

the six- and five-membered rings within the saccharinate ions (1) and (2) are 0.4 and 0.6° respectively. The atoms belonging to the saccharinate ion (2) have significantly larger thermal parameters than those belonging to the saccharinate ion (1). This is probably due to the different coordinating function of the two crystallographically independent saccharinate ions.

This work was supported by the Foundations for Scientific Research of SR Croatia, Zagreb, and SR Macedonia, Skopje.

References

- CALESTANI, G., ANDRETTI, G. D., MONTENERO, A. & BETTINELLI, M. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 177–179.
- CHUPRUNOV, B. V., GROMILOV, S. A., STOLYAROVA, N. B., TARKHOVA, T. N. & BELOV, N. V. (1982). *Kristallografiya*, **27**(6), 1108–1111.
- COTTON, F. A., FALVELLO, L. R., LLUSAR, R., LIBBY, E., MURILLO, C. A. & SCHWOTZER, W. (1986). *Inorg. Chem.* **25**, 3423–3428.
- COTTON, F. A., LEWIS, G. E., MURILLO, C. A., SCHWOTZER, W. & VALLE, G. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 4038–4041.
- DOMENICANO, A., SPAGNA, R. & VACIAGO, A. (1969). *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **47**, 331–336.
- HAIDER, S. Z., MALIK, K. M. A., AHMED, K. J., HESS, H., RIFFEL, H. & HURSTHOUSE, M. B. (1983). *Inorg. Chim. Acta*, **72**, 21–27.
- HAIDER, S. Z., MALIK, K. M. A., DAS, S. & HURSTHOUSE, M. B. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1147–1150.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 99–101, 149–150. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOVANOVSKI, G. & KAMENAR, B. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 247–255.
- JOVANOVSKI, G., KAMENAR, B., FERGUSON, G. & KAITNER, B. (1986). 5th Italian – Yugoslav Crystallographic Conference, Padova, Italy. Book of Abstracts, C12.
- KAMENAR, B. & JOVANOVSKI, G. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 257–261.
- KAMENAR, B., JOVANOVSKI, G. & GRDENIĆ, D. (1982). *Cryst. Struct. Commun.* **11**, 263–268.
- KOOI, H. O. VAN DER, DEN BRINKER, W. H. & DE KOK, A. J. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 869–871.
- MALIK, K. M. A., HAIDER, S. Z., HOSSAIN, M. A. & HURSTHOUSE, M. B. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1696–1698.
- OHBA, S., NOSÉ, Y. & SAITO, Y. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1385–1388.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 66–68

Structure du Chlorure de *trans*-Dichlorobis(propanediamine-1,3)platine(IV) Tétrahydrate

PAR JEAN-MARC DELAFONTAINE, PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 5, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 9 juillet 1987; accepté le 25 septembre 1987)

Abstract. $[\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 557.2$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 9.284$ (1), $b = 13.448$ (2), $c = 7.466$ (2) Å, $\beta = 107.25$ (1)°, $V = 890.2$ (6) Å³, $Z = 2$, $D_x = 2.08$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 8.57$ mm⁻¹, $F(000) = 540$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.026$ for 1593 independent reflections. The Pt atom exhibits a slightly distorted octahedral coordination showing no unusual bond lengths or angles. It is linked to two chlorine atoms and to two 1,3-propanediamine molecules. The six-membered Pt-diamine ring has a chair-like conformation and the $[\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^{2+}$ cation adopts approximate C_{2h} symmetry. Anions, water molecules and cations are linked together by O–H...Cl, N–H...Cl and N–H...O hydrogen bonds.

Introduction. Le chlorure de *trans*-dichlorobis(propanediamine-1,3)platine(IV) tétrahydrate a été préparé à la température ambiante par action de l'eau oxygénée sur une solution de chlorure de bis(propanediamine-1,3)platine(II) additionnée d'acide chlorhydrique. Des cristaux ont été obtenus par évaporation de la

solution aqueuse. Compte tenu de la méthode de préparation, la détermination de la structure a été entreprise dans le but de préciser l'environnement de l'atome de platine. Elle a eu aussi pour perspective de vérifier les résultats de l'analyse élémentaire et, en particulier, de la teneur en eau. Cette étude fait suite à celles de l'hexachloroplatinate(IV) de propanediammonium-1,3 (Toffoli, Venumière, Khodadad, Rodier & Julien, 1985), du chlorure hexachloroplatinate(IV) de bis(pentanediammonium-1,5) (Delafontaine, Toffoli, Khodadad, Rodier & Julien, 1987) et du *trans*-diammine-*trans*-dichlorodihydroxoplatine(IV) di(peroxyde d'hydrogène) (Khodadad & Rodier, 1987).

