

Étude par Diffraction de Rayons X de Complexes d'Halogénures Alcalins et de Molécules Organiques.

IX. Structures de $\text{LiBr} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ et de $\text{LiCl} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^*$

PAR FRANÇOIS DURANT†, PAUL PIRET‡ ET MAURICE VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie, Université de Louvain, Schapenstraat 39, Louvain, Belgique

(Reçu le 22 mars 1967)

The crystal structures of $\text{LiBr} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ and $\text{LiCl} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ have been determined from single-crystal data by a three-dimensional X-ray analysis, refined by Fourier synthesis and least-squares method. The two compounds are isomorphous and crystallize in the monoclinic system, space group $C2/c$, $Z=4$.

$\text{LiBr} \cdot 2\text{en}$: $a=8.99$, $b=12.69$, $c=8.32 \text{ \AA}$, $\beta=93^\circ 49'$, $R=0.123$.

$\text{LiCl} \cdot 2\text{en}$: $a=8.88$, $b=12.64$, $c=8.10 \text{ \AA}$, $\beta=93^\circ 04'$, $R=0.151$.

Each lithium ion is tetrahedrally surrounded by four nitrogen atoms (NH_2) from three ethylenediamine molecules. One molecule has the gauche form with the carbon atoms symmetrically arranged from the N-Li-N plane; the others are centrosymmetric with the nitrogen atoms in *trans* positions. The structure consists of infinite molecular chains parallel to [001] and held together by means of N-H...X- bonds. There are no bonds Li^+-X^- . The only difference between the configurations of the two compounds results from the difference between the radii of the halide ions. Mean distances: Li-N 2.07, C-N 1.48, C-C 1.51 Å.

Nous avons décrit précédemment la structure de plusieurs composés d'addition entre molécules organiques et halogénures alcalins.§ Dans chaque cas, les molécules de coordinat sont liées à l'ion alcalin par l'intermédiaire de leurs atomes d'oxygène ou d'azote. Nous poursuivons cette étude par la description de complexes formés avec l'éthylènediamine (en). On verra l'intérêt que présente l'étude de la structure de ce ligand; en effet, en plus de la forme gauche qui lui est habituelle, l'éthylènediamine prend une conformation rare (molécule centrosymétrique) trouvée seulement dans deux dérivés du platine (Truter & Cox, 1956; Robson & Truter, 1965).

Préparation des cristaux

Les halogénures alcalins se dissolvent dans l'éthylènediamine. Ils s'associent avec le solvant et forment des composés d'addition dont la composition pondérale déterminée expérimentalement par Isbin & Kobe (1945) correspond aux formules stoechiométriques suivantes: $\text{LiCl} \cdot 2\text{en}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{en}$, $\text{LiI} \cdot 3\text{en}$, $\text{NaCl} \cdot \text{en}$, $\text{NaBr} \cdot \text{en}$, $\text{NaI} \cdot \text{en}$, $\text{KCl} \cdot \text{en}$, $\text{KBr} \cdot \text{en}$, $\text{KI} \cdot \text{en}$. Nous avons préparé les complexes $\text{LiBr} \cdot 2\text{en}$ et $\text{LiCl} \cdot 2\text{en}$ en dissolvant à

chaud du bromure ou du chlorure de lithium anhydre dans l'éthylènediamine. Les cristaux obtenus après refroidissement se présentent sous la forme d'aiguilles prismatiques incolores. Ils sont très hygroscopiques. Leur température de décomposition mesurée au microscope de Kofler est voisine de 88°C pour le composé bromé et de 68°C pour le complexe chloré. Pour les étudier, nous les avons introduits dans des tubes capillaires en verre de Lindemann que nous avons maintenus dans un courant continu d'air froid (environ 2°C).

Paramètres et groupe spatial

Les dimensions de la maille-unité ont été mesurées sur des diagrammes de rotation autour de [001] (axe d'allongement de cristal) et de Weissenberg $hk0$ en utilisant le rayonnement filtré (Ni) d'un tube à anticathode de Cu ($K\alpha=1,5418 \text{ \AA}$). Les clichés ont été étalonnés par le spectre d'un fil d'argent ($\alpha=4,0857 \text{ \AA}$). Nous avons calculé les angles β à partir des diagrammes de Weissenberg $hk4$ et $hk5$ en appliquant la méthode de la trace angulaire décrite par Buerger (1958). $\text{LiCl} \cdot 2\text{en}$ et $\text{LiBr} \cdot 2\text{en}$ sont isotopes. Ils appartiennent au système monoclinique et leurs paramètres valent:

$\text{LiBr} \cdot 2\text{en}$

$a = 8,99 \pm 0,03 \text{ \AA}$

$b = 12,69 \pm 0,03$

$c = 8,32 \pm 0,04$

$\beta = 93^\circ 49' \pm 20'$

$d(\text{calculée}) = 1,46$

$d(\text{mesurée}) = 1,41$

$\text{LiCl} \cdot 2\text{en}$

$a = 8,88 \pm 0,04 \text{ \AA}$

$b = 12,64 \pm 0,03$

$c = 8,10 \pm 0,04$

$\beta = 93^\circ 04' \pm 20'$

$d(\text{calculée}) = 1,19$

$d(\text{mesurée}) = 1,14$

* Résultats extraits de la thèse de Doctorat de F. Durant (Durant, 1965).

