

Bond angles subtended at Eu by the nitrates [mean $50.2(2)^\circ$] are fully comparable; the other O—Eu—O angles are spread over a range of larger values $62.5(2)$ – $68.8(2)^\circ$. The angles at the oxygen atoms of the glycol are all very near to 120° . As already observed in coordinated bidentate nitrates, the terminal N—O bonds are shorter [mean $1.216(7) \text{ \AA}$] than the N—O bonds involving the chelating oxygens [mean $1.253(8) \text{ \AA}$] and the O—N—O bond angles involving the chelating oxygens are smaller than 120° [mean $115.8(6)^\circ$] whereas the other two angles are correspondingly larger [mean $122.1(8)^\circ$], indicating a tendency of the NO_3^- groups to assume a local C_{2v} symmetry. The six Eu—O (nitrate) distances [$2.488(5)$ – $2.522(5) \text{ \AA}$] compare well with the two Eu—O (ether) lengths [mean $2.501(5) \text{ \AA}$], whereas the Eu—O (alcohol) ones are shorter [mean $2.451(4) \text{ \AA}$]. No significant difference in bond lengths or angles is observed between the equatorial and the axial nitrates. The O(1)··O(11) and O(4)··O(12) contact distances strongly suggest the presence of intramolecular hydrogen bonds between the glycol and the equatorial nitrate.

Apart from the difference in the chemical stoichiometry and in several other details, the molecular structure of $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{EO}3)]$ is basically similar to that of $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{EO}3)]$ (Hirashima, Tsutsui & Shiokawa, 1982), $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{EO}4)]$ (Hirashima, Tsutsui & Shiokawa, 1981), $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{EO}5)]$ (Hirashima, Kanetsuki, Shiokawa & Tanaka, 1981) and $[\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -

(EO4)] (Casellato, Tomat, Di Bernardo & Graziani, 1982).

In all these complexes the noncyclic polyether acts as a multidentate ligand forming ring-like structures, possibly with the aid of the oxygen atoms of a nitrate group, two other nitrates being axial.

References

- CASELLATO, U., TOMAT, G., DI BERNARDO, P. & GRAZIANI, R. (1982). *Inorg. Chim. Acta*, **61**, 181–187.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 HIRASHIMA, Y., KANETSUKI, K., SHIOKAWA, J. & TANAKA, N. (1981). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1567–1568.
 HIRASHIMA, Y. & SHIOKAWA, J. (1979). *Chem. Lett.* pp. 463–464.
 HIRASHIMA, Y., TSUTSUI, T. & SHIOKAWA, J. (1980). *Chem. Lett.* pp. 1181–1183.
 HIRASHIMA, Y., TSUTSUI, T. & SHIOKAWA, J. (1981). *Chem. Lett.* pp. 1501–1504.
 HIRASHIMA, Y., TSUTSUI, T. & SHIOKAWA, J. (1982). *Chem. Lett.* pp. 1405–1408.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. W. & HALL, S. R. (1972). The *XRAY76* system—version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 797–801

Structures du Tris(nitroso-1 éthanal oximato-*N,O'*)ferrate(II) de Tétraphénylphosphonium, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_3]$, et du Tris(nitroso-1 éthanal oximato-*N,O'*)ferrate(II) de Tétraphénylarsonium, $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_3]$: Deux Exemples de Dédoublément Spontané des Isomères Optiques lors de la Cristallisation

PAR P. GOUZERH, Y. JEANNIN, E. MILER-SRENGER ET F. VALENTINI*

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, ERA-CNRS 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 21 juin 1983, accepté le 18 janvier 1984)

Abstract. $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_3]$: $M_r = 656.4$, monoclinic, $P2_1$, $a = 11.663(5)$, $b = 12.974(5)$, $c = 10.272(5) \text{ \AA}$, $\beta = 102.9(1)^\circ$, $V = 1515(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.44 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 0.62 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 680$, room temperature,

final $R = 0.070$ for 1330 reflexions. $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_3]$: $M_r = 700.4$, monoclinic, $P2_1$, $a = 11.719(3)$, $b = 13.038(4)$, $c = 10.342(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.2(1)^\circ$, $V = 1538(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.51 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 1.69 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 716$, room temperature, final $R = 0.056$ for 2041 reflexions. The compounds are isomorphous. The iron atom is chelated by three