Partie expérimentale. Cristal en forme de plaquette hexagonale: 0,180 × 0,125 × 0,085 mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal, avec 25 réflexions telles que $7,64 \leq \theta \leq 18,45^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $0,039 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,661$ Å⁻¹; $-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 17$ et $0 \leq l \leq 9$. Balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $s(^\circ) = 0,65 + 0,35 \text{ tg}\theta$.

Réflexions de contrôle: $\bar{1}3\bar{2}$, $\bar{5}\bar{1}0$ et 400. $\sigma(I)/I_{\text{moyen}}$ (contrôle): 0,0042. 2143 réflexions indépendantes mesurées. 550 réflexions inobservées [$I \leq 2\sigma(I)$]. Corrections d'absorption empiriques (Walker & Stuart, 1983); valeurs maximale et minimale du coefficient de correction: 1,166 et 0,857. Méthode de l'atome lourd. H de la molécule de propanediamine: coordonnées calculées. H des molécules d'eau: série de Fourier des ΔF . Affinement sur F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et de f'' . Programme d'affinement à matrice entière. Paramètres affinés: x , y , z et β_{ij} de Pt, Cl, O, N et C. $R = 0,026$, $wR = 0,032$, $w = 1$ pour toutes les réflexions, $S = 1,33$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,01$, $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 0,9$ (2) e \AA^{-3} , g (coefficient d'extinction secondaire) = $4,4$ (3) $\times 10^{-7}$. Programmes de calcul: système SDP (Frenz, 1982), BP7C (Ito & Sugawara, 1983). Fig. 1 et 2: programme ORTEPII (Johnson, 1976). Ordinateur DEC PDP11/44.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2.*

La structure est constituée de cations $[\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^{2+}$, d'anions Cl^- et de molécules d'eau. La Fig. 1 représente une vue en perspective du cation et indique les numéros attribués aux atomes qu'il contient.

L'atome de platine autour duquel s'édifie le cation est centre de symétrie. Son polyèdre de coordination est un octaèdre constitué de deux atomes de chlore et de quatre atomes d'azote appartenant à deux molécules de propanediamine-1,3. La longueur de la liaison Pt-Cl(1) [2,304 (1) \AA] est comparable à celles des liaisons Pt-Cl rencontrées dans le tétrachloro(diméthyl)-2,2 propanediamine-1,3)platine(IV) [de 2,304 (1) à 2,318 (1) \AA] (van der Veer, Hinrichs & Reedijk, 1986) ou dans l'hexachloroplatinate(IV) de propanediammonium-1,3 [de 2,296 (4) à 2,349 (3) \AA] (Toffoli *et al.*, 1985). Les liaisons Pt-N(1) et Pt-N(5) sont pratiquement identiques [2,071(4) et 2,067(4) \AA] et font entre elles un angle de 94,1(2)°. Le quadrilatère plan formé par les atomes d'azote est donc assimilable à un rectangle. Les distances Pt-N présentes dans $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4](\text{HSO}_4)_4$ (Tanaka, Tsujikawa, Toriumi & Ito, 1982) sont du même ordre que les précédentes; elles ont pour longueurs 2,056 (6) et 2,061 (6) \AA . Les angles Cl(1)-Pt-N(1) et Cl(1)-Pt-N(5) mesurent respectivement 90,0 (1) et 90,2 (1)°. La droite Cl(1)-Pt-Cl(1') [(i): $1-x$, $1-y$, $1-z$] est

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des paramètres des atomes d'hydrogène et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44389; 14 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.

donc, aux incertitudes près, perpendiculaire au plan $P(\text{I})$ des atomes d'azote.

