

C6, C11, C14 by -0.378 (3) and 0.278 (3) Å respectively. The Cremer & Pople (1975) ring-pucker parameters Q , θ and φ have values of 0.45 Å, 67.3° and 85.6° , close to the standard half-chair values of $\theta = 51^\circ$, $\varphi = 90^\circ$.

The fused-ring system of the molecule is non-planar, with the two halves inclined at an angle of 30.3 (3)° along the twofold axis. The phenyl ring that is attached at atom N1 is inclined at 112.1 (3)° to each half.

The anisotropic thermal parameters obtained from the least-squares refinement were examined by the Hirshfeld (1976) test, which measures the differences in vibrational amplitude between bonded atoms. If the anisotropic parameters do genuinely represent vibrational ellipsoids, these differences should be small since bond-stretching vibrations have a much smaller amplitude than others. $\Delta\sigma\beta$ was defined as the root-mean-square of the differences in the mean-square vibrational amplitudes of bonded atoms along the directions of their bonds. $\Delta\sigma\beta$ was 0.00488 Å, indicating that the U_{ij} values were of good quality. Application of TLS rigid-body analysis (Schomaker & Trueblood, 1968) gave values of 0.160 and 0.00487 Å² for R_u and ΔU , defined respectively as $\sum |U_{ij}^o| - |U_{ij}^c| / \sum |U_{ij}^o|$ and $\langle (U_{ij}^o - U_{ij}^c)^2 \rangle^{1/2}$. These measures of agreement between observed and calculated thermal parameters indicate that the rigid-body approximation is fairly well obeyed. Fig. 1 shows the observed and calculated

models, drawn with ORTEP (Johnson, 1976). The main librational motion of the molecule, of 10.2 (°)², is along an axis that is roughly parallel to the planes of the fused rings, and perpendicular to the crystallographic twofold axis. The libration about this axis, of 3.9 (°)², is much less.

We are grateful to the Cancer Research Campaign for support.

References

- COREY, E. J. & CHAYKOVSKY, M. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 867–868.
 CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Enraf–Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.
 HIRSHFELD, F. L. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 239–244.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
 WALKER, N. L. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A34**, 158–166.

SHORT-FORMAT PAPERS

Contributions intended for publication under this heading should follow the format given in the Checklist for Authors [*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 1–4].

Acta Cryst. (1987). **C43**, 782–784

Structure Cristalline du Dihydrogénométhylènediphosphonate d'Ammonium et de Thallium

PAR N. HMIMID, J. P. BESSE ET R. CHEVALIER

Laboratoire de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux (UA 444),
 Université de Clermont-II, BP 45, 63170 Aubière, France

(Reçu le 19 juillet 1986, accepté le 12 novembre 1986)

Abstract. $2(\text{NH}_4)^+ \cdot \text{H}_2(\text{CH}_2\text{O}_6\text{P}_2)^{2-}$, $M_r = 210$, triclinic, $C\bar{1}$, $a = 13.197$ (17), $b = 7.910$ (7), $c = 8.097$ (3) Å, $\alpha = 94.00$ (6), $\beta = 113.64$ (8), $\gamma = 90.47$ (8)°, $V = 771$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.81$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha, \lambda = 0.71069 \text{ Å}) = 5.43$ cm⁻¹, $F(000) = 440$, room temperature, $R = 0.036$ for 2081 independent reflections. $2\text{Tl}^+ \cdot \text{H}_2(\text{CH}_2\text{O}_6\text{P}_2)^{2-}$, $M_r = 582.7$, triclinic, $C\bar{1}$,

$a = 12.786$ (4), $b = 7.936$ (3), $c = 8.385$ (2) Å, $\alpha = 95.55$ (3), $\beta = 113.69$ (2), $\gamma = 90.28$ (4)°, $V = 774$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 4.99$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha, \lambda = 0.71069 \text{ Å}) = 423.7$ cm⁻¹, $F(000) = 1000$, room temperature, $R = 0.086$ for 2629 independent reflections. The crystal structure can be regarded as being built up of infinite chains of MDP linked together by M^+ ions.

0108-2701/87/040782-03\$01.50

© 1987 International Union of Crystallography

Partie expérimentale. Les cristaux de ces composés sont obtenus par évaporation d'une solution aqueuse. Nous avons conservé le groupe non conventionnel $C\bar{1}$ de façon à pouvoir établir une comparaison avec la structure du méthylène diphosphonate de thallium $C2/c$ dont les paramètres sont comparables (Hmimid, Besse & Chevalier, 1985).