* Adresse actuelle: Laboratoire MEDIMAT, 45 rue des Srs Pères, 75007 Paris, France.

bidentate ligands coordinating through the oxygen atom of the deprotonated oxime group and the nitrogen atom of the nitroso group in a facial configuration. Spontaneous separation of the enantiomers occurs during crystallization of the compounds. The absolute configuration has been determined. In both cases, the configuration of the complex is *A*.

Introduction. La préparation d'une série de sels du tris(nitroso-1 éthanal oximate)ferrate(II) a été décrite précédemment (Gouzerh, Jeannin, Rocchiccioli-Deltcheff & Valentini, 1979). Parmi les différents modes de coordination concevables pour le ligand nitroso-1 éthanal oximate [CH₃C(NO)NO⁻=L⁻], deux, seulement, ont été observés jusqu'à présent: la forme *anti-anti*, monodentée, liée à l'antimoine(V) par un atome d'oxygène (Kopf, Vetter & Klar, 1974), et la forme *syn-anti*, bidentée, liée au nickel(II) par l'atome d'oxygène du groupe oxime et l'atome d'azote du groupe nitroso (Gouzerh, Jeannin & Valentini, 1976). Une étude structurale a été entreprise afin de déterminer le type de coordination dans le complexe FeL₃⁻. Le premier composé étudié a été le sel de césium: le ligand y est lié au fer par un atome d'azote et un atome d'oxygène, comme dans le complexe de nickel, et le complexe possède la configuration faciale (Gouzerh, Jeannin, Rocchiccioli-Deltcheff & Valentini, 1979). Cet article décrit les structures des sels de tétraphénylphosphonium et de tétraphénylarsonium, désignés respectivement par P et As, qui présentent la particularité de donner lieu à une séparation des antipodes optiques lors de la cristallisation.

Partie expérimentale. Une préparation de P a déjà été décrite (Gouzerh, Jeannin, Rocchiccioli-Deltcheff & Valentini, 1979). Une méthode plus pratique consiste à partir de nitrate ferrique nonhydraté (5 mmol) et de chlorhydrate d'hydroxyacétamidoxime (15 mmol) (Armand, 1966), dissous dans 50 ml d'eau. Au bout de 24 h, l'addition de chlorure de tétraphénylphosphonium ou de tétraphénylarsonium (5 mmol) entraîne la précipitation du sel voulu. Dans les deux cas, les cristaux, en forme de prismes allongés, ont été obtenus par recristallisation dans le méthanol.

Cristaux 0,2 × 0,2 × 0,1 mm (P), 0,6 × 0,6 × 0,3 mm (As); diffractomètre automatique trois cercles construit au laboratoire (P) et diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-3 (As); paramètres de maille déterminés à partir des réglages sur les diffractomètres pour 9 (P) et 12 (As) réflexions; balayage $\theta-2\theta$ jusqu'à 22° (P) et 25° (As), fond continu mesuré en position fixe à chaque extrémité du balayage pendant 10 s (P) et pendant la moitié du temps de balayage (As); P: 1947 réflexions indépendantes (*hkl*, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$; *h* 0-11, *k* 0-13, *l* 0-10), 1330 avec $I > 3\sigma(I)$ conservées dans l'affine-