Le cycle PtN(1)C(2)C(3)C(4)N(5), formé par l'atome de platine et l'une des molécules d'amine, présente la conformation chaise. Pt et C(3) sont situés de part et d'autre du plan moyen $P(\text{II})$ défini par N(1), C(2), C(4) et N(5), le premier à 0,573 (1), le second à 0,753 (5) \AA . L'angle dièdre $P(\text{I})P(\text{II})$ est égal à 23,9 (2)° alors que, dans le chlorure de bis(propanediamine-1,3)platine(II) (Viossat, Toffoli, Khodadad &

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

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}ab \cos \gamma + \beta_{13}ac \cos \beta + \beta_{23}bc \cos \alpha).$$

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Pt	1/2	1/2	1/2	1,573 (4)
Cl(1)	0,4715 (1)	0,4044 (1)	0,7433 (2)	2,63 (2)
Cl(2)	0,3818 (2)	0,1586 (1)	0,4717 (2)	3,33 (3)
N(1)	0,2693 (5)	0,5239 (3)	0,4077 (6)	2,23 (8)
N(5)	0,5428 (4)	0,6235 (3)	0,6725 (6)	2,37 (8)
C(2)	0,1950 (5)	0,5775 (4)	0,5322 (8)	2,8 (1)
C(3)	0,2729 (6)	0,6743 (4)	0,6010 (8)	2,9 (1)
C(4)	0,4232 (6)	0,6611 (4)	0,7510 (7)	3,0 (1)
O(w1)	0,1244 (4)	0,3330 (3)	0,3832 (6)	3,58 (9)
O(w2)	0,2114 (5)	0,4289 (3)	0,0014 (6)	4,0 (1)

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA), angles des liaisons ($^\circ$) et écarts-type

Pt-Cl(1)	2,304 (1)	N(5)-C(4)	1,490 (8)
Pt-N(1)	2,071 (4)	N(5)-O(w2')	2,887 (5)*
Pt-N(5)	2,067 (4)	N(5)-Cl(2')	3,269 (5)*
N(1)-C(2)	1,497 (8)	O(w1)-Cl(2)	3,273 (4)*
N(1)-O(w1)	2,879 (6)*	O(w1)-Cl(2 ⁱⁱⁱ)	3,229 (4)*
N(1)-Cl(2 ⁱⁱ)	3,303 (4)*	O(w2)-Cl(2 ⁱⁱ)	3,230 (5)*
C(2)-C(3)	1,504 (7)	O(w2)-Cl(2 ⁱⁱⁱ)	3,224 (5)*
C(3)-C(4)	1,519 (6)		
Cl(1)-Pt-N(1)	90,0 (1)	C(3)-C(4)-N(5)	112,3 (4)
Cl(1)-Pt-N(5)	90,2 (1)	N(5)-H(5)...Cl(2')	158*
N(1)-Pt-N(5)	94,1 (2)	N(5)-H'(5)...O(w2')	174*
N(1)-C(2)-C(3)	111,4 (5)	O(w1)-H(w1)...Cl(2)	158*
N(1)-H(1)...Cl(2 ⁱⁱ)	161*	O(w1)-H'(w1)...Cl(2 ⁱⁱⁱ)	156*
N(1)-H'(1)...O(w1)	168*	O(w2)-H(w2)...Cl(2 ⁱⁱ)	156*
C(2)-C(3)-C(4)	113,2 (4)	O(w2)-H'(w2)...Cl(2 ⁱⁱⁱ)	152*

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

* Liaison hydrogène.

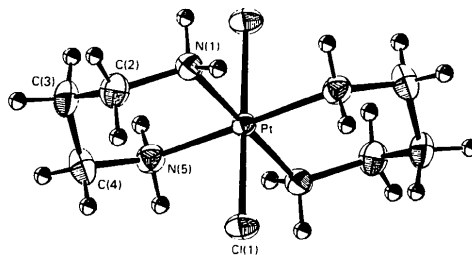


Fig. 1. Vue en perspective du cation $[\text{PtCl}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^{2+}$ et numérotation de ses atomes.

