

## Hexachloroplatinate(IV) de Propanediammonium-1,3

PAR P. TOFFOLI, H. VÉNUMIÈRE, P. KHODADAD ET N. RODIER

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France*

ET R. JULIEN

*Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Université de Picardie, UER de Pharmacie, 3 place Louis Dewailly, 80037 Amiens, France*

(Reçu le 22 avril 1985, accepté le 23 juillet 1985)

**Abstract.**  $[\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2][\text{PtCl}_6]$ ,  $M_r = 483.95$ , orthorhombic,  $Pna2_1$ ,  $a = 17.303$  (3),  $b = 9.984$  (3),  $c = 7.009$  (2) Å,  $V = 1211$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 2.65$  (2),  $D_x = 2.654$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 13.0$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 896$ ,  $T = 294$  (1) K,  $R = 0.030$  for 1305 observed independent reflections. The crystal contains  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  and  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}$  ions.  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  adopts an almost regular octahedron. The structure can be regarded as constituted of layers which zigzag along the planes  $y = \pm \frac{1}{4}$ . N—H...Cl hydrogen bonds take part in the cohesion of the structure.

**Introduction.** La détermination de la structure de l'hexachloroplatinate(IV) de propanediammonium-1,3 s'inscrit dans le cadre de l'étude des composés formés par les dérivés du platine ou du tellure(IV) avec les polyamines aliphatiques. La préparation a été réalisée à la température ambiante en ajoutant progressivement  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$  à une solution chlorhydrique de  $\text{PtCl}_4$ . Les deux réactifs ont été utilisés en proportions stoechiométriques. On obtient un précipité jaune orangé qui donne naissance, au bout de quelques jours, à des plaquettes rectangulaires, de taille suffisante pour réaliser une étude structurale. Les résultats de l'analyse élémentaire sont en bon accord avec la formule indiquée ci-dessus.

**Partie expérimentale.** Cristal parallélépipédique:  $0,275 \times 0,260 \times 0,035$  mm. Mesure de  $D_m$  sur monocristal, poussée d'Archimède. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Paramètres de la maille déterminés lors de la mesure des intensités avec 25 réflexions telles que  $4,71 \leq \theta \leq 13,15^\circ$ . Corrections d'absorption empiriques selon Walker & Stuart (1983), valeurs extrêmes de la correction d'absorption 0,805 et 1,203.  $0,037 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,703$  Å<sup>-1</sup>.  $0 \leq h \leq 24$ ;  $0 \leq k \leq 14$ ;  $0 \leq l \leq 9$ . Réflexions de contrôle des intensités  $\overline{721}$ ,  $\overline{214}$  et  $451$ ,  $\sigma(I)/I$  moyen:  $2,4 \times 10^{-3}$ . 1893 réflexions indépendantes mesurées, 588 réflexions inobservées

$[I < 3\sigma(I)]$ . Méthodes directes, programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). Affinement sur  $F$ , programme à matrice entière. H liés à C: coordonnées calculées, H liés à N: positions non déterminées avec certitude. Paramètres affinés:  $x, y, z$  et  $\beta_{ij}$  de Pt, C et N.  $R = 0,030$ ,  $wR = 0,033$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ ,  $S = 3,3$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,09$ .  $|\Delta\rho|_{\max} = 1,0$  (2) e Å<sup>-3</sup>. Coefficient d'extinction secondaire isotrope:  $g = 3,06$  (1)  $\times 10^{-8}$ . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), corrigées des  $f'$  et  $f''$ . Programmes de calcul du système SDP de Enraf-Nonius (1979).

Les extinctions systématiques sont celles des deux groupes spatiaux  $Pna2_1$  ( $n^\circ$  33) et  $Pnam$  (symbole standard  $Pnma$ ) ( $n^\circ$  62). La répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité est proche de celle théoriquement prévue pour une structure centrosymétrique. La résolution et l'affinement de la structure ont donc été réalisés en admettant pour groupe spatial le groupe  $Pnam$ . Dans cette hypothèse, la plupart des atomes (autres que les atomes d'hydrogène) sont situés dans les plans  $z = \pm \frac{1}{4}$  [positions 4(c)]. Seuls deux atomes de chlore occupent des positions du type 8(d). Les valeurs trouvées pour les distances C—C et pour l'une des distances C—N s'avèrent très différentes des longueurs admises pour les liaisons homologues. Ce fait a conduit à placer C(1) et C(2) sur les positions générales du groupe ( $z \neq \frac{1}{4}$ ), et à attribuer à chacun d'eux des taux d'occupation de 50%, le plan de symétrie  $z = \frac{1}{4}$  n'ayant alors, pour ces deux atomes, qu'une existence statistique.