† Titulaire d'une bourse de spécialisation de l'IRSIA (Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture).

‡ Chercheur qualifié du FNRS (Fonds National Belge de la Recherche Scientifique).

§ Derniers composés étudiés: $\text{LiCl} \cdot 2\text{pyridine} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Durant, Piret & Van Meerssche, 1966) et $\text{LiCl} \cdot \text{pyridine}$ (Durant, Verbit & Van Meerssche, 1966).

Les densités mesurées par 'flottation' dans un mélange $\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_6$ correspondent à celles calculées pour une maille contenant 4 unités $\text{LiX}\cdot 2\text{en}$. Les réseaux réciproques dans leur ensemble ont été explorés au moyen de diagrammes de Weissenberg pris en équinclinaison au moyen d'une caméra munie du dispositif intégrateur de Wiebenga & Smits (1950). Nous avons enregistré les réflexions hkl pour l variant de 0 à 6 par la technique des films superposés (0 à 5 pour $\text{LiCl}\cdot 2\text{en}$). Les intensités des réflexions (849 pour $\text{LiBr}\cdot 2\text{en}$ et 702 pour $\text{LiCl}\cdot 2\text{en}$) ont été mesurées par comparaison visuelle à une échelle de référence. Elles ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation et portées à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson (1942). La section des cristaux irradiés étant suffisamment petite ($\pm 0,2$ mm de diamètre), nous n'avons appliqué aucune correction d'absorption. Les extinctions systématiques sont celles des groupes spatiaux Cc et $C2/c$. La projection de ces groupes suivant [001] correspond aux groupes plans cm , non centrosymétrique, et cmm , centrosymétrique. Nous avons pu faire la distinction entre ces deux groupes en appliquant à la projection (001) de $\text{LiBr}\cdot 2\text{en}$ la méthode statistique de Howells, Phillips & Rogers (1950). Les résultats obtenus concordent avec ceux établis dans le cas d'une structure centrosymétrique si l'on admet un léger déplacement de la courbe expérimentale résultant d'une perturbation due à l'atome lourd (*cf.* Sim, 1958). La symétrie de la maille cristalline, confirmée par la structure finale, est donc celle du groupe $C2/c$. La multiplicité étant de 8, les atomes d'halogène et de lithium doivent être en position spéciale.

Détermination des structures

$\text{LiBr}\cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Les coordonnées de tous les atomes (hydrogènes exceptés) ont été obtenues par la méthode de l'atome lourd, grâce à une synthèse de Patterson et à trois séries de Fourier tridimensionnelles. A ce stade nous avons amélioré les coefficients de température du brome ($1,92 \text{ \AA}^2$), du carbone ($2,47 \text{ \AA}^2$) et de l'azote ($2,47 \text{ \AA}^2$) en recherchant la valeur minimum de l'indice de désaccord ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) pour différentes valeurs de ceux-ci ($R = 0,145$). Ensuite les coordonnées atomiques, les facteurs de température et les coefficients d'échelle ont été affinés (chaque paramètre séparément) par la méthode des moindres carrés (Germain, Piret, Van Meerssche & De Kerf, 1962). Un poids statistique artificiel a été choisi pour accélérer l'affinement d'après la méthode de Hughes telle qu'elle est décrite par Lavine & Rollett (1956). Nous avons attribué à chaque atome un coefficient de température isotrope; nous n'avons pas tenu compte de la contribution des atomes d'hydrogène. Les facteurs de forme atomique utilisés sont ceux de Berghuis *et al.* introduits sous forme de développement en fonction de Gauss par Vand, Eiland & Pepinsky (1957). Après quatre itérations, les variations des paramètres deviennent négligeables. L'indice

de désaccord R entre facteurs de structure observés et calculés est alors réduit à 0,123 (nous avons inclus les réflexions inférieures au minimum observable en leur donnant une valeur correspondant à la moitié du facteur observé minimum).

$\text{LiCl}\cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Après avoir attribué aux atomes (lithium excepté) les coordonnées relevées pour le composé bromé, nous avons ajusté la seule coordonnée variable (y) du Cl par la méthode des essais et erreurs ($y = 0,2165$; $R = 0,232$). Les coordonnées de tous les atomes ont ensuite été améliorées par deux synthèses de Fourier; la position du lithium a été repérée sur la première d'entre elles. Nous avons affiné tous les paramètres par moindres carrés en appliquant le programme de King (1963) dans lequel il est tenu compte de la corrélation entre les facteurs d'échelle et les coefficients de température. Nous avons accordé à chaque intensité un poids $W = 1/(2F_{\text{min}} + |F_o| + 2|F_o|^2/F_{\text{max}})$ en nous référant au procédé de pondération enseigné par Cruickshank, Pilling, Bujosa, Lovell & Truter (1961). Les facteurs atomiques que nous avons employés sont ceux indiqués dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), Tableau 3.3.1A, pour Li^+ , Cl^- , N et C. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 1620. L'indice de désaccord obtenu après quatre itérations vaut: $R = 0,151$.

Les valeurs définitives des coordonnées atomiques, des constantes de température et des écarts-types calculés par inversion de matrices sont consignées dans les Tableaux 1 ($\text{LiBr}\cdot 2\text{en}$) et 3 ($\text{LiCl}\cdot 2\text{en}$). Les Tableaux 2 et 4 rassemblent les facteurs de structure correspondant aux paramètres finaux.