L'enregistrement des intensités a été effectué sur diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 avec radiation $Mo\ K\alpha$ et monochromateur, balayage $\theta/2\theta$ ($\theta < 35^\circ$). Les paramètres de maille sont affinés à partir d'un jeu de 25 réflexions ($5 \leq \theta \leq 35^\circ$) et un contrôle d'intensité [3 réflexions standards; variation d'intensité = 0,02 (NH_4), 0,03 (Ti)] est effectué toutes les cent réflexions

Tableau 1. *Détails expérimentaux*

Source du composé	NH ₄ dérivé		Ti dérivé	
	PO(OH) ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ + NH ₄ OH	PO(OH) ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ + Ti ₂ CO ₃		
Dimensions du cristal (mm)	0,18 × 0,05 × 0,15	0,37 × 0,01 × 0,30		
Correction d'absorption	—	$A_{\min} = 0,009$ $A_{\max} = 0,073$		
Réflexions observées	2081	2629		
$R(F)$	0,036	0,068		
wR	0,042	0,082		
w	1	1		
Paramètres affinés	147	99		

Tableau 2. *Dihydrogénodiphosphonate d'ammonium: coordonnées atomiques fractionnaires, écarts types et facteur d'agitation thermique équivalent (Å²)*

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
P(1)	0,43517 (5)	0,20932 (7)	0,27875 (8)	0,9
P(2)	0,72527 (4)	0,52352 (7)	0,26992 (8)	0,8
O(1)	0,64845 (15)	0,65840 (25)	0,15530 (27)	1,4
O(2)	0,37120 (16)	0,34626 (24)	0,16361 (27)	1,7
O(3)	0,46689 (16)	0,06880 (24)	0,17740 (28)	1,8
O(4)	0,75531 (15)	0,37753 (22)	0,14959 (27)	1,4
O(5)	0,68249 (16)	0,48040 (26)	0,40974 (27)	1,8
O(6)	0,53946 (16)	0,29026 (27)	0,44133 (27)	1,8
N(1)	0,44277 (20)	0,71941 (32)	0,18269 (37)	1,6
N(2)	0,19318 (24)	0,54814 (35)	0,21417 (40)	2,1
C	0,35741 (19)	0,12958 (31)	0,39659 (33)	1,0

Tableau 3. *Dihydrogénodiphosphonate de thallium: coordonnées atomiques fractionnaires, écarts types et facteur d'agitation thermique équivalent (Å²)*

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
Tl(1)	0,07527 (8)	0,29911 (12)	0,29844 (13)	1,8
Tl(2)	0,32812 (8)	0,47844 (12)	0,28914 (13)	1,9
P(1)	0,07281 (46)	0,81768 (70)	0,24076 (68)	1,0
P(2)	0,29602 (43)	0,98130 (68)	0,24954 (66)	0,8
O(1)	0,3429 (14)	0,0028 (21)	0,1092 (20)	1,8
O(2)	0,2911 (15)	0,1411 (22)	0,3550 (23)	1,8
O(3)	0,3687 (13)	0,8506 (22)	0,3635 (20)	1,5
O(4)	0,1358 (14)	0,6702 (21)	0,3423 (20)	1,6
O(5)	0,0597 (15)	0,9656 (22)	0,3587 (24)	1,9
O(6)	0,4561 (13)	0,2558 (22)	0,0934 (21)	1,9
C	0,1545 (16)	0,8860 (26)	0,1238 (23)	1,1

Tableau 4. *Dihydrogénodiphosphonate d'ammonium: distances et angles caractéristiques*

P(1)—O(3)	1,496 (2)	O(3)—P(1)—O(2)	114,4 (1)
P(1)—O(2)	1,510 (2)	O(3)—P(1)—O(6)	110,8 (1)
P(1)—O(6)	1,565 (2)	O(2)—P(1)—O(6)	109,8 (1)
P(1)—C	1,794 (3)	O(3)—P(1)—C	111,4 (1)
O(3)—O(2)	2,528 (3)	O(2)—P(1)—C	108,8 (1)
O(3)—O(6)	2,522 (3)	O(6)—P(1)—C	100,6 (1)
O(2)—O(6)	2,516 (2)	O(4)—P(2)—O(5)	116,2 (1)
P(2)—O(4)	1,499 (2)	O(4)—P(2), O(1)	110,6 (1)
P(2)—O(5)	1,510 (3)	O(5)—P(2)—O(1)	107,2 (1)
P(2)—O(1)	1,558 (2)	O(4)—P(2)—C	110,8 (1)
P(2)—C	1,794 (2)	O(5)—P(2)—C	105,0 (1)
O(4)—O(5)	2,556 (3)	O(1)—P(2)—C	106,4 (1)
O(4)—O(1)	2,514 (3)		
O(5)—O(1)	2,470 (3)		