ment; $\sigma(I) = [I + (ST/BT)(I_1 + I_2)]^{1/2}$ où *I*, *I*₁, *I*₂, ST et BT désignent respectivement l'intensité mesurée lors du balayage, les intensités du fond continu à chaque extrémité du balayage, le temps de balayage et le temps de comptage du fond continu; As: 2872 réflexions indépendantes (*hkl*, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$; *h* 0-13, *k* 0-14, *l* 0-11), 2041 avec $I > 2\sigma(I)$ conservées dans l'affinement; $\sigma(I) = \{I + I_1 + I_2 + [0,05(I - I_1 - I_2)]^2\}^{1/2}$; pas de variation significative des intensités des 2 réflexions témoins mesurées toutes les 50 réflexions; intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, pas de correction d'absorption; l'étude préliminaire des clichés de précession, de Laue et de Weissenberg conduit aux groupes spatiaux possibles *P*2₁ et *P*2₁/*m*, *P*2₁ confirmé par l'analyse structurale; structure de P résolue à l'aide de séries de Patterson et de Fourier; facteurs de température anisotropes pour tous les atomes de l'anion complexe et pour P, isotropes pour les atomes de carbone des cycles phényles; atomes d'oxygène localisés sur série de Fourier 'différence' (méthyles) ou calculés (phényles), introduits dans l'affinement en positions fixes avec des facteurs de température isotropes égaux à ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés; structure de As résolue à l'aide du programme MULTAN (Germain, Main & Woolfson, 1971) et de séries de Fourier; facteurs de température anisotropes pour tous les atomes autres que H; atomes d'hydrogène localisés sur série de Fourier 'différence', introduits dans l'affinement en positions fixes avec des facteurs de température isotropes égaux à ceux des atomes de carbone auxquels ils sont liés; l'anion et le cation ont été affinés successivement; affinement par moindres carrés (versions locales de ORFLS, Busing, Martin & Levy, 1962); $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimisé; $w = [2F/\sigma(I)]^2$ (P), w calculé selon la formule de Cruickshank (1965) (As); facteurs de diffusion atomiques tirés des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) et corrigés de la diffusion anormale pour Fe, P et As; les solutions correspondant aux deux énantiomères (*x y z* et *x \bar{y} z*) ont été successivement affinées; dans les deux cas, le meilleur accord a été obtenu avec la première image: *R* = 0,070, *R*_w = 0,057, *S* = 1,091 pour 276 variables, max. Δ/σ = 0,1 (P); *R* = 0,056, *R*_w = 0,054, *S* = 0,97 pour 179 variables, max. Δ/σ = 0,1 (As); pour la seconde image: *R* = 0,070, *R*_w = 0,058, *S* = 1,100 pour 276 variables (P); *R* = 0,059, *R*_w = 0,061, *S* = 0,996 pour 226 variables (As); dans le cas de P, où la différence est faible, la première solution a été confirmée par la sélection de 203 réflexions ayant *F*_o > 30 et un rapport $[F(hkl) - F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})]/0,5[F(hkl) + F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})]$ supérieur à 0,05 (Bijvoet, Peerdeman & van Bommel, 1951); les distances, les angles et les plans moyens ont été calculés à l'aide de ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964) modifié par Ibers et collaborateurs; tous les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IRIS 80 (CII) de l'Université.

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents

Les écarts types entre parenthèses affectent le dernier chiffre significatif.