Tableau 1. $\text{LiBr}\cdot 2\text{en}$. Coordonnées atomiques avec écarts-types en dix-millièmes des paramètres a , b et c . Constantes de température B et leurs écarts-types en Å

	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Br	0000 ± 0		2088 ± 1		2500 ± 0		1,99 ± 0,04	
Li	5000 ± 0		1899 ± 24		2500 ± 0		1,54 ± 0,44	
N(1)	6348 ± 15		3095 ± 10		3483 ± 20		2,40 ± 0,20	
N(2)	3843 ± 14		1132 ± 9		4207 ± 19		2,33 ± 0,19	
C(1)	5851 ± 17		4032 ± 13		2548 ± 24		2,95 ± 0,21	
C(2)	4180 ± 14		0044 ± 11		4695 ± 19		2,24 ± 0,21	

Description et discussion des structures

$\text{LiBr}\cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Les molécules d'éthylènediamine se présentent sous deux formes (Figs. 1 et 2). La première possède un seul élément de symétrie: un axe binaire perpendiculaire aux vecteurs $\text{C}(1)\text{-C}(1')$ et $\text{N}(1)\text{-N}(1')$; nous l'appelons forme gauche (molécule en_g). La seconde a la symétrie $2/m$ si l'on fait abstraction des atomes d'hydrogène; elle est plane et centrosymétrique (molécule en_p).

Les distances sont pratiquement les mêmes dans les deux formes, $1,47 \text{ \AA}$ pour C-N et $1,53 \text{ \AA}$ pour C-C . Les angles N-C-C valent $107,2^\circ$ pour l' en_g et $109,7^\circ$

Tableau 2 (suite)

00 08	429	597	03 05	156	132-	01 11	350	338-	-08 02	192	195	-02 08	309	275	06 00	304	292-	07 05	258	269-
00 10	231	225-	05 05	201	156-	05 11	353	341-	-01 05	123	128	-04 08	450	408	08 00	266	299-	02 06	-57	75-
00 12	-67	84-	07 05	113	128-	05 11	271	278-	-03 03	358	342	-06 08	183	187	01 01	092	91-	04 06	272	208-
00 14	164	211	09 05	-40	83-	02 12	-64	28	-05 05	372	396	-08 08	-29	4	03 01	112	97-	06 06	086	63+
01 01	588	704-	02 06	676	690-	04 12	-51	55	-07 05	206	220	-01 09	372	368-	05 01	-60	38-	08 06	-29	45
03 01	560	560-	04 06	483	472-	01 13	284	358	-09 05	160	166	-03 09	447	404-	07 01	-54	14-	01 07	496	486
05 01	534	472-	06 06	378	346-	03 13	196	265	-02 04	160	126-	-05 09	304	268-	09 01	086	77-	03 07	524	498
07 01	461	408-	08 06	279	282-				-04 04	329	334-	-07 09	106	114-	02 02	510	502	05 07	355	345
09 01	263	257-	01 07	196	204-				-06 04	30 ^o	30 ^o -	-02 10	295	266-	04 02	483	444	07 07	212	221
02 02	241	192-	03 07	169	119				-08 04	163	180-	-04 10	249	245-	06 02	304	305	02 08	235	215
04 02	215	178-	05 07	-75	30				-01 05	453	435-	-06 10	203	227-	08 02	264	275	04 08	278	247
06 02	408	385-	07 07	174	150-	-02 00	529	524-	-03 05	490	498-	-01 11	-54	76	01 03	307	313	06 08	103	119
08 02	343	295-	02 08	343	330	-04 00	504	466-	-05 05	456	467-	-03 11	-49	26	03 03	542	552	01 09	278	253
01 03	587	611	04 08	357	358	-06 00	481	434-	-07 05	301	304-	-02 12	289	326	05 03	444	369	03 09	223	216-
03 03	239	218	06 08	432	384	-08 00	421	400-	-09 05	198	200-	-04 12	203	281	07 03	149	134	05 09	226	208-
05 03	239	218	08 08	236	276	-01 01	090	203-	-02 06	160	157	09 02	412	454	09 03	-92	105	02 10	401	421-
07 03	338	313	01 09	346	326	-03 01	347	342-	-04 06	-69	83	00 04	-43	83	02 04	292	285-	04 10	297	297-
09 03	236	223	03 09	212	198	-05 01	198	173-	-06 06	-57	103-	00 06	189	212	04 04	501	463-	06 10	129	160-
02 04	590	608	05 09	220	210	-07 01	-60	67	-08 06	-43	22-	00 08	-092	107	06 04	347	299-	01 11	117	95
04 04	394	360	07 09	223	233	-09 01	-46	46	-01 07	361	370	00 10	332	361	08 04	-92	75-	03 11	135	111
06 04	408	372	02 10	169	173-	-02 02	447	593	-03 07	381	344	00 12	298	326	01 05	499	467-	05 11	152	158
08 04	341	334	04 10	156	161-	-04 02	610	664	-05 07	378	348	02 00	693	848-	03 05	487	416-	02 12	223	265
01 05	137	118-	06 10	118	131-	-06 02	421	412	-07 07	309	308	04 00	556	548-	05 05	304	274-	04 12	117	195

Tableau 3. LiCl.2en. Coordonnées atomiques avec écarts-types en dix-millièmes des paramètres a , b et c . Constantes de température B et leurs écarts-types en Å.