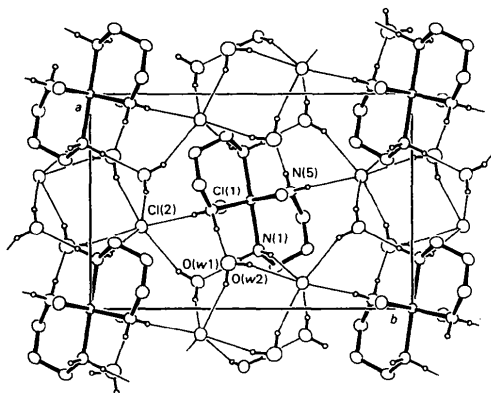


Fig. 2. Dessin de la structure vue selon [001]. Les traits les plus fins représentent les liaisons hydrogène.

Rodier, 1987), ses homologues mesurent, l'un 30,8 (3), l'autre 38,4 (3)°. En première approximation, le plan PtCl(1)C(3) [plan *P*(III)] est plan de symétrie pour le cycle et, par suite, pour le cation. En effet, N(1)N(5) et C(2)C(4) sont sensiblement perpendiculaires à *P*(III) car les angles que font les plans *P*(I), *P*(II) et C(2)C(3)C(4) avec *P*(III) valent respectivement 89,9(1), 89,9(1) et 89,4(2)°. En outre, les distances à *P*(III) des atomes qui se correspondent à travers ce plan diffèrent de moins de 0,2 Å. Il en résulte que le cation n'est pas très éloigné de la symétrie *C*_{2h}. Les liaisons C–N et C–C ont des longueurs voisines de celles de leurs homologues respectives dans le chlorure de propanediammonium-1,3 (Brisson & Brisse, 1981) ou dans le chlorure de bis(propanediamine-1,3)platine(II) déjà cité.

Chacun des anions Cl⁻ a pour voisins immédiats quatre molécules d'eau et deux cations auxquels il est uni par des liaisons hydrogène O–H...Cl et N–H...Cl. Chaque molécule d'eau participe à la réalisation de deux liaisons O–H...Cl et d'une liaison N–H...O. Les longueurs et les angles des liaisons hydrogène sont rapportées dans le Tableau 2; les liaisons hydrogène sont représentées dans le dessin de la structure vue selon [001] (Fig. 2).

Références

- BRISSON, J. & BRISSE, F. (1981). *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **12**, 39–43.
- DELAFONTAINE, J.-M., TOFFOLI, P., KHODADAD, P., RODIER, N. & JULIEN, R. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1048–1050.
- FRENZ, B. A. (1982). *Structure Determination Package*. College Station, Texas, Etats-Unis, et Enraf–Nonius, Delft, Pays-Bas.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *Best-Plane Program*, 3^e version (BP7C). Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, Etats-Unis.
- KHODADAD, P. & RODIER, N. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 2219–2220.
- TANAKA, M., TSUJIKAWA, I., TORIUMI, K. & ITO, T. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2793–2797.
- TOFFOLI, P., VÉNUMIÈRE, H., KHODADAD, P., RODIER, N. & JULIEN, R. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1589–1591.
- VEER, J. L. VAN DER, HINRICHS, W. & REEDIJK, J. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 534–535.
- VIOSAT, B., TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 855–857.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 159–166.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 68–73

Crown Ether Complexes of Alkaline-Earth Metal Ions. I. Structures of 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane (12-Crown-4) Complexed with Calcium, Strontium and Barium Thiocyanates

BY YUN YI WEI, BERNARD TINANT, JEAN-PAUL DECLERCQ AND MAURICE VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

AND JOHANNES DALE

Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, Oslo 3, Norway

(Received 7 April 1987; accepted 15 September 1987)

Abstract. (1): 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane–calcium thiocyanate dihydrate, C₈H₁₆O₄·Ca(SCN)₂·2H₂O, *M_r* = 368.49, orthorhombic, *Pbc*2₁, *a* = 7.505 (2), *b* = 16.580 (14), *c* = 40.262 (23) Å, *V* = 5010 (5) Å³, *Z*

= 12, *D_x* = 1.47 g cm⁻³, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å, μ = 6.30 cm⁻¹, *F*(000) = 2328, *T* = 291 K, *R* = 0.064 for 2539 observed reflections. (2): 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane–strontium thiocyanate dihydrate,