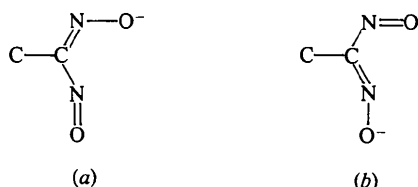
$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	Tris(nitroso-1 éthanal oximato)ferrate(II) de tétraphénylphosphonium $E = P$				Tris(nitroso-1 éthanal oximato)ferrate(II) de tétraphénylarsonium $E = As$			
	x	y	z	$B_{eq}/B_{iso}(\text{Å}^2)$	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Fe	0,0806 (2)	0	0,7770 (3)	3,32 (7)	0,0820 (1)	0	0,7819 (2)	3,12 (4)
O(11)	0,112 (1)	-0,144 (1)	0,744 (2)	5,2 (5)	0,1106 (8)	-0,1416 (7)	0,7466 (9)	5,0 (3)
N(11)	0,219 (2)	-0,174 (1)	0,807 (2)	5,3 (6)	0,215 (1)	-0,1748 (8)	0,807 (1)	5,0 (3)
C(11)	0,284 (2)	-0,106 (1)	0,872 (2)	4,1 (6)	0,284 (1)	-0,108 (1)	0,875 (1)	5,3 (4)
N(21)	0,235 (1)	-0,006 (2)	0,871 (1)	4,3 (5)	0,2362 (8)	-0,0097 (8)	0,8771 (9)	4,0 (3)
O(21)	0,301 (1)	0,062 (1)	0,933 (1)	5,7 (5)	0,3020 (7)	0,0582 (9)	0,9379 (9)	6,3 (3)
C(21)	0,402 (2)	-0,135 (2)	0,942 (3)	8,1 (10)	0,405 (2)	-0,133 (1)	0,949 (2)	8,7 (7)
O(12)	-0,0692 (9)	-0,014 (1)	0,653 (1)	4,9 (4)	-0,0668 (6)	-0,0114 (7)	0,6612 (8)	4,8 (2)
N(12)	-0,079 (1)	0,037 (1)	0,541 (2)	5,1 (6)	-0,0784 (8)	0,040 (1)	0,549 (1)	5,6 (3)
C(12)	0,018 (1)	0,082 (1)	0,525 (2)	3,6 (6)	0,0181 (9)	0,0803 (9)	0,530 (1)	4,0 (4)
N(22)	0,111 (1)	0,066 (1)	0,629 (1)	4,1 (5)	0,1157 (7)	0,0643 (9)	0,6345 (8)	3,8 (3)
O(22)	0,207 (1)	0,109 (1)	0,619 (1)	5,8 (5)	0,2091 (7)	0,1042 (8)	0,6192 (9)	5,6 (3)
C(22)	0,025 (2)	0,143 (2)	0,407 (3)	8,3 (10)	0,024 (1)	0,138 (1)	0,407 (2)	7,3 (6)
O(13)	0,005 (1)	-0,050 (1)	0,917 (1)	5,2 (5)	0,0110 (8)	-0,0462 (7)	0,9209 (8)	4,7 (3)
N(13)	-0,020 (1)	0,027 (1)	0,996 (2)	4,9 (6)	-0,0160 (9)	0,0255 (7)	1,000 (1)	4,4 (4)
C(13)	0,006 (2)	0,122 (2)	0,967 (2)	4,8 (7)	0,009 (1)	0,120 (1)	0,968 (1)	3,7 (4)
N(23)	0,057 (1)	0,130 (1)	0,856 (2)	3,6 (5)	0,0588 (8)	0,1280 (7)	0,8565 (9)	3,3 (3)
O(23)	0,082 (1)	0,217 (1)	0,819 (2)	5,7 (5)	0,0848 (8)	0,2156 (6)	0,8254 (9)	5,4 (3)
C(23)	-0,017 (2)	0,213 (2)	1,038 (2)	5,0 (7)	-0,015 (1)	0,212 (1)	1,040 (1)	5,4 (5)
E	0,4669 (4)	0,0510 (4)	0,4010 (5)	3,4 (1)	0,46754 (9)	0,0492 (1)	0,4054 (1)	2,88 (3)
C(14)	0,541 (1)	0,075 (1)	0,573 (2)	2,0 (3)	0,5460 (8)	0,0771 (7)	0,587 (1)	3,0 (3)
C(24)	0,662 (1)	0,087 (1)	0,603 (2)	3,9 (4)	0,665 (1)	0,090 (1)	0,613 (1)	4,7 (4)
C(34)	0,722 (1)	0,117 (2)	0,734 (2)	4,5 (4)	0,723 (1)	0,120 (1)	0,744 (1)	5,1 (4)
C(44)	0,658 (2)	0,131 (2)	0,828 (2)	4,9 (4)	0,658 (1)	0,133 (1)	0,840 (1)	4,7 (4)
C(54)	0,536 (1)	0,116 (2)	0,800 (2)	4,9 (4)	0,538 (1)	0,116 (1)	0,811 (1)	5,4 (4)
C(64)	0,479 (2)	0,088 (1)	0,670 (2)	4,0 (4)	0,4816 (9)	0,087 (1)	0,681 (1)	4,1 (4)
C(15)	0,401 (1)	0,166 (1)	0,324 (2)	3,5 (3)	0,3960 (9)	0,1732 (8)	0,324 (1)	3,1 (3)
C(25)	0,391 (1)	0,183 (1)	0,189 (2)	4,3 (4)	0,388 (1)	0,189 (1)	0,192 (1)	4,4 (4)
C(35)	0,324 (2)	0,265 (2)	0,124 (2)	4,9 (4)	0,322 (1)	0,273 (1)	0,130 (1)	5,3 (5)
C(45)	0,274 (2)	0,330 (2)	0,202 (2)	5,2 (4)	0,272 (1)	0,339 (1)	0,205 (2)	5,0 (5)
C(55)	0,287 (2)	0,317 (2)	0,334 (2)	5,2 (4)	0,282 (1)	0,321 (1)	0,334 (2)	5,7 (5)
C(65)	0,349 (2)	0,236 (1)	0,405 (2)	4,3 (4)	0,343 (1)	0,235 (1)	0,399 (2)	5,3 (5)
C(16)	0,571 (1)	0,004 (2)	0,315 (1)	3,3 (3)	0,5800 (9)	-0,002 (1)	0,311 (1)	3,9 (3)
C(26)	0,588 (2)	-0,100 (1)	0,305 (2)	4,5 (4)	0,597 (1)	-0,104 (1)	0,304 (1)	4,4 (4)
C(36)	0,676 (2)	-0,143 (2)	0,249 (2)	5,3 (5)	0,682 (1)	-0,143 (1)	0,246 (1)	5,4 (4)
C(46)	0,745 (2)	-0,077 (2)	0,205 (2)	4,3 (4)	0,755 (1)	-0,076 (1)	0,197 (1)	5,2 (4)
C(56)	0,733 (1)	0,027 (1)	0,204 (2)	4,3 (4)	0,740 (1)	0,027 (1)	0,205 (1)	5,1 (5)
C(66)	0,644 (1)	0,069 (1)	0,266 (2)	3,9 (4)	0,650 (1)	0,065 (1)	0,261 (1)	4,6 (4)
C(17)	0,350 (1)	-0,040 (1)	0,395 (2)	3,6 (4)	0,3396 (9)	-0,0472 (9)	0,396 (1)	3,5 (3)
C(27)	0,250 (1)	-0,034 (1)	0,288 (2)	4,4 (4)	0,249 (1)	-0,042 (1)	0,287 (1)	4,6 (4)
C(37)	0,161 (2)	-0,103 (2)	0,283 (2)	6,0 (5)	0,153 (1)	-0,106 (1)	0,282 (2)	5,8 (5)
C(47)	0,158 (2)	-0,170 (2)	0,384 (2)	5,9 (5)	0,149 (1)	-0,171 (1)	0,385 (2)	5,6 (5)
C(57)	0,254 (2)	-0,173 (2)	0,489 (2)	4,0 (4)	0,241 (1)	-0,174 (1)	0,491 (1)	5,8 (5)
C(67)	0,347 (1)	-0,109 (1)	0,494 (2)	3,3 (3)	0,339 (1)	-0,1172 (9)	0,502 (1)	4,1 (4)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