	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B	σ_B
Cl	0000 ± 0		2154 ± 2		2500 ± 0		3,04 ± 0,04	
Li	5000 ± 0		1955 ± 11		2500 ± 0		1,94 ± 0,23	
N(1)	6355 ± 6		3133 ± 5		3570 ± 9		2,63 ± 0,10	
N(2)	3842 ± 6		1157 ± 4		4264 ± 9		2,45 ± 0,09	
C(1)	5844 ± 8		4088 ± 6		2574 ± 12		3,32 ± 0,14	
C(2)	4183 ± 6		0047 ± 5		4718 ± 12		2,16 ± 0,11	

pour l'en_p. Ces distances et angles sont assez comparables à ceux qui ont déjà été relevés dans d'autres structures de l'éthylènediamine (Tableau 5). Par contre, l'angle dièdre entre les plans N(1)-C(1)-C(1') et N(1)-C(1')-C(1) des molécules d'en_g (64,8°) est supérieur aux valeurs renseignées pour ces mêmes structures. Cette différence peut s'expliquer par le changement du nombre de coordination de l'ion métallique auquel les atomes d'azote sont directement liés. En effet, dans la

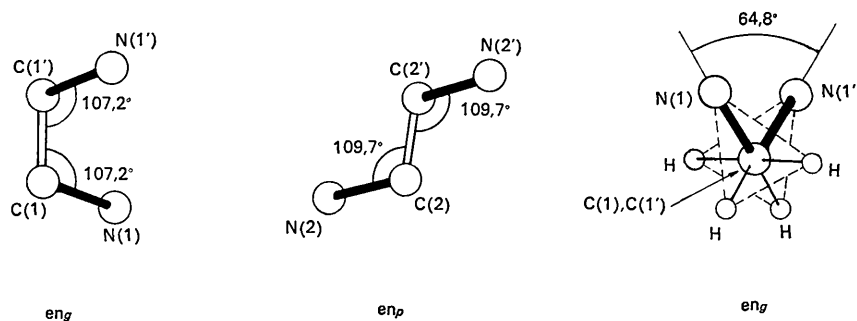
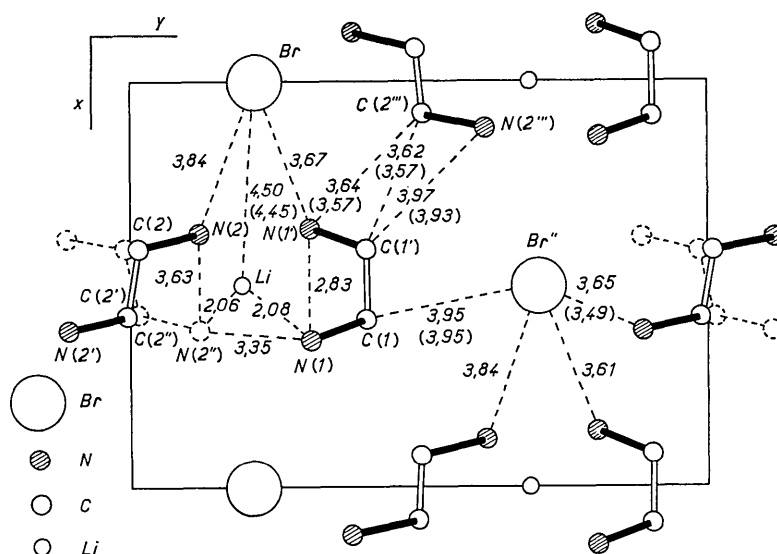


Fig. 1. Configuration des molécules d'éthylènediamine plane et gauche.

Fig. 2. Structure de LiBr.2NH₂CH₂CH₂NH₂. Projection (001) d'une partie du contenu de la maille. Distances interatomiques en Å (les valeurs entre parenthèses se rapportent au dérivé chloré).

tétraédrique théorique. La réduction de ce même angle dans l' en_p ($107,2^\circ$) doit être imputée à l'attraction qu'exerce l'ion lithium sur les deux azotes d'une même molécule d' en_p ; une telle déformation n'existe pas dans l' en_p , les azotes étant reliés non plus à un seul ion mais à deux cations situés de part et d'autre de la molécule (Fig. 7).

L'édifice cristallin est formé de colonnes moléculaires $-en_p-Li(en_p)-en_p-Li(en_p)-$ qui se prolongent (en zigzag) indéfiniment suivant l'axe d'allongement du cristal [001] (Fig. 7). La cohésion à l'intérieur d'une

même colonne est assurée essentiellement par les liaisons $Li-NH_2$ (2,06; 2,08 Å) et par des interactions du type hydrogène entre Br et NH_2 (3,64; 3,65 Å) (Fig. 7). Le contact entre ces différentes colonnes (Fig. 6) est établi principalement par des ponts hydrogène $Br-H_2N$ (3,67 Å) et secondairement par des interactions de Van der Waals plus lâches $Br-H_2C$ (3,95 Å) et $Br-H_2N$ (3,84 Å). Ceci explique la forme allongée des cristaux suivant [001], la cohésion dans cette direction étant plus forte que dans les deux autres. La Fig. 5 représente la disposition des colonnes dans la maille-plan ab (pro-

Tableau 5. Distances et angles moyens de l' en_p dans d'autres composés d'addition (entourage octaédrique du cation)

	C-C'	C-N	N-C-C'	NCC'-N'C'C
[Co(en) ₃]Cl ₃ ·3H ₂ O	1·54 Å	1·47 Å	112,6°	45° *
[Co(en) ₃]Cl ₃ ·NaCl·6H ₂ O	1·54	1·47	109,6	48 †
[Ni(en) ₃](NO ₃) ₂	1·50	1·50	111,1	45,8 ‡

* Nakatsu, Saito & Kuroya (1956).

