

## Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

*Acta Cryst.* (1972). B28, 2298

**The approximate structure of the tris-(2-aminomethylpyridine)nickel(II) complex ion.** By ALLEN A. AMARO and KARL SEFF,\* *Department of Chemistry, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii 96822, U.S.A.*

(Received 2 February 1972)

Tris-(2-aminomethylpyridine)Ni(II) perchlorate crystallizes in space group  $P\bar{4}3n$  with  $a=16.95$  (1) Å. The complexed Ni(II) ion must exhibit threefold symmetry and each pyridine ring must be *cis* to the other two.

Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, tris(2-aminomethylpyridine)nickel(II) perchlorate, was prepared by mixing acetone-ethanol solutions of Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and 2-aminomethylpyridine. Slow evaporation yielded magenta prismatic crystals.

From Weissenberg and precession X-ray photographs the crystals were found to be cubic with space group  $P\bar{4}3n$

(*hkl*, no conditions; *hhl*,  $l=2n$ ; and cyclicly). These photographs do not suggest disorder.

The cell constant, as determined by a least-squares refinement of fifteen intense reflections with  $2\theta$  values up to  $23^\circ$ , is  $a=16.95$  (1) Å at  $19^\circ\text{C}$ . For this, a Syntex computer-controlled diffractometer with Mo  $K\alpha$  ( $\lambda=0.71069$  Å) radiation was used. Using a molecular weight of 585.06 amu and assuming eight formula-weights per unit cell, a density of  $1.595$  g.cm<sup>-3</sup> can be calculated which agrees well with the observed value,  $1.585$  g.cm<sup>-3</sup>, measured by flotation in CCl<sub>4</sub> ( $\rho=1.585$  g.cm<sup>-3</sup>).

Considering the symmetry of the ligand, and assuming that the complexed cation is not disordered, these conclusions follow: the Ni(II) ions are at Wyckoff positions 8(*e*) of  $P\bar{4}3n$  on the threefold axes; the complexed Ni(II) ions contain a molecular threefold axis; and each of the three pyridine rings must be *cis* to each of the other two. It is felt that the coordination configuration is nearer to trigonal antiprismatic (pseudo-octahedral) (see, for instance, Swink & Atoji, 1960) than to trigonal prismatic, which has been found only where the ligands impose particularly severe constraints (see Parks, Wagner & Holm, 1970) on the coordination geometry. Since the five-membered NiNCC...N rings cannot deviate greatly from planarity due to ring strain, an approximate model (see Fig. 1) of the complexed cation was dily assembled. No further work is planned.

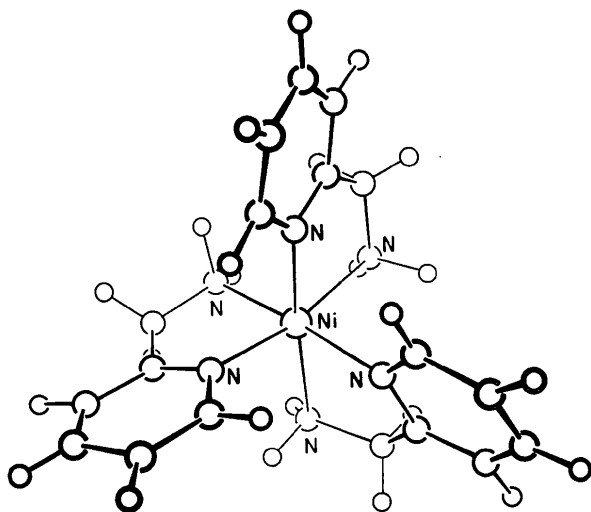


Fig. 1. View prepared from a scale model of the structure in which an approximate dihedral angle of  $15^\circ$ , natural to the model, was used for the exocyclic C-C bond.

\* Author to whom correspondence should be addressed.

### References

- PARKS, J. E., WAGNER, B. E. & HOLM, R. H. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3500.  
SWINK, L. N. & ATOJI, M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 639.