	$E = P$			$E = As$		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Fe—O(1n)	1,944 (13)	1,927 (11)	1,963 (17)	1,927 (9)	1,904 (7)	1,915 (10)
Fe—N(2n)	1,840 (12)	1,845 (16)	1,922 (16)	1,855 (9)	1,860 (10)	1,884 (9)
N(1n)—O(1n)	1,32 (2)	1,32 (2)	1,35 (2)	1,32 (1)	1,32 (1)	1,32 (1)
N(2n)—O(2n)	1,25 (2)	1,27 (2)	1,24 (2)	1,25 (1)	1,25 (1)	1,24 (2)
C(1n)—N(1n)	1,25 (2)	1,32 (2)	1,31 (3)	1,28 (2)	1,30 (2)	1,33 (2)
C(1n)—N(2n)	1,42 (3)	1,35 (2)	1,40 (3)	1,41 (2)	1,40 (1)	1,41 (2)
C(1n)—C(2n)	1,45 (3)	1,47 (3)	1,45 (3)	1,48 (2)	1,50 (2)	1,47 (2)
O(1n)—Fe—N(2n)	81,2 (7)	79,3 (6)	81,6 (7)	81,0 (4)	80,3 (4)	81,0 (4)
Fe—O(1n)—N(1n)	113 (1)	115 (1)	112 (1)	114,1 (8)	115,6 (7)	115,5 (7)
Fe—N(2n)—C(1n)	113 (1)	117 (1)	113 (1)	113,5 (8)	114,2 (7)	113,5 (8)
Fe—N(2n)—O(2n)	131 (1)	127 (1)	127 (1)	129,4 (8)	130,2 (6)	129,9 (8)
O(1n)—N(1n)—C(1n)	117 (2)	115 (1)	118 (2)	116 (1)	114,6 (8)	115 (1)
N(1n)—C(1n)—C(2n)	119 (2)	123 (1)	125 (2)	123 (1)	123 (1)	124 (1)
N(1n)—C(1n)—N(2n)	116 (2)	113 (2)	115 (2)	115 (1)	114 (1)	115 (1)
C(2n)—C(1n)—N(2n)	125 (2)	124 (2)	120 (2)	122 (1)	123 (1)	121 (1)
C(1n)—N(2n)—O(2n)	116 (1)	115 (2)	119 (2)	117 (1)	115,1 (9)	117 (1)
		$E = P$	$E = As$		$E = P$	$E = As$
E—C(14)		1,82 (2)	1,93 (1)		110,6 (8)	109,3 (4)
E—C(15)		1,79 (2)	1,92 (1)		108,8 (7)	109,1 (4)
E—C(16)		1,76 (2)	1,93 (1)		109,6 (8)	111,4 (5)
E—C(17)		1,80 (2)	1,94 (1)		110,2 (9)	110,5 (5)
				C(14)—E—C(15)	106,6 (7)	105,5 (4)
				C(14)—E—C(16)	111,0 (9)	111,1 (5)
				C(14)—E—C(17)		
				C(15)—E—C(16)		
				C(15)—E—C(17)		
				C(16)—E—C(17)		