† Nakatsu, Shiro, Saito & Kuroya (1957).

‡ Swink & Atoji (1960).

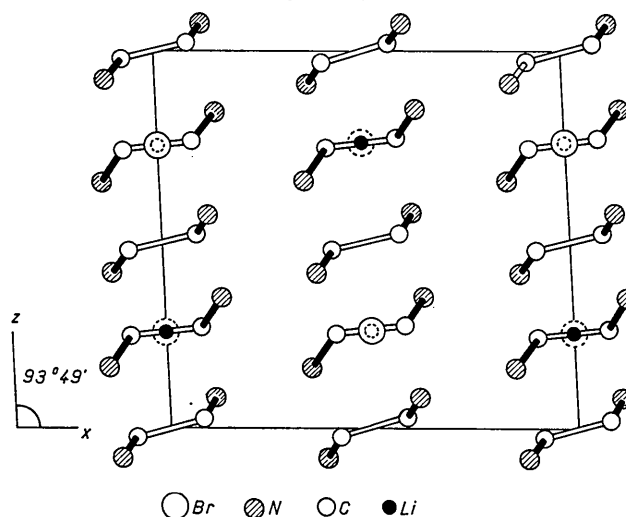


Fig. 3. Structure de $LiBr \cdot 2NH_2CH_2CH_2NH_2$ en projection (010).

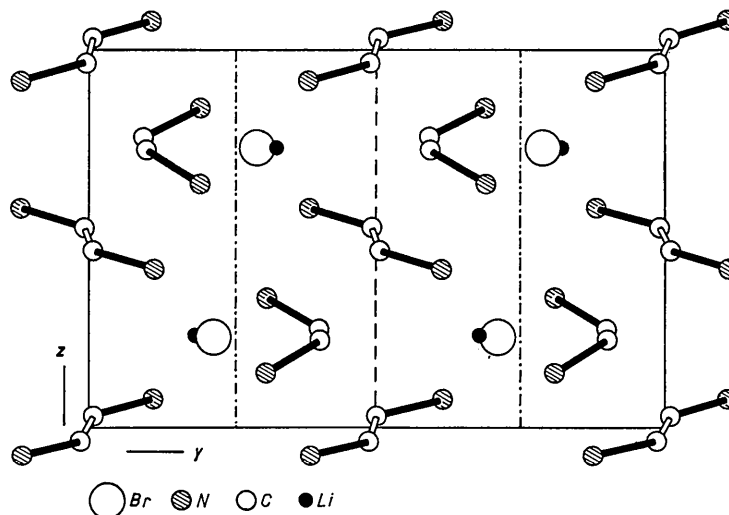


Fig. 4. Structure de $LiBr \cdot 2NH_2CH_2CH_2NH_2$ en projection (100).

jection (001) du tronçon de hauteur c); la Fig. 7 détaille les liaisons à l'intérieur d'une même colonne (projection (010) d'un tronçon de colonne $x=\frac{1}{2}, y=1, z=2$).

Les distances Li-N (2,06; 2,08 Å) sont voisines de celles que l'on prévoit dans le cas d'une liaison ion-dipole (2,10 Å) en additionnant le rayon ionique du lithium (0,60 Å) au rayon Van der Waals de l'azote (1,50 Å) tels qu'ils sont indiqués par Pauling (1960). Elles sont sensiblement égales aux distances que nous avons relevées dans le complexe moléculaire $\text{LiCl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,06; 2,05 Å) (Durant, Piret & Van Meerssche, 1967) mais légèrement supérieures aux valeurs trouvées dans $\text{LiCl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (2,01 Å) (Durant, Verbist & Van Meerssche, 1966).

L'ion Br^- est lié étroitement à 6 groupes NH_2 provenant de 4 en_g et de 2 en_p . En effet, les longueurs de ces liaisons (3,64; 3,65; 3,67 Å) étant nettement inférieures à la somme des rayons de Van der Waals ($\sim 3,95$ Å) il doit exister entre Br^- et H_2N des interactions plus étroites du type hydrogène, favorisées par la forte polarisabilité du groupe NH_2 dans le complexe. Les distances trouvées sont cependant supérieures à celles observées dans $\text{NaBr} \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ (3,40; 3,52; 3,54 Å) (Piret, Rodrique, Gobillon & Van Meerssche,

1966) qui sont voisines de la somme des rayons de liaisons hydrogène (3,53 Å) proposés par Wallwork (1962). Il existe en plus de ces interactions des liaisons $\text{NH}_2\text{-Br}$ plus lâches (3,84 Å), chaque NH_2 étant, au total, relié à deux Br^- par l'intermédiaire des deux hydrogènes. Nous avons calculé les angles de valence de l'azote en supposant que les hydrogènes sont situés sur les droites joignant Br^- aux atomes d'azote (Tableau 6). Bien que les résultats obtenus soient peu significatifs étant donné le manque d'informations sur la localisation exacte des hydrogènes, on peut cependant constater que le lithium complète l'entourage tétraédrique de chaque azote (Fig. 5). Il se trouve donc placé approximativement dans le prolongement d'une des orbitales sp^3 de l'azote dans NH_2 . Cette situation particulière permet l'induction d'un moment dipolaire important dans le groupe NH_2 et autorise la formation éventuelle d'une liaison dative par transfert partiel d'électrons vers Li^+ .