C—H(10)	0,867 (42)
C—H(9)	0,938 (34)

N(1)—H(4)	0,713 (55)	N(2)—H(8)	0,673 (59)
N(1)—H(2)	0,817 (42)	N(2)—H(6)	0,761 (61)
N(1)—H(1)	0,929 (36)	N(2)—H(7)	1,041 (60)
N(1)—H(3)	0,965 (51)	N(2)—H(5)	1,081 (53)

Liaisons hydrogène

$A-H \cdots B$	$A-H$	$H \cdots B$	$A-B$	$\angle A-H \cdots B$
O(6)—H(11)···O(5)	0,760 (46)	1,755 (46)	2,507 (3)	169,7 (3,9)
O(1)—H(12)···O(2)	0,801 (61)	1,723 (56)	2,487 (3)	159,0 (4,7)
N(1)—H(2)···O(3)	0,817 (42)	1,970 (42)	2,785 (3)	173,9 (4,2)
N(1)—H(1)···O(4)	0,929 (36)	1,913 (37)	2,821 (3)	165,2 (4,9)
N(1)—H(3)···O(1)	0,965 (51)	1,923 (52)	2,853 (3)	161, (3,8)
N(1)—H(4)···O(6)	0,713 (55)	2,346 (53)	2,965 (3)	146, (4,2)
N(2)—H(5)···O(4)	1,081 (53)	1,713 (52)	2,787 (3)	172,1 (4,4)
N(2)—H(8)···O(5)	0,673 (59)	2,192 (59)	2,848 (3)	165,2 (6,6)
N(2)—H(7)···O(3)	1,041 (60)	1,884 (67)	2,887 (3)	160,7 (4,8)
N(2)—H(6)···O(2)	0,761 (61)	2,428 (63)	2,996 (3)	132,7 (4,7)

Tableau 5. *Dihydrogénodiphosphonate de thallium: distances et angles caractéristiques*

Tl(1)—O(2)	2,706 (16)	Tl(2)—O(5)	2,703 (17)
Tl(1)—O(5)	2,762 (18)	Tl(2)—O'(5)	2,782 (20)
Tl(1)—O'(2)	2,917 (19)	Tl(2)—O(2)	2,859 (19)
Tl(1)—O(3)	2,926 (20)	Tl(2)—O(3)	2,958 (17)
Tl(1)—O(4)	2,991 (17)	Tl(2)—O(4)	3,057 (19)
Tl(1)—O(6)	3,131 (18)	Tl(2)—O(6)	3,181 (20)
Tl(1)—O(1)	3,272 (16)	Tl(2)—O(1)	3,192 (14)

O(2)—Tl(1)—O(5)	86,1 (5)	O(5)—Tl(2)—O'(5)	74,0 (8)
O(2)—Tl(1)—O'(2)	73,2 (7)	O(5)—Tl(2)—O(2)	84,3 (5)
O(5)—Tl(1)—O'(2)	70,4 (6)	O'(5)—Tl(2)—O(2)	98,3 (5)

P(1)—O(5)	1,515 (20)	O(5)—P(1)—O(6)	111,1 (1,0)
P(1)—O(6)	1,545 (14)	O(5)—P(1)—O(4)	113,1 (1,0)
P(1)—O(4)	1,547 (17)	O(6)—P(1)—O(4)	111,5 (0,9)
P(1)—C	1,808 (25)	O(5)—P(1)—C	109,9 (1,1)
O(5)—O(6)	2,524 (22)	O(6)—P(1)—C	103,6 (0,9)
O(5)—O(4)	2,555 (25)	O(4)—P(1)—C	107,1 (1,0)
O(6)—O(4)	2,555 (21)	O(2)—P(2)—O(3)	112,4 (0,9)
P(2)—O(2)	1,491 (19)	O(2)—P(2)—O(1)	115,2 (1,1)
P(2)—O(3)	1,529 (17)	O(3)—P(2)—O(1)	106,4 (1,0)
P(2)—O(1)	1,542 (21)	O(2)—P(2)—C	110,8 (1,0)
P(2)—C	1,804 (18)	O(3)—P(2)—C	108,1 (0,9)
O(2)—O(3)	2,511 (25)	O(1)—P(2)—C	103,3 (0,9)
O(2)—O(1)	2,561 (29)		
O(3)—O(1)	2,460 (26)		