Discussion. Les résultats sont présentés dans les Tableaux 1 et 2 et dans les Figs. 1 et 2.* Les deux composés sont isomorphes. L'anion possède approximativement la symétrie C₃ déjà trouvée dans le sel de césium (Gouzerh, Jeannin, Rocchiccioli-Deltcheff & Valentini, 1979). Les trois ligands sont liés au fer de façon dissymétrique, par un atome d'azote et un atome d'oxygène. Le plan des trois atomes d'azote est à peu près parallèle à celui des trois atomes d'oxygène, l'angle dièdre entre ces deux plans étant égal à 1,6 (1,1)° dans P et 0,9 (1,3)° dans As. Les ligands sont plans à mieux que 0,03 Å ce qui permet une certaine délocalisation électronique. Cependant, des deux représentations limites possibles (a) et (b), la contribution de la première



est la plus importante, comme le montre l'examen des distances N—O et C—N (Tableau 2). Fe s'écarte assez nettement [de 0,188 (2) Å dans P et de 0,182 (1) Å dans As] du plan moyen du ligand 2: O(12)N(12)-C(12)N(22)O(22)C(22). Les trois ligands s'assemblent en hélice dont l'angle de pale est environ de 54° (angle moyen entre les plans des ligands et le plan des atomes d'azote ou celui des atomes d'oxygène). La géométrie faciale a été trouvée pour tous les complexes triscétoximato étudiés jusqu'à présent (Candeloro, Grdenić, Taylor, Thompson, Viswamitra & Crowfoot-Hodgkin, 1969; Raston & White, 1976; Raston, White & Golding, 1977; Abragham, Bremard, Mouchel, Nowogrocki & Sueur, 1982). C'est aussi celle des complexes tris(nitroso-1 éthanal oximato) du manganèse, du fer et du cobalt (Gouzerh, Jeannin, Rocchiccioli-Deltcheff & Valentini, 1979). Bien que la raison de la prédominance de cette géométrie n'ait pas été clairement établie (Epps, Wiener, Stewart & Marzilli, 1977), elle pourrait s'expliquer par un meilleur équilibre du don π en retour vers les groupes nitroso. En effet, la disposition méridionale impliquerait qu'une même orbitale *d* du fer se partage entre les atomes d'azote de deux groupes nitroso en *trans*. Les distances Fe—O et Fe—N correspondent à celles trouvées pour la feroverdine (Candeloro *et al.*, 1969) et d'autres complexes triscétoximato à bas spin du fer(II) (Raston & White, 1976; Raston *et al.*, 1977).