Les plus courtes distances entre le lithium et le brome (4,35 et 4,50 Å) étant très supérieures à la somme de leurs rayons ioniques (2,56 Å) (Pauling, 1960), on doit en conclure que la liaison directe entre les deux ions est rompue lors de la formation du complexe.

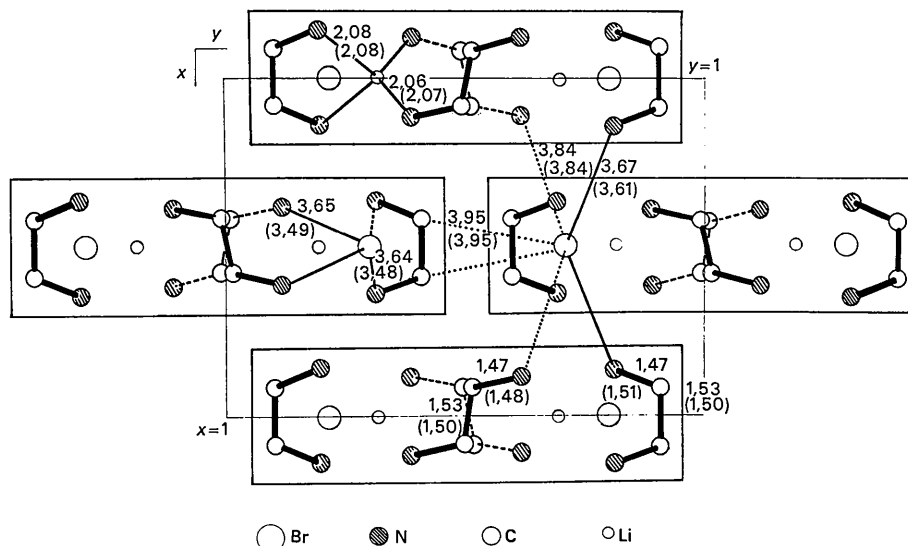


Fig. 5. Liaisons entre les différentes chaînes moléculaires. Distances interatomiques en Å (les valeurs entre parenthèses se rapportent au dérivé chloré).

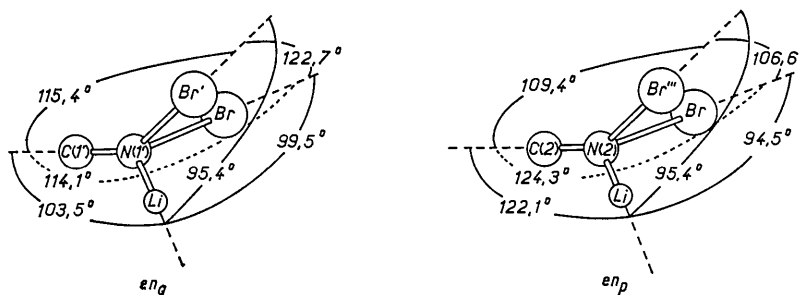


Fig. 6. Angles de valence de l'azote dans les molécules d'éthylènediamine (en supposant que les liaisons $\text{N-H} \dots \text{Br}^-$ sont en ligne droite).

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) et angles de valence, avec écarts-types dans LiBr.2en et LiCl.2en. (X=Cl ou Br)

	LiBr.2en	LiCl.2en
N(1)—C(1)	1,474 ± 0,022 Å	1,508 ± 0,010 Å
C(1)—C(1')	1,527 ± 0,022	1,497 ± 0,010
N(2)—C(2)	1,465 ± 0,018	1,478 ± 0,008
C(2)—C(2')	1,531 ± 0,018	1,502 ± 0,008
N(1)—N(1)	2,076 ± 0,026	2,075 ± 0,012
Li—N(2)	2,060 ± 0,020	2,067 ± 0,009
Li—X	4,501 ± 0,002	4,447 ± 0,001
Li—X'	4,354 ± 0,002	4,204 ± 0,001
N(2)—N(1')	3,346 ± 0,020	3,390 ± 0,009
N(1)—N(1')	2,832 ± 0,021	2,890 ± 0,009
N(2)—N(2'')	3,631 ± 0,021	3,609 ± 0,009
N(1')—X	3,666 ± 0,014	3,614 ± 0,006
N(1')—X'	3,638 ± 0,016	3,482 ± 0,007
N(2)—X	3,843 ± 0,013	3,840 ± 0,006
N(2'')—X'	3,648 ± 0,014	3,492 ± 0,007
C(1)—X''	3,952 ± 0,017	3,947 ± 0,008
C(1')—C(2''')	3,617 ± 0,022	3,567 ± 0,010
N(2''')—C(1')	3,968 ± 0,021	3,926 ± 0,009
N(1')—C(2''')	3,643 ± 0,019	3,574 ± 0,009
C(2)—C(2'')	4,029 ± 0,022	3,946 ± 0,013
N(1)—C(1)—C(1')	107,2 ± 1,3°	108,3 ± 0,6°
N(2)—C(2)—C(2')	109,7 ± 1,1	109,4 ± 0,5
N(2)—Li—N(2'')	123,6 ± 1,6	121,6 ± 0,7
N(1)—Li—N(1')	86,0 ± 1,3	88,3 ± 0,6
N(1)—Li—N(2)	108,0 ± 0,6	109,9 ± 0,3
C(1')—N(1')—X	114,1 ± 0,9	113,2 ± 0,4
C(1')—N(1')—X'	115,4 ± 1,0	117,6 ± 0,5
C(1')—N(1')—Li	103,5 ± 1,2	122,2 ± 0,6
Li—N(1')—X	99,5 ± 0,6	99,3 ± 0,3
Li—N(1')—X'	95,4 ± 0,5	94,9 ± 0,2
X—N(1')—X'	122,7 ± 0,4	122,8 ± 0,2
C(2)—N(2)—X	124,3 ± 0,8	124,8 ± 0,3
C(2)—N(2)—X''	109,4 ± 0,9	110,2 ± 0,5
C(2)—N(2)—Li	122,1 ± 1,2	122,2 ± 0,6
Li—N(2)—X	94,5 ± 0,5	92,7 ± 0,3
Li—N(2)—X''	95,4 ± 0,7	94,8 ± 0,3
X—N(2)—X''	106,6 ± 0,3	107,4 ± 0,2
N(1) C(1) C(1')—N(1') C(1') C(1)	64,8°	61,4°

