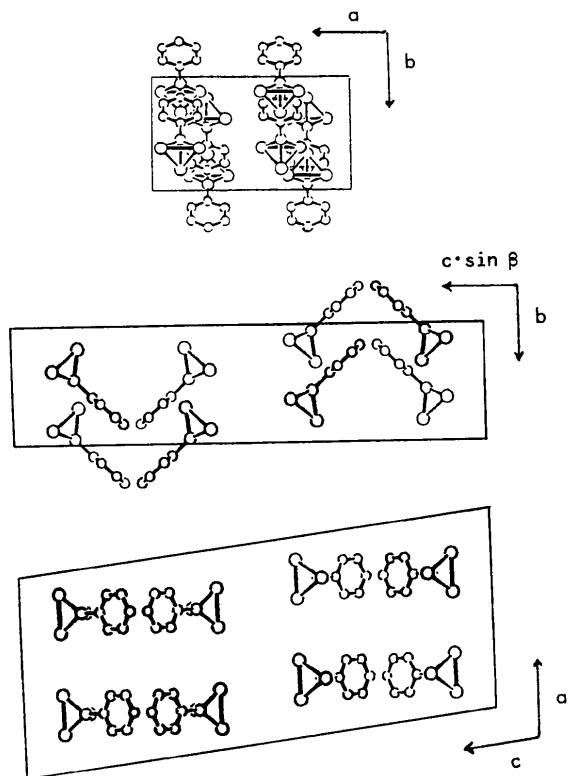


Fig. 3. Projektion des Inhalts je einer Elementarzelle von $C_6H_5PCO_3(CO)_9$ (2a) in drei Raumrichtungen (zu den Symbolen vgl. Text).

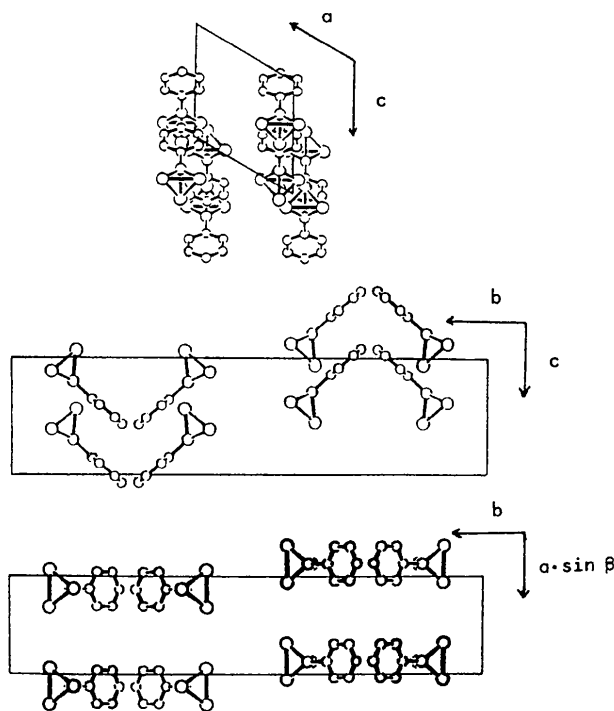


Fig. 4. Projektion des Inhalts von je zwei Elementarzellen von $C_6H_5PFeCo_2(CO)_9$ (2b) in drei Raumrichtungen (zu den Symbolen vgl. Text).

(2b) sind durch das Weglassen der Carbonylliganden und der H-Atome vereinfacht, die Räumlichkeit der Zeichnungen wird durch die verschiedene Dicke der Bindungsstäbe angedeutet.

Man erkennt die grosse Ähnlichkeit in der Nahordnung der beiden Verbindungen. Speziell die Muster in den beiden oberen Abbildungen, die vier Moleküle hintereinander zeigen, sind so gut wie deckungsgleich. Ein Unterschied ergibt sich erst in der Fernordnung, erkenntlich z.B. daran, dass für die obere Abbildung von (2a) in der Betrachtungsrichtung die nächste Elementarzelle nicht senkrecht über der abgebildeten steht, während für die obere Abbildung von (2b) die entsprechende nächste Elementarzelle sich deckungsgleich über der abgebildeten befindet. Entsprechendes gilt für die mittleren Abbildungen von (2a) und (2b). Und in anderer Projektion kommt es zum Ausdruck, wenn man die in den unteren Abbildungen von (2a) und (2b) wiedergegebenen Elementarzellen entlang der langen Gitterkonstanten aneinanderreicht. Die Unterschiede sind geringfügig, aber charakteristisch.

Es gelang uns nicht, spezielle Unterschiede in den molekularen Kontakten aufzufinden, die zum Verständnis der verschiedenen Molekülanordnungen beitragen würden. Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln ergab auch keine Kristalle von (2a) oder (2b) mit der jeweils anderen Elementarzelle. Versuche, Mischkristalle von beiden Substanzen zu erhalten, um eine Einkristall-ESR-Studie durchzuführen (vgl. Strouse & Dahl, 1969), scheiterten bisher ebenfalls. Es bleibt zu konstatieren, dass die Packung der Moleküle im Kristall für beide Verbindungen substanzspezifisch ist.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Herrn E. Keller für Hilfe bei den Strukturbestimmungen und graphischen Darstellungen.