*Acta Cryst.* (1972). B28, 2298

**Structure cristalline du radical nitroxyde: subérate de di-tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridinyl-4-oxyle 1.** Par ANNIE CAPIOMONT, *Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Cedex 53, 38 - Grenoble-Gare, France*

(Reçu le 6 mars 1972)

Di-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl-1-oxyle) subérate C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> est un radical nitroxyde qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les dimensions de la cellule unitaire sont  $a=6.041$ ,  $b=21.52$ ,  $c=13.62$  Å,  $\beta=126.36^\circ$ . Il y a deux molécules dans une cellule, chacune à un centre de symétrie.

Le subérate de di-tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridinyl-4-oxyle 1 a été synthétisé au Laboratoire de Chimie Organique Physique du CENG (Professeur Rassat) (Rey, 1967).

Il fait, d'autre part, l'objet d'études de r.p.e., de chaleur

spécifique et de susceptibilité magnétique à basse température. Ces dernières ont montré une anomalie de susceptibilité magnétique vers  $0,5^\circ\text{K}$  compatible avec une tendance à un ordre linéaire en-dessous de cette température.

## Mesures expérimentales

Le corps cristallise en aiguilles jaunes souvent mâclées (le plan de mâcle étant  $ab$ ). La maille affinée en chambre à focalisation est monoclinique. Le groupe d'espace est  $P2_1/c$ .

$$a = 6,041 \text{ \AA} (\sigma = 2,6 \times 10^{-3})$$

$$b = 21,52 \text{ \AA} (\sigma = 1,5 \times 10^{-2})$$

$$c = 13,62 \text{ \AA} (\sigma = 1,3 \times 10^{-2})$$

$$\beta = 126,360^\circ (\sigma = 8 \times 10^{-4})$$

$Z=2$ , chaque molécule est en position spéciale ( $\bar{1}$ ) (centre de symétrie).

La structure a été déterminée grâce à des mesures sur films (chambre de Weissenberg), puis affinée grâce à des mesures sur un diffractomètre à quatre cercles Siemens.

Les intensités de 1200 réflexions ont ainsi été collectées (Cu  $K\alpha$ ).

## Recherche de la structure et affinement

Après normalisation des intensités, nous avons appliqué la

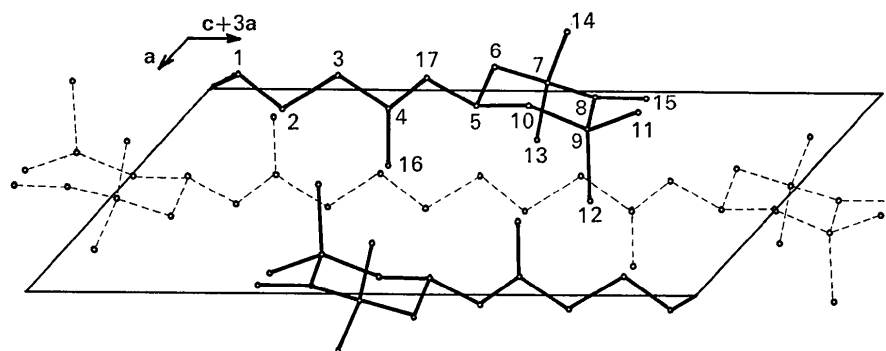


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $ac$ .