LiCl.2NH₂CH₂CH₂NH₂

La disposition générale des atomes dans la maille cristalline correspond à celle que nous venons de décrire pour le composé bromé. Nous constatons d'après le relevé des distances interatomiques (Tableau 6) une compacité plus grande des molécules et des ions suivant [001]. Les longueurs des liaisons N—H...Cl (3,48; 3,49 Å) dans les colonnes moléculaires sont inférieures de 0,16 Å à celles trouvées précédemment (3,64; 3,65 Å). Cet écart résulte de la différence (0,15 Å) entre les rayons ioniques du chlore (1,81 Å) et du brome (1,96 Å) (Pauling, 1960). Ceci explique en partie l'inégalité des paramètres *c* mesurés sur les spectres des deux structures isotopes (8,32; 8,10 Å). Ces liaisons hydrogène, bien que nettement plus fortes que de simples interactions de Van der Waals (somme des rayons de Van der Waals=3,80 Å) sont cependant plus lâches que celles indiquées pour d'autres composés connus (voir exemple: Pimentel & McClellan, 1960). Il semble que ce sont essentiellement les forces de répulsion dans une même colonne (Fig.7) qui s'opposent à la formation de ponts hydrogène plus étroits (distance prévue par Wallwork: 3,34 Å).

L'empilement des colonnes dans la direction de l'axe *a* (Fig.5) paraît limité par les forces répulsives entre molécules d'éthylènediamine juxtaposées suivant [001] (3,57 Å). Toutefois les interactions de NH₂ avec Cl⁻ (3,61 Å) étant plus énergétiques qu'avec Br⁻ (3,67 Å) on observe un léger rétrécissement du paramètre *a* (8,99→8,88 Å). Les dimensions de la structure suivant [010] ne sont guère modifiées (12,69; 12,64 Å); l'équilibre est assuré dans cette direction par le contact entre les groupes CH₂ des en_g (Fig.5). Les distances Li—N, C—C et C—N étant assez comparables (dans les limites des erreurs expérimentales) pour les deux structures, les changements observés résultent donc uniquement de la différence des rayons ioniques de Br⁻ et Cl⁻.

Les constantes de température sont légèrement supérieures dans LiCl.2en; ceci est en accord avec la température de décomposition plus basse de ce composé. Il est intéressant de noter que dans les colonnes moléculaires, les amplitudes des vibrations des atomes de carbone et d'azote croissent régulièrement en allant du centre à la périphérie (dans le plan *ab*) (LiBr: C(2) 2,24; N(2) 2,33; N(1) 2,40; C(1) 2,95 Å². LiCl: C(2) 2,16; N(2) 2,45; N(1) 2,63; C(1) 3,32 Å²). Ces données paraissent indiquer un mouvement d'oscillation de chaque colonne autour d'un axe [001] passant par le centre des vecteurs C(2)—C(2').

Nous tenons à exprimer notre gratitude à MM. G.S.D. King et J. De Kerf pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de l'affinement des structures. Nos re-