Parallèlement, l'étude réalisée dans le groupe  $Pna2_1$  a montré que C(1) et C(2) sont présents seulement sur quatre positions. Sur les quatre autres positions prévues pour chacun d'eux par la symétrie  $Pnam$ , les valeurs de la densité électronique sont négligeables. C'est la raison pour laquelle le groupe spatial  $Pna2_1$  a été finalement retenu.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1,\* les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2. Les numéros attribués aux atomes sont indiqués sur la Fig. 1.

La structure est formée d'anions  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  et de cations  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}$ . Les six atomes de chlore liés à l'atome de platine forment un octaèdre presque régulier. Les distances Pt—Cl sont comprises entre 2,296 (4) et 2,349 (3) Å. Leur valeur moyenne [2,321 (3) Å] est très voisine de celles des mêmes distances dans l'hexachloroplatinate(IV) de diméthyl-2,5 diazonia-2,5 hex-

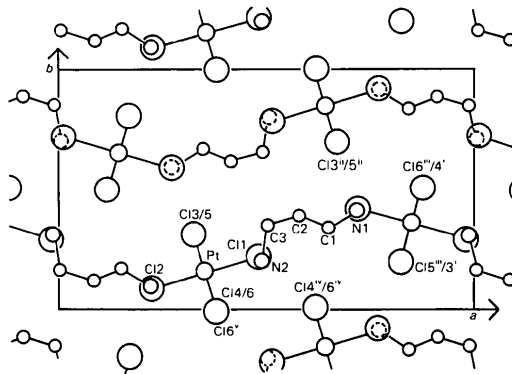


Fig. 1. Projection de la structure sur la face (001) et numérotation atomique. Cln/m indique que l'atome Cl(n) est superposé à l'atome Cl(m).

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées relatives des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42389: 12 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha).$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Pt	0,35395 (2)	0,15084 (4)	$\frac{1}{4}$	1,681 (5)
Cl(1)	0,4832 (2)	0,2172 (4)	0,250 (2)	3,09 (6)
Cl(2)	0,2253 (2)	0,0867 (3)	0,250 (2)	3,14 (6)
Cl(3)	0,3260 (2)	0,3059 (3)	0,4898 (5)	2,04 (5)
Cl(4)	0,3805 (2)	-0,0069 (3)	0,4899 (5)	2,57 (6)
Cl(5)	0,3278 (3)	0,3068 (5)	0,0179 (6)	3,25 (8)
Cl(6)	0,3805 (2)	-0,0038 (5)	0,0165 (6)	3,19 (8)
N(1)	0,7242 (5)	0,412 (1)	0,749 (5)	2,9 (2)
N(2)	0,4927 (6)	0,196 (1)	0,730 (2)	2,3 (2)
C(1)	0,652 (1)	0,337 (1)	0,713 (2)	3,2 (4)
C(2)	0,5831 (9)	0,385 (1)	0,830 (2)	2,8 (3)
C(3)	0,5064 (6)	0,344 (1)	0,732 (2)	2,8 (3)

\* Coordonnée arbitraire fixant l'origine.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles valentiels (°) et écarts-type