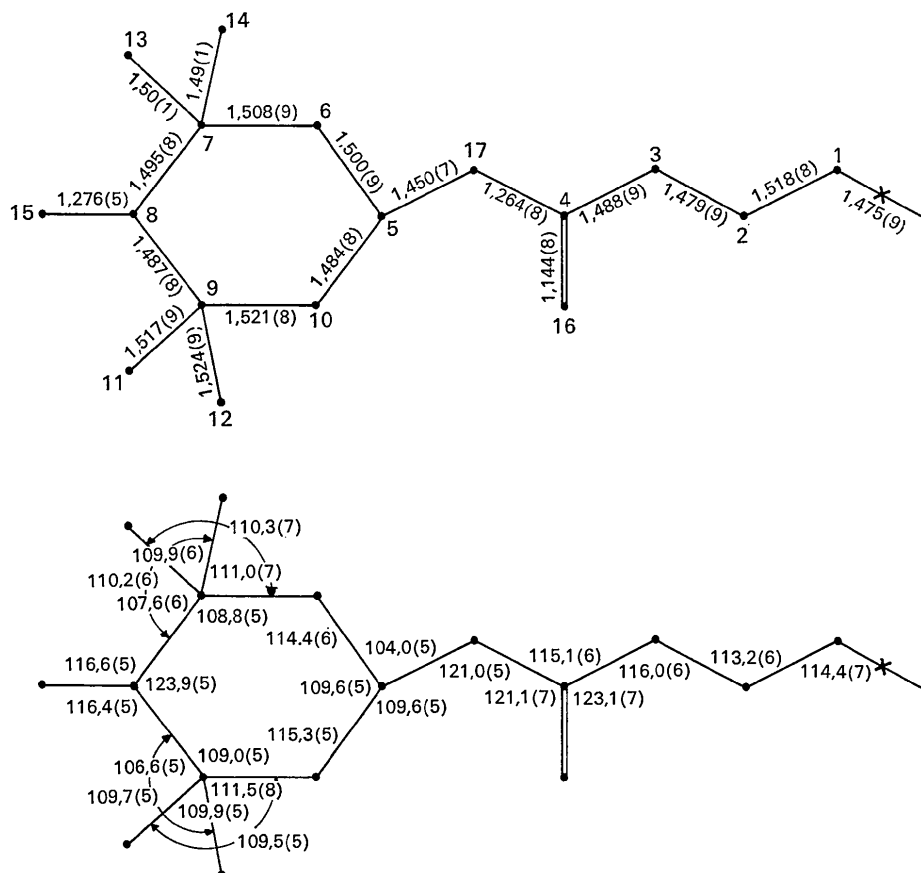


Fig. 2. Distances interatomiques et angles (les écarts standards sont mis entre parenthèses et portent sur la dernière décimale).

méthode d'addition symbolique (150 signes ont ainsi été déterminés). Les pics relevés sur les sections de Fourier nous ont conduits à un modèle moléculaire correct donnant un facteur de reliabilité  $R=0,24$ . Ce facteur vaut 0,12 après un affinement avec des facteurs de température anisotropes. Les atomes d'hydrogène sont ensuite positionnés sur des sections de 'Fourier différence' obtenues à l'aide des réflexions de faibles indices.

- L'affinement final a été conduit de la façon suivante:
- 828 réflexions indépendantes non nulles.
  - facteurs de température anisotropes variables pour les atomes lourds et facteurs de température isotropes fixes  $B=5,0 \text{ \AA}^2$  pour les atomes d'hydrogène.
  - 219 paramètres variables au total.
  - pondération de la forme:

$$\omega = \frac{1}{A + BF + CF^2} \quad A=0,44 \quad B=-0,014 \quad C=0,002.$$

Les valeurs de  $A, B, C$  ont été obtenues par une étude de la courbe  $\omega(F - F_0)^2$  en fonction de  $F_0$  (Cruickshank, 1969). On obtient alors les facteurs de reliabilité suivants:

