

Fig. 2. Projections of (a) (IA), (b) (IB) and (c) (II) along  $a$  showing the molecular orientations and the hydrogen-bonding schemes. The distances are in Å, and the projections are of half the unit cells of (IA) and (IB) and of the full unit cell of (II).

### References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System. Accession Nos. 133–147, *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.
- COTRAIT, M., SY, D. & PTAK, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1869–1874.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- HUBER, C. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 108–113.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969–975.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- KOETZLE, T. F. & WILLIAMS, G. J. B. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2074–2078.
- ROLLETT, J. S. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 167–181. Copenhagen: Munksgaard.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Supplement. Spec. Publ. No. 18. London: The Chemical Society.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 2594–2599

## Structure Cristalline du Diperchlorate d'*o*-Phénanthroline Monohydraté: $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HClO_4 \cdot H_2O$

PAR GUY THEVENET, NÖEL RODIER ET PARVIZ KHODADAD

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, 9 rue J. B. Clément,  
92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 3 février 1978, accepté le 16 mars 1978)

Crystals of the title compound are monoclinic, space group  $P2_1/b$ , with  $a = 11.515(7)$ ,  $b = 20.12(1)$ ,  $c = 13.620(8)$  Å and  $\gamma = 90.05(5)^\circ$ . There are eight formula units  $[(C_{12}H_{10}N_2)^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot H_2O]$  per unit cell. Data were collected on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer using Mo  $K\alpha$  radiation. The crystal structure was solved by direct methods and refined by least-squares procedures to a final  $R = 0.043$  for 3230 independent reflections. Perchlorate and phenanthroline groups alternate in layers and are linked to each other and to water molecules by hydrogen bonds.

## Introduction

$C_{12}H_8N_2 \cdot 2HClO_4 \cdot H_2O$  a été préparé par action de l'acide perchlorique 5 M sur l'hydrate d'*o*-phénanthrone vers 40°C. Sa composition a été établie en faisant l'analyse élémentaire des cristaux obtenus en laissant reposer pendant trois jours la solution issue du mélange des réactifs. L'étude thermogravimétrique a confirmé la présence d'eau dans les proportions indiquées ci-dessus. Le monocristal utilisé pour l'étude cristallographique mesure approximativement 0,45 × 0,35 × 0,30 mm. La symétrie du réseau et les dimensions de la maille ont été déduites des diagrammes de Weissenberg réalisés avec le rayonnement Cu  $K\alpha$ . Les paramètres cristallins finalement retenus ont été calculés à partir des données angulaires de 15 réflexions lors des mesures d'intensité avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 utilisant le rayonnement Mo  $K\alpha$ . Il a été vérifié, à l'aide de

cet appareil, que la répartition des intensités dans le réseau réciproque présente la symétrie monoclinique bien que les angles de la maille soient, aux incertitudes près, tous égaux à 90°.

## Données cristallographiques et mesure de l'intensité des réflexions

Système monoclinique, groupe spatial  $P2_1/b$ ,  $a = 11,515$  (7),  $b = 20,12$  (1),  $c = 13,620$  (8) Å,  $\gamma = 90,05$  (5)°; masse volumique mesurée sur monocristaux:  $\mu_m = 1,60$  (3) g cm<sup>-3</sup>; masse volumique calculée:  $\mu_c = 1,68$  g cm<sup>-3</sup>; nombre de réflexions mesurées: 4395 (ces réflexions sont telles que:  $0 \leq \theta \leq 23^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 13$ ,  $-22 \leq k \leq 22$  et  $0 \leq l \leq 14$ ); nombre de réflexions utilisées au cours de l'affinement: 3230 [leurs intensités vérifient la relation:  $I \geq 2\sigma(I)$ ]; indices des réflexions choisies pour contrôler périodiquement la