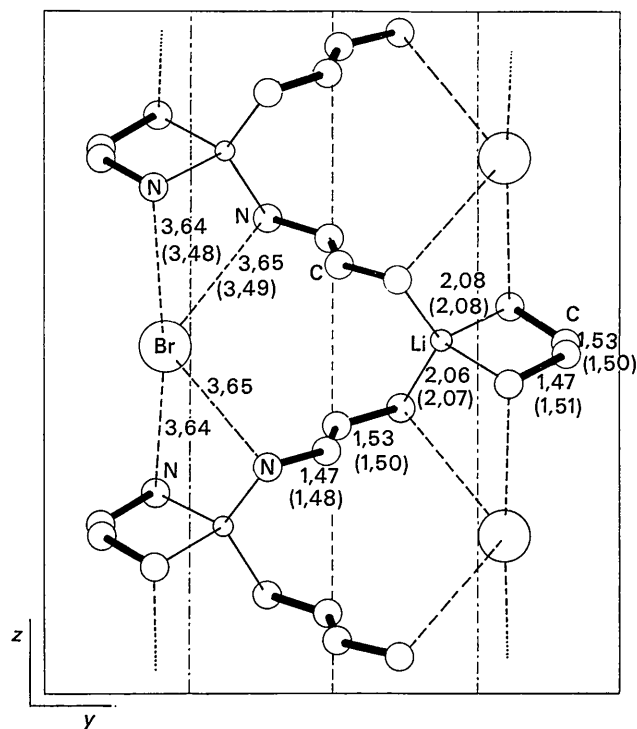


Fig.7. Cohésion dans une colonne moléculaire parallèle à l'axe [001]. Distances interatomiques en Å (les valeurs entre parenthèses se rapportent au dérivé chloré).

merciements vont également au FNRS et à l'IRSIA pour les mandats accordés à deux d'entre nous, ainsi qu'au Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour le soutien financier dont a bénéficié cette recherche.

Nous apprenons que la structure de $\text{LiCl} \cdot 2\text{en}$ vient d'être décrite brièvement par Brusset, Gillier-Pandraud & Delcroix (1966) dans une communication au Bulletin de la Société Chimique de France. Retenons que les distances interatomiques indiquées par les auteurs, bien que moins précises (écart-type moyen de $0,04 \text{ \AA}$; $R=0,172$) sont comparables à celles que nous donnons ci-dessus, à l'exception toutefois des liaisons avec le lithium dont la position proposée est manifestement inexacte.*

Références

- BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & DELCROIX, S. (1966). *Bull. Soc. chim. Fr.* **10**, 3363.
- BUERGER, M. J. (1958). *X-ray Crystallography*, p. 377. New York: John Wiley.
- CRUICKSHANK, D. J. W., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- DURANT, F. (1965). Thèse de doctorat. Université de Louvain.
- DURANT, F., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 52.
- * Note ajoutée aux épreuves: - Cette position est corrigée dans un article plus détaillé de Mme Jamet-Delcroix qui vient de paraître (Jamet-Delcroix, 1967).
- DURANT, F., VERBIST, J. & VAN MEERSSCHE, M. (1966). *Bull. Soc. chim. Belges*, **75**, 788.
- GERMAIN, G., PIRET, P., VAN MEERSSCHE, M. & DE KERF, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 373.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- ISBIN, H. S. & KOBE, K. H. (1945). *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 464.
- JAMET-DELCROIX, S. H. (1967). *J. Chim. Phys.* **64**, 601.
- KING, G. S. D. (1963). 1620 *L.S. Refinement, program ERA 302*.
- LAVINE, J. R. & ROLLETT, J. D. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 269.
- NAKATSU, K., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1956). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 428.
- NAKATSU, K., SHIRO, M., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1957). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 158.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PIMENTEL, G. L. & MCCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*, p. 290. London: Freeman.
- PIRET, P., RODRIQUE, L., GOBILLON, Y. & VAN MEERSSCHE, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 482.
- ROBSON, A. & TRUTER, M. R. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 630.
- SIM, G. A. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 420.
- SWINK, N. L. & ATOJI, M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 639.
- TRUTER, M. R. & COX, E. G. (1956). *J. Chem. Soc.* p. 948.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
- WALLWORK, S. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 758.
- WIEBENGA, E. H. & SMITS, D. W. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 265.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.

Acta Cryst. (1967). **23**, 788

Two Independent Determinations of the Crystal and Molecular Structure of *trans*-Dichlorobis(dimethyl sulfoxide)palladium(II)

BY M. J. BENNETT, F. A. COTTON AND D. L. WEAVER

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, U.S.A.

AND R. J. WILLIAMS AND W. H. WATSON

Department of Chemistry, Texas Christian University, Fort Worth, Texas 76129, U.S.A.

(Received 30 January 1967 and in revised form 14 April 1967)

The crystal and molecular structure of dichlorobis(dimethyl sulfoxide)palladium(II), $\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$, has been determined from three-dimensional X-ray data in two independent studies. The complex crystallizes in the space group $P2_1/c$ of the monoclinic system with two molecules in a unit cell of dimensions (averages of the two studies) $a=6.460$, $b=9.380$, $c=9.555 \text{ \AA}$ and $\beta=111.8^\circ$. Since the palladium atoms lie on crystallographic centers of symmetry the compound assumes a *trans* planar configuration. The dimethyl sulfoxide is found to be sulfur-bonded to the palladium atom in accordance with infrared spectral data. Anisotropic least-squares refinements led to residuals of 0.031 (with hydrogen atoms held fixed) and 0.118 (hydrogen atoms omitted) for the M.I.T. and Texas Christian studies, respectively. Some important dimensions (weighted averages) are: Pd-Cl 2.287 \AA , Pd-S 2.298 \AA , S-O 1.475 \AA , S-C 1.778 \AA , angle CSO 109.1° .

Introduction

The isolation of well-defined complexes containing dimethyl sulfoxide, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (hereafter abbreviated

DMSO), was first reported relatively recently (Lindquist & Einarsson, 1959; Cotton & Francis, 1960), though the powerful solvent properties of DMSO were generally recognized much earlier. A number of other