* Les listes de facteurs de structure, des composantes anisotropes des facteurs de température, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des distances aux plans moyens des ligands et des cycles phényles ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39190: 28 pp.). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

La symétrie des cations tétraphénylphosphonium et tétraphénylarsonium n'est pas rigoureusement tétraédrique. Dans les deux cas, un des angles C—E—C diffère significativement de 109,5°: 106,6 (7)° pour P, 105,5 (4)° pour As. Les distances P—C et As—C vont de 1,76 (2) à 1,82 (2) Å et de 1,92 (1) à 1,94 (1) Å respectivement.

Par opposition au cristal du sel de césium qui contient les deux énantiomères (Gouzerh, Jeannin, Rocchiccioli-Deltcheff & Valentini, 1979), les deux sels isomorphes décrits dans cet article cristallisent dans le groupe chiral *P*2₁ et les cristaux ne contiennent qu'un seul énantiomère; pour les deux cristaux étudiés l'anion possède la configuration *A*. De tels cas de dédoublement spontané par cristallisation sont rares, quoique connus depuis longtemps (Collet, Brienne & Jacques, 1972, 1977, 1980). Un exemple récent de séparation des antipodes lors de la cristallisation est le tris(diméthyl-5,5 cyclohexanetrione-1,2,3 oximato-2)-cobalt(III) (Abragham *et al.*, 1982). L'influence du cation sur le dédoublement spontané de sels de FeL₃⁻, quoiqu'évidente n'est pas aisée à cerner. Dans

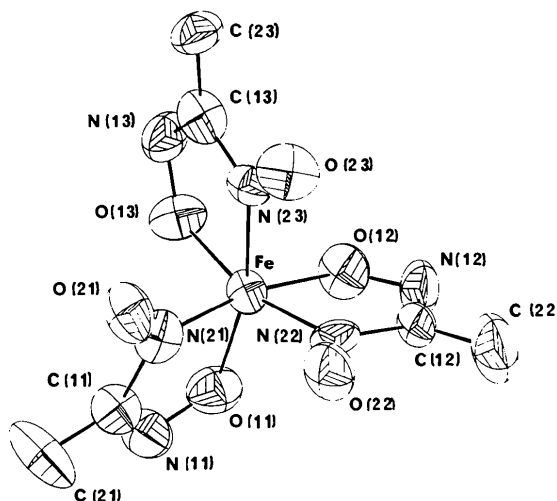


Fig. 1. Représentation ORTEP (Johnson, 1965) de l'anion FeL₃⁻.

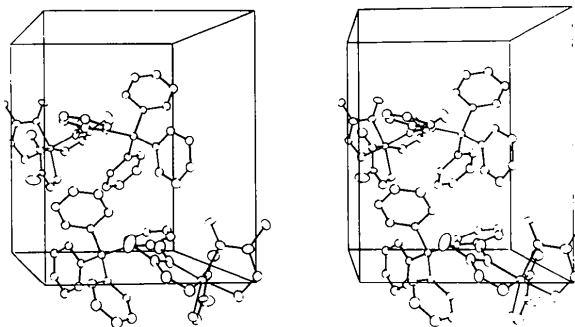


Fig. 2. Vue stéréoscopique de l'assemblage moléculaire.

la série des complexes tris(nitroso-1 ethanal oximato), outre $[P(C_6H_5)_4][FeL_3]$ et $[As(C_6H_5)_4][FeL_3]$, $[N(n-C_4H_9)_4][MnL_3]$ cristallise sous forme de conglomerat d'énantiomères (groupe spatial $P2_1$); par contre $[N(n-C_4H_9)_4][CoL_3]$ cristallise sous forme de racémate (groupe spatial $C2/c$; Gouzerh, Jeannin, Miler-Srenger & Valentini, 1979).