$$R_{\text{pondéré}} = 0,080$$

$$R_{\text{non pondéré}} = 0,063$$

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques

|         | atomes lourds: $\times 10^4$ |          |          |
|---------|------------------------------|----------|----------|
|         | hydrogènes: $\times 10^3$    |          |          |
| C(1)    | -8626 (11)                   | 60 (3)   | 183 (5)  |
| C(2)    | -6948 (12)                   | 463 (3)  | 1320 (5) |
| C(3)    | -4163 (12)                   | 546 (3)  | 1706 (6) |
| C(4)    | -2300 (14)                   | 854 (4)  | 2910 (6) |
| C(5)    | 1852 (12)                    | 1366 (3) | 4234 (6) |
| C(6)    | 2838 (13)                    | 1909 (3) | 3887 (6) |
| C(7)    | 5114 (13)                    | 2267 (3) | 4958 (7) |
| N(8)    | 7161 (9)                     | 1812 (2) | 5865 (5) |
| C(9)    | 6487 (11)                    | 1202 (3) | 6163 (5) |
| C(10)   | 4081 (12)                    | 922 (3)  | 4996 (6) |
| C(11)   | 8907 (13)                    | 782 (3)  | 6657 (6) |
| C(12)   | 5956 (14)                    | 1297 (4) | 7136 (6) |
| C(13)   | 4116 (15)                    | 2649 (4) | 5556 (9) |
| C(14)   | 6439 (15)                    | 2682 (4) | 4559 (8) |
| O(15)   | 9494 (9)                     | 2029 (2) | 6657 (5) |
| O(16)   | -2563 (12)                   | 829 (5)  | 3693 (7) |
| O(17)   | -186 (9)                     | 1073 (2) | 3083 (4) |
| H(1C1)  | -864 (12)                    | 32 (3)   | -45 (6)  |
| H(2C1)  | -756 (13)                    | -34 (3)  | 35 (6)   |
| H(1C2)  | -770 (13)                    | 82 (3)   | 128 (6)  |
| H(2C2)  | -69 (12)                     | 28 (3)   | 194 (6)  |
| H(1C3)  | -336 (14)                    | 18 (3)   | 17 (6)   |
| H(2C3)  | -416 (13)                    | 77 (3)   | 113 (6)  |
| H(C5)   | 97                           | 154      | 473      |
| H(1C6)  | 332 (13)                     | 177 (3)  | 337 (6)  |
| H(2C6)  | 150 (13)                     | 216 (3)  | 339 (6)  |
| H(1C10) | 459 (13)                     | 74 (3)   | 448 (6)  |
| H(2C10) | 348 (13)                     | 56 (3)   | 513 (6)  |
| H(1C11) | 940 (12)                     | 67 (3)   | 606 (6)  |
| H(2C11) | 847 (13)                     | 40 (3)   | 681 (6)  |
| H(3C11) | 1041 (13)                    | 99 (3)   | 74 (6)   |
| H(1C12) | 580 (12)                     | 94 (3)   | 744 (6)  |
| H(2C12) | 733 (13)                     | 159 (3)  | 773 (6)  |
| H(3C12) | 427 (13)                     | 160 (3)  | 685 (6)  |
| H(1C13) | 312 (12)                     | 305 (3)  | 502 (5)  |
| H(2C13) | 532 (14)                     | 276 (3)  | 624 (6)  |
| H(3C13) | 278 (13)                     | 249 (3)  | 566 (6)  |
| H(1C14) | 512 (13)                     | 303 (3)  | 406 (6)  |
| H(2C14) | 798 (13)                     | 290 (3)  | 522 (6)  |
| H(3C14) | 667 (13)                     | 240 (3)  | 401 (6)  |

## Résultats

### Positionnement de la molécule dans la maille

Nous trouvons, sur la Fig. 1 la projection de la structure sur le plan  $ac$ . La molécule s'étire suivant  $c+3a$ . Nous avons donc pris comme repère pour la projection les axes  $a$  et  $c+3a$ .

L'arrangement des molécules entre elles est différent de celui trouvé dans la structure du diacide correspondant (Housty, 1967).

L'angle de la liaison  $N-O^\circ$  avec le plan  $ac$  est de  $21,4^\circ$ , et l'angle de la projection de  $N-O^\circ$  sur le plan  $ac$  avec  $c$  est de  $101,5^\circ$ . Ceci est en très bon accord avec les résultats donnés par les mesures de r.p.e. sur un monocristal de subérate (étude à paraître).

### Conformation de la molécule

Le modèle moléculaire obtenu, avec les angles et les distances interatomiques, ainsi que les coordonnées cristallographiques sont reportés sur la Fig. 2 et le Tableau 1. Le Tableau 2 contient les déplacements thermiques moyens le long des trois axes principaux des ellipses de vibration thermique.