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ( $\times 10^4$ , pour H  $\times 10^3$ )

	x	y	z		x	y	z
N(101)	3148 (4)	1093 (2)	2186 (3)	N(201)	2971 (4)	1934 (2)	6987 (3)
N(110)	2067 (4)	1796 (2)	597 (3)	N(210)	1881 (4)	1245 (2)	5382 (3)
C(102)	3670 (5)	782 (3)	2935 (5)	C(202)	3516 (5)	2253 (3)	7715 (4)
C(103)	3688 (5)	93 (3)	2964 (5)	C(203)	4081 (5)	1911 (3)	8441 (4)
C(104)	3147 (5)	-255 (3)	2236 (6)	C(204)	4064 (5)	1233 (3)	8424 (4)
C(105)	2025 (5)	-274 (3)	668 (5)	C(205)	3449 (5)	173 (3)	7637 (5)
C(106)	1534 (5)	51 (3)	-73 (5)	C(206)	2926 (5)	-142 (3)	6894 (5)
C(107)	989 (5)	112 (3)	-872 (5)	C(207)	1862 (5)	-104 (3)	5318 (5)
C(108)	985 (5)	1799 (3)	-880 (5)	C(208)	1346 (5)	249 (3)	4592 (5)
C(109)	1545 (5)	2136 (3)	-129 (5)	C(209)	1367 (5)	937 (3)	4635 (4)
C(111)	2075 (4)	1119 (3)	646 (4)	C(211)	2401 (4)	914 (2)	6130 (4)
C(112)	2606 (4)	772 (3)	1429 (4)	C(212)	2944 (4)	1253 (2)	6929 (4)
C(113)	2592 (5)	72 (3)	1445 (5)	C(213)	3479 (4)	886 (3)	7672 (4)
C(114)	1526 (5)	760 (3)	-111 (4)	C(214)	2399 (5)	215 (3)	6117 (4)
H(101)	309 (4)	160 (2)	222 (4)	H(201)	250 (4)	223 (2)	647 (4)
H(110)	247 (4)	205 (2)	113 (4)	H(210)	187 (4)	172 (2)	533 (4)
H(102)	405 (4)	109 (3)	349 (4)	H(202)	348 (4)	276 (2)	773 (4)
H(103)	413 (5)	-12 (3)	356 (4)	H(203)	446 (4)	218 (2)	895 (4)
H(104)	321 (5)	-79 (3)	222 (4)	H(204)	445 (4)	94 (2)	896 (4)
H(105)	213 (5)	-77 (3)	66 (4)	H(205)	384 (4)	-10 (2)	827 (4)
H(106)	117 (5)	-19 (3)	-66 (4)	H(206)	293 (4)	-67 (2)	687 (4)
H(107)	64 (5)	87 (3)	-140 (4)	H(207)	190 (4)	-64 (3)	533 (4)
H(108)	56 (5)	212 (3)	-142 (4)	H(208)	98 (5)	5 (3)	400 (4)
H(109)	151 (4)	265 (2)	-11 (4)	H(209)	100 (4)	123 (2)	408 (4)
Cl(1)	5644 (1)	1342,9 (7)	721 (1)	Cl(4)	9312 (1)	1431,9 (7)	6836 (1)
O(11)	6304 (4)	1539 (2)	-135 (3)	O(41)	8632 (4)	1625 (2)	7681 (3)
O(12)	4710 (4)	1803 (2)	842 (4)	O(42)	9803 (4)	788 (2)	6989 (4)
O(13)	6382 (5)	1343 (2)	1559 (4)	O(43)	239 (4)	1902 (2)	6723 (4)
O(14)	5177 (4)	686 (2)	573 (3)	O(44)	8595 (5)	1426 (2)	5988 (4)
Cl(2)	9667 (1)	1397,1 (7)	2326 (1)	O(1)	1913 (3)	2597 (2)	5425 (3)
O(21)	9505 (4)	1454 (2)	1274 (3)	H(1a)	135 (4)	287 (2)	575 (4)
O(22)	761 (4)	1703 (2)	2580 (3)	H(1b)	242 (4)	282 (2)	515 (4)
O(23)	8744 (4)	1727 (3)	2818 (4)	O(2)	3092 (3)	2463 (2)	2141 (3)
O(24)	9715 (5)	712 (2)	2580 (5)	H(2a)	256 (4)	270 (2)	251 (4)
Cl(3)	5388 (1)	1458,0 (7)	5201 (1)	H(2b)	356 (4)	270 (2)	189 (4)
O(31)	5328 (5)	762 (2)	4994 (4)				
O(32)	6351 (4)	1751 (3)	4708 (4)				
O(33)	4334 (4)	1776 (2)	4892 (4)				
O(34)	5518 (4)	1541 (2)	6249 (3)				