Literatur

- BEURICH, H., RICHTER, F., MADACH, T. & VAHRENKAMP, H. (1979). *Angew. Chem.* **91**, 751–752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 690–691.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- KELLER, E. (1980) *Chem. Unserer Zeit*, **14**, 56–60.
- MARKÓ, L. & MARKÓ, B. (1975). *Inorg. Chim. Acta.* **14**, L39.
- PEAKE, B. M., RIEGER, P. H., ROBINSON, B. H. & SIMPSON, J. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 2540–2543.
- RICHTER, F., BEURICH, H. & VAHRENKAMP, H. (1979). *J. Organomet. Chem.* **166**, C5–C8.
- STEVENSON, D. L., WEI, C. H. & DAHL, L. F. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6027–6031.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY 76 System. Tech. Rep. TR446. Computer Science Center, Univ. Maryland, College Park, Maryland.

STROUSE, C. E. & DAHL, L. F. (1969). *Discuss. Faraday Soc.* **47**, 93–106.

VAHRENKAMP, H. (1978). *Angew. Chem.* **90**, 403–416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 379–392.

VAHRENKAMP, H. & WUCHERER, E. J. (1981). *Angew. Chem.* **93**, 715–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 680–681.

WEI, C. H. & DAHL, L. F. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1229–1236.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 3016–3020

Tris(ethylenediamine)nickel(II) Sulphate at 110 K. Structure Determination in the Presence of Twinning

BY GEOFFREY B. JAMESON,* RENÉ SCHNEIDER, ERICH DUBLER AND HANS RUDOLF OSWALD

Institute of Inorganic Chemistry, University of Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich, Switzerland

(Received 3 February 1982; accepted 23 June 1982)

Abstract

The structure of $[Ni(C_2H_8N_2)_3]SO_4$ has been determined at 110 K. Upon cooling a reversible phase transition occurs at 180 (1) K with an enthalpy change $\Delta H_t = 0.35$ (2) kJ mol⁻¹. Crystal symmetry is lowered from $\bar{3}m$ (space group $P\bar{3}1c$) to $\bar{3}$ (space group $P\bar{3}$) and twinning with exact superposition of the non-equivalent reflections hkl and $kh\bar{l}$ occurs. Other crystal data for the low-temperature phase are: $a = b = 8.822$ (3), $c = 9.689$ (3) Å, $Z = 2$; $\bar{3}$ symmetry is imposed for Ni and S sites. With a modified least-squares program the data were used as measured. The structure and an extra twinning variable were refined on F^2 to R and R_w of 0.043 and 0.064 using 1352 unique data including $F_o^2 < 0$ up to $(\sin \theta)/\lambda = 0.7156$ Å⁻¹. The final refined twin ratio was 0.5663 (1):0.4337. The $Ni(en)_3^{2+}$ cation approximately retains the $\bar{3}2$ symmetry of the room-temperature phase; Ni–N: 2.121 (2), 2.129 (2) Å; torsional angles: Ni–N–C–C -39.8 (2) and -43.6 (2)°, and N–C–C–N 56.8 (2)°. The conformation is the expected $\delta\delta\delta$ configuration. At low temperature the sulphate group is completely ordered, and no close C–H...O contacts occur. Thermoanalytical results for this system and the analogous Cu system are discussed with respect to structural results.

Introduction

Order–disorder structural phase transitions and translations from static to dynamic Jahn–Teller distortions

are of wide interest (for example: Dubler, Matthieu & Oswald, 1975; Ammeter, Bürgi, Gamp, Meyer-Sandrin & Jensen, 1979; Reinen, Friebel & Reetz, 1972; Noda, Mori & Yamada, 1978; Bertini, Gatteschi & Scozzafava, 1977). In this connection the complexes $[M(\text{ethylenediamine})_3]SO_4$, $M = Cu, Ni$, have been extensively studied and compared since the former is a Jahn–Teller system while the latter is not (Mitra & Sengupta, 1973; Bertini, Gatteschi & Scozzafava, 1974, 1977; Bertini & Gatteschi, 1972; Mackey, 1977). At room temperature both the Ni (Mazhar-ul-Haque, Caughlan & Emerson, 1970) and Cu complexes (Cullen & Lingafelter, 1970) are isomorphous and isostructural. The Cu complex shows dynamic (or static statistically disordered) Jahn–Teller distortions, which disappear below 182 K. There is also a partial ordering of the disordered sulphate group (Bertini, Dapporto, Gatteschi & Scozzafava, 1979). Crystal symmetry is lowered from $\bar{3}m$ (Cu and S at 32 symmetry sites) to $\bar{1}$. The Ni complex also undergoes a structural phase transition at 180 K, but in this case $\bar{3}$ symmetry is still apparent. In order to relate thermoanalytical data on this system to the crystal and molecular structures, we have determined the structure of $[Ni(en)_3]SO_4$ at 110 K. Bertini *et al.* (1979) guided their Cu complex through the transition without twinning occurring; in our case twinning seemed unavoidable and special refinement techniques were used (Jameson, 1982). With regard to twinned crystals the following references may be noted: Buerger (1960, and references therein), Catti & Ferraris (1976), Britton (1972), Hawthorne (1974), Sudarsanan, Young & Donnay (1973), Grainger (1969), Marezio, Dernier & Santoro (1973), Santoro (1974). Some examples of structure solution with data collected from twinned crystals are reported by Zalkin, Forrester & Templeton

* Now at: Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, DC 20057, USA.