Tableau 2. Composantes de vibration thermiques le long des trois axes principaux ( $\text{\AA}$ )

|       |           |           |            |
|-------|-----------|-----------|------------|
| C(1)  | 0.20 (1)  | 0.24 (1)  | 0.34 (1)   |
| C(2)  | 0.20 (1)  | 0.26 (1)  | 0.30 (1)   |
| C(3)  | 0.22 (1)  | 0.25 (1)  | 0.29 (1)   |
| C(4)  | 0.21 (1)  | 0.22 (1)  | 0.36 (1)   |
| C(5)  | 0.20 (1)  | 0.26 (1)  | 0.28 (1)   |
| C(6)  | 0.21 (1)  | 0.28 (1)  | 0.33 (1)   |
| C(7)  | 0.21 (1)  | 0.244 (9) | 0.34 (1)   |
| N(8)  | 0.204 (9) | 0.231 (8) | 0.296 (8)  |
| C(9)  | 0.22 (1)  | 0.244 (9) | 0.249 (9)  |
| C(10) | 0.20 (1)  | 0.26 (1)  | 0.28 (1)   |
| C(11) | 0.25 (1)  | 0.28 (1)  | 0.30 (1)   |
| C(12) | 0.25 (1)  | 0.31 (1)  | 0.33 (1)   |
| C(13) | 0.23 (1)  | 0.28 (1)  | 0.43 (1)   |
| C(14) | 0.28 (1)  | 0.29 (1)  | 0.43 (1)   |
| O(15) | 0.189 (8) | 0.317 (7) | 0.406 (7)  |
| O(16) | 0.220 (9) | 0.257 (9) | 0.735 (15) |
| O(17) | 0.199 (8) | 0.272 (7) | 0.368 (7)  |

Le cycle adopte la forme chaise comme dans le tanol (Lajz rowicz, 1968; Berliner, 1970). Des études de plans moyens ont montré que le cycle a un plan de symétrie et que la chaîne carbon e  $(CH_2)_6$  est plane. Le plan de la chaîne et le plan de symétrie du cycle forment un angle assez faible:  $13^\circ$ .

La liaison  $N-O^\circ$  a une longueur de  $1,278 \text{ \AA}$  comparable   celle déjà trouvée dans le cas d'autres radicaux nitroxydes (Berliner, 1970; Lajz rowicz, 1968; Chion, Capiomont & Lajz rowicz, 1972; Boyens & Kruger, 1970; Capiomont, Chion & Lajz rowicz, 1971; Shibaeva & Atovmian, 1970). L'angle de cette liaison  $N-O^\circ$  avec le plan  $C(7)-N-C(9)$  est de  $18,2^\circ$ . Ceci correspond exactement   l'angle trouvé pour le 'tanane' dans sa forme isomorphe du tanol (travail en cours au laboratoire).

### Enchaînement des $N-O^\circ$

Chaque groupement  $N-O^\circ$  a 6 proches voisins   des distances inférieures    $8 \text{ \AA}$ :

- deux déduits par la translation  $a=6 \text{ \AA}$ .
- deux déduits par les transformations  $x-1, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$  et  $x+1, \frac{1}{2}-y$  et  $z+\frac{1}{2}$ ,    $6,4 \text{ \AA}$ .

– deux déduits par les transformations  $x: \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$  et  $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$ , à 7,1 Å.

Nous remercions vivement Madame Lajzerowicz qui a constamment suivi et conseillé ce travail et Monsieur Michel Thomas, Ingénieur à l'Institut Laue Langevin de Grenoble qui a participé aux mesures sur le diffractomètre quatre cercles Siemens.

#### Références

BERLINER, L. J. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1198.  
BOYENS, J. C. & KRUGER, C. J. (1970). *Acta Cryst.* B26, 668.

CAPOMONT, A., CHION, B. & LAJZEROWICZ, J. (1971). *Acta Cryst.* B27, 322.  
CHION, B., CAPOMONT, A. & LAJZEROWICZ, J. (1972). *Acta Cryst.* B28, 618.  
CRUICKSHANK, D. W. J. (1969). *Crystallographic Computing*, p. 195. Edité par F. R. AHMED. Copenhagen: Munksgaard.  
HOUSTY, J. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* No. 1, p. 273.  
LAJZEROWICZ, J. (1968). *Acta Cryst.* B24, 196.  
REY, P. (1967). Thèse de-Doctorat de 3ème Cycle, Univ. de Grenoble.  
SHIBAEVA, R. P. & ATOVMIAN, L. O. (1972). *Zh. Strukt. Chim. Sous presse.*