Références

- ABRAGHAM, F., BREMARD, C., MOUCHEL, B., NOWOGROCKI, G. & SUEUR, S. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3225–3228.
- ARMAND, J. (1966). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **262**, 592–595.
- BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. & VAN BOMMEL, A. J. (1951). *Nature(London)*, **168**, 271–272.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CANDELORO, S., GRDENIĆ, D., TAYLOR, N., THOMPSON, B., VISWAMITRA, M. & CROWFOOT-HODGKIN, D. (1969). *Nature(London)*, **224**, 589–591.
- COLLET, A., BRIENNE, M. J. & JACQUES, J. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 127–142.
- COLLET, A., BRIENNE, M. J. & JACQUES, J. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 494–498.
- COLLET, A., BRIENNE, M. J. & JACQUES, J. (1980). *Chem. Rev.* **80**, 215–230.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, édité par J. S. ROLLETT, pp. 113–114. Oxford: Pergamon Press.
- EPPS, L. A., WIENER, K., STEWART, R. C. & MARZILLI, L. G. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 2663–2664.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOUZERH, P., JEANNIN, Y., MILER-SRENGER, E. & VALENTINI, F. (1979). 5th Eur. Crystallogr. Meet. Copenhagen.
- GOUZERH, P., JEANNIN, Y., ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C. & VALENTINI, F. (1979). *J. Coord. Chem.* **9**, 221–233.
- GOUZERH, P., JEANNIN, Y. & VALENTINI, F. (1976). *Trans. Met. Chem.* **1**, 135–139.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOPF, J., VETTER, G. & KLAR, G. (1974). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 285–298.
- RASTON, C. L. & WHITE, A. H. (1976). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1915–1919.
- RASTON, C. L., WHITE, A. H. & GOLDING, R. M. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 329–338.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 801–804

Structure of Disodium 1,4-Piperazinedicarbodithioate Hexahydrate, $2Na^+ \cdot C_6H_8N_2S_4^{2-} \cdot 6H_2O$

BY JEAN-PIERRE LEGROS,* DANIELLE TROY AND JEAN GALY

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, associé à l'Université Paul Sabatier, 205, route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

(Received 2 November 1983; accepted 18 January 1984)

Abstract. $M_r = 390.5$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.009$ (2), $b = 12.185$ (2), $c = 11.494$ (4) Å, $\beta = 92.47$ (2)°, $V = 840.8$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.52$ (2), $D_x = 1.54$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.57$ mm⁻¹, $F(000) = 404$, $T = 293$ K, $R = 0.021$, $R_w = 0.036$ for 1917 unique reflections and 128 variable parameters. Sodium coordinates five water molecules and one sulphur atom forming a distorted octahedron. Such coordination polyhedra share edges to build parallel files running along a and linked together by the 1,4-piperazinedicarbodithioate anions into layers parallel to the ac plane. The 1,4-piperazinedicarbodithioate anion exhibits the chair conformation and is made up of two almost planar C_2NCS_2 moieties related by a centre

of symmetry. The S–C–S bite angle is 119.6 (1)°. The C–S distances are not equivalent: 1.740 (1) and 1.713 (1) Å; the shorter corresponds to the S...Na interaction and one S...H–O hydrogen bond while the longer corresponds to four S...H–O hydrogen bonds.

Introduction. Potentially bisbidentate ligands are suitable for synthesizing monodimensional transition-metal complexes liable to display unusual magnetic behaviour. The dithiooxalate anion $O_2C_2S_2^{2-}$ has already given such complexes and, among them, the first ordered magnetic bimetallic chains (Gleizes & Verdager, 1981). Changing the geometry of the ligand would modify the coupling between magnetic centres and hopefully lead to a modulation of the magnetic

properties. Bisbidentate ligands with two $-C \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ S \end{matrix}$ bite

* To whom all correspondence should be addressed.