C—H(1)	0,935 (25)	H(1)—C—H(2)	116,0 (2,6)
C—H(2)	0,840 (29)	P(1)—C—P(2)	118,2 (1,0)

Liaisons hydrogène O—H···O

O—H···O	O—H	H···O	O—O	O—H···O
O(6)—H(3)···O(1)	0,768 (30)	1,775 (26)	2,513 (26)	160,6 (2,5)
O(3)—H(4)···O(4)	0,860 (28)	1,653 (27)	2,511 (27)	175,2 (2,2)

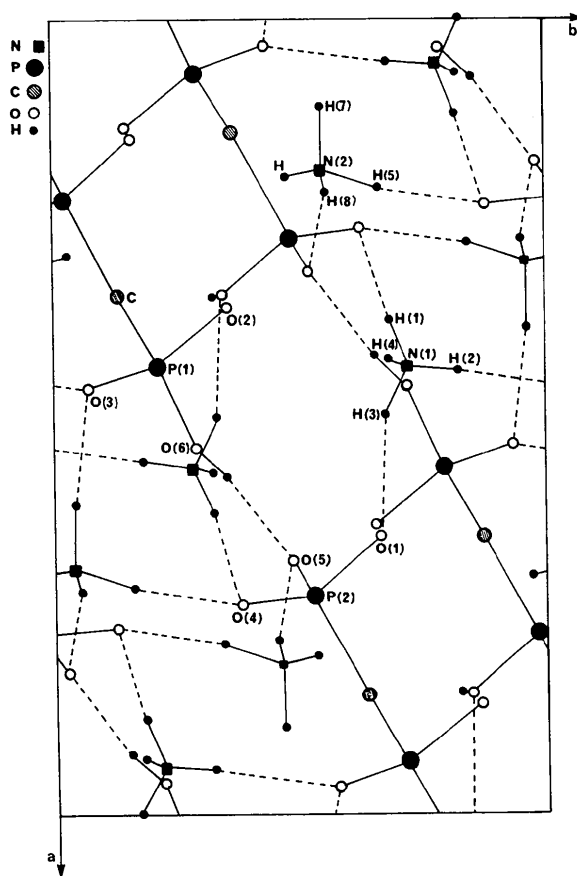


Fig. 1. Projection de la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{P}_2\text{O}_6$ dans le plan xyO .

mesurées. Une correction d'absorption a été effectuée sur le composé au thallium à l'aide du programme *AGNOST* (Ahmed, 1974). Pas de correction d'extinction secondaire.

Acta Cryst. (1987). C43, 784–786

trans-Carbonylchlorobis(triphenylphosphine)rhodium(I), a New Polymorph

BY A. L. RHEINGOLD* AND S. J. GEIB

Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA

(Received 13 October 1986; accepted 17 November 1986)

Abstract. $[\text{RhCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$, $M_r = 690.91$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.968$ (3), $b = 24.505$ (7), $c = 12.191$ (4) Å, $\beta = 113.27$ (2)°, $V = 3285$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.40$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, μ

$= 7.1$ cm⁻¹, $F(000) = 1408$, $T = 293$ K, $R_F = 3.70\%$ for 3997 observed reflections and 308 parameters. The structure is similar to one previously reported as a noncentrosymmetric triclinic polymorph with 'implausible' bond lengths. The Rh^I coordination environment is square planar; the maximum deviation

* To whom correspondence should be addressed.

La structure est résolue par *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les atomes d'hydrogène sont localisés sur des 'sections différences' et affinés avec un facteur d'agitation thermique isotrope. Dans le cas du composé au thallium le facteur d'agitation thermique des atomes d'hydrogène a été fixé à 1,5 Å²; les positions de ces atomes n'ont pu être affinées. Les facteurs de diffusion sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Des détails additionnels sont donnés dans le Tableau 1.

Les paramètres atomiques sont donnés dans les Tableaux 2 et 3, les distances et angles caractéristiques dans les Tableaux 4 et 5.*

Littérature associée. La structure du composé à l'ammonium (Fig. 1) est constituée de chaînes infinies $(\text{HPO}_3-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H})^{2-}$ reliées entre elles par les ions NH_4^+ dans un système de liaisons hydrogènes tridimensionnel. Celle du composé au thallium est tout à fait analogue.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermique anisotropes, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des angles interatomiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43482: 34 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.

Références

- AHMED, F. U. (1974). *Crystallographic Computing Techniques*, p. 271. Copenhagen: Munksgaard.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–379.
 HMIMID, N., BESSE, J. P. & CHEVALIER, R. (1985). *Mater. Chem. Phys.* 12, 491–496.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)