*Acta Cryst.* (1972). B28, 2301

**The crystal structure of tetraphenylarsonium diaquo-hydrogen dichloride.** By B. D. FAITHFUL and S. C. WALLWORK,  
*Department of Chemistry, The University of Nottingham, England*

(Received 4 April 1972)

Crystals of  $(C_6H_5)_4As^+(H_2O \cdot H \cdot OH)_2 \cdot 2Cl^-$  contain 4 formula units in each cell of dimensions  $a = 13.08$ ,  $b = 16.96$ ,  $c = 16.98$  Å,  $\beta = 140^\circ 26'$  with space group  $P2_1/c$ . Two independent diaquo-hydrogen ions lie across centres of symmetry, the water molecules being linked by strong central hydrogen bonds of length about 2.4 Å. The peripheral hydrogen atoms of each diaquo-hydrogen ion form hydrogen bonds of length about 2.95 Å to two pairs of chloride ions in *trans* positions relative to the O–O axes.

As part of a series of studies on strongly hydrogen-bonded inorganic ions a crystallographic examination was carried out on what was originally thought to be tetraphenylarsonium hydrogen dichloride. However, when the calculated and observed densities of the crystals were compared it was found that the substance must be a dihydrate. It was nevertheless decided to continue the crystal structure determination to see whether there were  $HCl_2^-$  ions in the hydrated material or whether the proton was associated with the water molecules.

Suitable crystals were obtained by slowly cooling a saturated solution of tetraphenylarsonium dichloride in 10M hydrochloric acid. In all, 1999 significant intensities were measured on a linear diffractometer using a needle-shaped crystal about 0.3 mm diameter sealed in a thin-walled glass capillary. The intensities were corrected by Lorentz and polarization factors but not for absorption or extinction.

#### Crystal data

$(C_6H_5)_4As^+ \cdot H_5O_2^+ \cdot 2Cl^-$ . M.W. 491.3

Monoclinic.

$a = 13.09$ ,  $b = 16.96$ ,  $c = 16.98$  Å, all  $\pm 0.01$  Å,

$\beta = 140.4 \pm 0.2^\circ$ ;

$U = 2402$  Å<sup>3</sup>,  $D_m = 1.35$  g.cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.358$  g.cm<sup>-3</sup>;

$F(000) = 1008$ . Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.7107$  Å),  $\mu = 17.3$  cm<sup>-1</sup>.

Absent spectra  $h0l$  when  $l$  odd,  $0k0$  when  $k$  odd. Space group  $P2_1/c$  (No. 14).

The positions of the arsenic atoms were found from a three-dimensional Patterson synthesis and a Fourier electron-density map phased on the arsenic atoms revealed the positions of the chloride ions. The positions of the carbon and oxygen atoms were found in a succession of least-

squares refinements and Fourier calculations. When all the non-hydrogen atoms had been located further least-squares refinement was continued, first with individual isotropic thermal parameters and then, in the last few cycles, with anisotropic thermal parameters for the arsenic atoms and the chloride ions. The refinement converged with  $R = 0.082$  for 132 positional, thermal and scale parameters and 1999 intensities. The final calculated structure factors are compared with the observed values in a Table which has been deposited.\*

The atomic positions are given in Table 1 and hydrogen bond lengths and angles are shown in Fig. 1. Fig. 2 is a general view of the structure.

The structure consists of zigzag strings of tetraphenylarsonium ions with their mean lines parallel to [101] and passing through 000 and  $0\frac{1}{2}$ , interspersed with ribbons of hydrogen-bonded oxygen atoms and chloride ions with their mean lines also parallel to [101] but passing through  $0\frac{1}{2}0$  and  $00\frac{1}{2}$ . Each hydrogen-bonded ribbon has the structure shown in Fig. 1 consisting of fused pairs of non-planar pentagons sharing a strongly hydrogen bonded O–H–O side with (at least statistically) a central proton. These fused pairs of pentagons are then linked point-to-point by further strong O–H–O hydrogen bonds, with again a central proton, to give the infinite ribbons. No attempt has been made to locate the hydrogen atoms in the structure but, assuming that those in the hydrogen bonds lie approximately in the

\* This table has been deposited with the National Lending Library, England, as Supplementary Publication No. 30008. Copies may be obtained through the Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.