Tableau 2. Principales distances interatomiques et écarts-type (Å)

N(101)—N(110)	2,870 (6)	N(201)—N(210)	2,877 (6)	C(104)—H(104)	1,07 (5)	C(204)—H(204)	1,05 (5)
N(101)—C(102)	1,340 (8)	N(201)—C(202)	1,338 (7)	C(105)—H(105)	1,01 (5)	C(205)—H(205)	1,11 (5)
C(102)—C(103)	1,386 (10)	C(202)—C(203)	1,369 (8)	C(106)—H(106)	1,02 (5)	C(206)—H(206)	1,06 (5)
C(103)—C(104)	1,365 (10)	C(203)—C(204)	1,366 (8)	C(107)—H(107)	0,97 (5)	C(207)—H(207)	1,07 (5)
C(104)—C(113)	1,415 (9)	C(204)—C(213)	1,410 (8)	C(108)—H(108)	1,10 (6)	C(208)—H(208)	1,00 (6)
C(113)—C(105)	1,424 (9)	C(213)—C(205)	1,437 (8)	C(109)—H(109)	1,04 (5)	C(209)—H(209)	1,05 (5)
C(105)—C(106)	1,330 (10)	C(205)—C(206)	1,337 (9)	N(101)—H(101)	1,02 (5)	N(201)—H(201)	1,07 (5)
C(106)—C(114)	1,428 (8)	C(206)—C(214)	1,416 (8)	N(110)—H(110)	1,00 (5)	N(210)—H(210)	1,02 (5)
C(114)—C(107)	1,409 (9)	C(214)—C(207)	1,406 (9)	Cl(1)—O(11)	1,448 (5)	Cl(3)—O(31)	1,431 (5)
C(107)—C(108)	1,363 (10)	C(207)—C(208)	1,355 (9)	Cl(1)—O(12)	1,429 (5)	Cl(3)—O(32)	1,423 (5)
C(108)—C(109)	1,387 (9)	C(208)—C(209)	1,386 (9)	Cl(1)—O(13)	1,422 (5)	Cl(3)—O(33)	1,436 (5)
C(109)—N(110)	1,343 (8)	C(209)—N(210)	1,331 (8)	Cl(1)—O(14)	1,443 (4)	Cl(3)—O(34)	1,446 (5)
N(110)—C(111)	1,366 (7)	N(210)—C(211)	1,357 (7)	Cl(2)—O(21)	1,449 (5)	Cl(4)—O(41)	1,444 (5)
C(111)—C(112)	1,414 (8)	C(211)—C(212)	1,428 (7)	Cl(2)—O(22)	1,445 (5)	Cl(4)—O(42)	1,429 (4)
C(111)—C(114)	1,408 (8)	C(211)—C(214)	1,406 (7)	Cl(2)—O(23)	1,421 (5)	Cl(4)—O(43)	1,434 (5)
C(112)—N(101)	1,367 (7)	C(212)—N(201)	1,373 (7)	Cl(2)—O(24)	1,423 (5)	Cl(4)—O(44)	1,421 (6)
C(112)—C(113)	1,409 (8)	C(212)—C(213)	1,396 (7)	O(1)—H(1a)	0,96 (5)	O(2)—H(2a)	0,93 (5)
C(102)—H(102)	1,07 (5)	C(202)—H(202)	1,03 (5)	O(1)—H(1b)	0,83 (5)	O(2)—H(2b)	0,80 (5)
C(103)—H(103)	1,05 (6)	C(203)—H(203)	0,98 (5)				

stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre:  $182^{\circ}$ ,  $136^{\circ}$ ,  $129^{\circ}$ . L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces réflexions est égal à 0,012.