Pt—Cl(1)	2,332 (3)	Pt—Cl(6)	2,296 (4)
Pt—Cl(2)	2,316 (3)	N(1)—C(1)	1,47 (2)
Pt—Cl(3)	2,336 (3)	N(2)—C(3)	1,49 (2)
Pt—Cl(4)	2,349 (3)	C(1)—C(2)	1,53 (2)
Pt—Cl(5)	2,297 (4)	C(2)—C(3)	1,55 (2)
N(1)···Cl(3 <sup>i</sup> )	3,34 (2)	N(2)···Cl(1)	3,37 (2)
N(1)···Cl(3 <sup>ii</sup> )	3,39 (2)	N(2)···Cl(4)	3,27 (1)
N(1)···Cl(4 <sup>i</sup> )	3,39 (2)	N(2)···Cl(4 <sup>ii</sup> )	3,42 (1)
N(1)···Cl(5 <sup>ii</sup> )	3,36 (2)	N(2)···Cl(6 <sup>ii</sup> )	3,28 (1)
N(1)···Cl(5 <sup>iii</sup> )	3,40 (2)	N(2)···Cl(6 <sup>i</sup> )	3,43 (1)
N(1)···Cl(6 <sup>iii</sup> )	3,42 (2)		
Cl(1)—Pt—Cl(2)	179,6 (2)	Cl(3)—Pt—Cl(4)	88,3 (1)
Cl(1)—Pt—Cl(3)	90,6 (3)	Cl(3)—Pt—Cl(5)	91,1 (1)
Cl(1)—Pt—Cl(4)	90,1 (3)	Cl(3)—Pt—Cl(6)	179,2 (1)
Cl(1)—Pt—Cl(5)	89,8 (3)	Cl(4)—Pt—Cl(5)	179,4 (1)
Cl(1)—Pt—Cl(6)	89,9 (3)	Cl(4)—Pt—Cl(6)	91,2 (1)
Cl(2)—Pt—Cl(3)	89,1 (2)	Cl(5)—Pt—Cl(6)	89,4 (2)
Cl(2)—Pt—Cl(4)	90,1 (2)	N(1)—C(1)—C(2)	114 (1)
Cl(2)—Pt—Cl(5)	89,9 (2)	C(2)—C(3)—N(2)	114 (1)
Cl(2)—Pt—Cl(6)	90,4 (2)	C(1)—C(2)—C(3)	111 (1)

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

ane [2,311 (2) Å] (Bisi-Castellani, Manotti Lanfredi, Tiripicchio, Maresca & Natile, 1984), dans l'hexachloroplatinate de méthyl-9 guaninium dihydraté [2,318 (2) Å] (Terzis & Mentzafos, 1983) ou dans  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  [2,314 (1) Å] (Ohba & Saito, 1984). Les angles Cl—Pt—Cl, formés par deux atomes de chlore adjacents, vont de 88,3 (1) à 91,2 (1)°.

Dans l'ion propanediammonium-1,3, les distances C—N admettent pour longueur moyenne 1,48 (2) Å, très proche de la valeur indiquée par Pauling (1960) pour ce type de liaison (1,47 Å). La longueur moyenne des distances C—C entre deux atomes voisins est de 1,54 (2) Å. Dans le chlorure de propanediammonium-1,3, Brisson & Brisse (1982) ont trouvé 1,484 (4) Å pour les liaisons C—N et 1,515 (4) Å pour les liaisons C—C.

La Fig. 1 représente la projection des atomes sur la face (001). Elle montre que la structure peut être considérée comme formée de couches non planes d'anions et de cations dont les positions moyennes sont les plans  $y = \pm \frac{1}{4}$ . Chaque anion  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  a pour voisins immédiats six cations  $[\text{H}_3\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_3]^{2+}$  et chaque cation est entouré par six anions.

La cohésion de la structure est due principalement aux attractions électrostatiques existant entre les ions. Elle fait aussi intervenir des liaisons hydrogène N—H···Cl qui s'établissent entre les ions d'une même couche ou entre les ions appartenant à deux couches voisines. Les distances N···Cl relatives aux interactions retenues sont indiquées dans le Tableau 2. Elles sont comprises entre 3,27 (1) et 3,43 (1) Å. Des liaisons N—H···Cl de longueurs comparables sont citées par Olovsson & Jönsson (1976).

## Références

- BISI-CASTELLANI, C., MANOTTI LANFREDI, A.-M., TIRIPICCHIO, A., MARESCA, L. & NATILE, G. (1984). *Inorg. Chim. Acta*, **90**, 155–159.  
 BRISSON, J. & BRISSE, F. (1982). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **12**, 39–43.

- Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B (p. 99) et 2.3.1 (p. 149), Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN* 11/82. *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- OHBA, S. & SAITO, Y. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1639–1641.
- OLOVSSON, I. & JÖNSSON, P. G. (1976). *The Hydrogen Bond*, Tome II, *Structure and Spectroscopy*, édité par P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY, pp. 449–452. New York: North-Holland.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>e</sup> édition, p. 229. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- TERZIS, A. & MENTZAFOS, D. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 1140–1143.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 1591–1592

## Structure of Potassium 1,1-Dicyanoethylene-2,2-dithiolate Monohydrate

BY HANS-ULRICH HUMMEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen–Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen, Federal Republic of Germany*

(Received 10 December 1984; accepted 8 July 1985)

**Abstract.**  $K_2[C_4N_2S_2] \cdot H_2O$ ,  $M_r = 236.4$ , orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 7.215$  (4),  $b = 13.162$  (5),  $c = 9.449$  (4) Å,  $V = 897.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 1.73$  (1),  $D_x = 1.75$  (1) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Ag } K\alpha) = 0.5587$  Å,  $\mu = 0.667$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 464$ ,  $T = 298$  K, final  $R = 0.036$  for 587 observed independent reflections. K has a monocapped trigonal-antiprismatic coordination: three S, three N and one O atom. The S and N atoms are involved in the coordination of three different K atoms. One O is coordinated with two K atoms. The 1,1-dicyanoethylene-2,2-dithiolate ligand (dedt) has approximate  $C_{2v}$  symmetry with central C–C 1.405 Å. The water molecule is involved in O–H···S hydrogen bonds with O···S 3.395 and 3.508 Å.

**Introduction.** The geometry of a molecule as observed in the solid state is a compromise between inter- and intramolecular forces. In the compounds of the series  $M_2(S_2C_4N_2) \cdot nH_2O$  ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) the metal–ligand interactions are expected to be small. Structure determinations of these compounds offer the possibility of comparing bond distortions in the dedt ligand with respect to different packing arrangements. A K salt of dedt was first synthesized by Söderbäck (1963). The polydentate ligand was thought to be a planar delocalized system. This has been confirmed by the structure analysis of the anion  $[Cu_8(\text{dedt})_6]^{4-}$  by McCandlish, Bissell, Coucouvanis, Fackler & Knox (1968).

**Experimental.** Stoichiometric amounts of  $KCH(CN)_2$  and  $CS_2$  in ethanol; evaporation and cooling at about 285 K. Crystal  $0.08 \times 0.08 \times 0.34$  mm.  $D_m$  determined pycnometrically. Precession photographs. Orthorhombic, Laue class  $mmm$ , systematic extinctions  $0kl$ ,  $k + l = 2n + 1$ ,  $hk0$ ,  $h = 2n + 1$ , space group  $Pnma$ . PW 1100 diffractometer,  $\omega$  scan, scan width  $(1.00 + 0.20 \tan \theta)^\circ$ . Cell dimensions based on 25 high indexed diffractometer-measured intensities. 2068 symmetry-dependent reflections ( $-8 \leq h \leq 8$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-11 \leq l \leq 11$ ;  $3^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$ ) averaged to give 861 symmetry-independent reflections,  $R_{\text{int}} = 0.028$ . Three standard reflections, no significant deviations from their initial intensities. Corrections for Lorentz, polarization and absorption effects; transmission factors between 0.952 and 0.940 (Sheldrick, 1976). Structure solved by direct methods (*MULTAN*, Germain, Main & Woolfson, 1971). 587 observed reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ] in full-matrix least-squares refinement ( $\sin \theta_{\text{max}}/\lambda$  0.537 Å<sup>-1</sup>); 56 parameters; H atoms as parts of rigid  $H_2O$  molecules with H···H 1.560 (5) and O···H 0.960 (5) Å, and common isotropic temperature factor;  $\sum w |F_o| - |F_c|^2$  minimized;  $w = 0.1[\sigma^2(F_o) + 7 \times 10^{-4} F_o^2]^{-1}$ ; *SHELX76* system (Sheldrick, 1976);  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.011$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{min}} = 0.000$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{ave}} = 0.0002$ ;  $\Delta\rho = -0.28$  to  $0.24$  e Å<sup>-3</sup>; correction for isotropic extinction,  $F^* = F(1 + 1.2 \times 10^{-8} F^2/\sin \theta)$ . Final refinement converged to  $R = 0.036$ ,  $wR = 0.037$ . Scattering factors,  $f'$  and  $f''$  from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).