### Détermination de la structure

La structure a été résolue en deux temps. L'application de la méthode de l'addition symbolique à l'aide du programme *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968) a permis de connaître les positions approchées des atomes de chlore, d'azote et de carbone, soit en tout 32 atomes. Les 18 atomes d'oxygène et les 24 atomes d'hydrogène contenus dans l'unité asymétrique ont été localisés progressivement en calculant la série de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ). Les paramètres de position et d'agitation thermique ont été affinés avec *XRAY 72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Les atomes d'hydrogène se sont d'abord vus attribuer les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes auxquels ils sont liés. Ces facteurs ont ensuite été soumis à un cycle d'affinement. La valeur finale obtenue pour le facteur  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$  en faisant intervenir l'ensemble des réflexions conservées est égale à 0,043.\*

Les Tableaux 1, 2 et 3 indiquent respectivement les coordonnées atomiques relatives, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons réalisées par un même atome.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33512: 15 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 3. Angles interatomiques et écarts-type ( $^{\circ}$ )

N(101)—C(102)—C(103)	119,7(6)	N(201)—C(202)—C(203)	121,1(5)
C(102)—C(103)—C(104)	119,0(6)	C(202)—C(203)—C(204)	118,9(5)
C(103)—C(104)—C(113)	121,4(6)	C(203)—C(204)—C(213)	120,9(5)
C(104)—C(113)—C(105)	123,1(6)	C(204)—C(213)—C(205)	122,0(5)
C(104)—C(113)—C(112)	118,1(5)	C(204)—C(213)—C(212)	118,4(5)
C(113)—C(112)—N(101)	117,8(5)	C(213)—C(212)—N(201)	118,4(5)
C(112)—C(113)—C(105)	118,9(5)	C(212)—C(213)—C(205)	119,6(5)
C(113)—C(105)—C(106)	121,2(6)	C(213)—C(205)—C(206)	120,6(5)
C(105)—C(106)—C(114)	121,5(6)	C(205)—C(206)—C(214)	121,2(5)
C(106)—C(114)—C(111)	118,8(5)	C(206)—C(214)—C(211)	119,8(5)
C(106)—C(114)—C(107)	123,0(6)	C(206)—C(214)—C(207)	122,3(5)
C(107)—C(114)—C(111)	118,1(5)	C(207)—C(214)—C(211)	117,9(5)
C(114)—C(107)—C(108)	121,5(6)	C(214)—C(207)—C(208)	121,2(6)
C(107)—C(108)—C(109)	118,8(6)	C(207)—C(208)—C(209)	119,0(6)
C(108)—C(109)—N(110)	120,1(6)	C(208)—C(209)—N(210)	120,4(6)
C(109)—N(110)—C(111)	123,1(5)	C(209)—N(210)—C(211)	122,8(5)
N(110)—C(111)—C(112)	122,2(5)	N(210)—C(211)—C(212)	122,0(5)
N(110)—C(111)—C(114)	118,2(5)	N(210)—C(211)—C(214)	118,7(5)
C(111)—C(112)—N(101)	122,2(5)	C(211)—C(212)—N(201)	122,0(5)
C(111)—C(112)—C(113)	120,0(5)	C(211)—C(212)—C(213)	119,5(5)
C(112)—C(111)—C(114)	119,6(5)	C(212)—C(211)—C(214)	119,2(5)
C(112)—N(101)—C(102)	123,9(5)	C(212)—N(201)—C(202)	122,2(5)
O(11)—Cl(1)—O(12)	108,1(3)	O(21)—Cl(2)—O(22)	108,4(3)
O(11)—Cl(1)—O(13)	109,4(3)	O(21)—Cl(2)—O(23)	109,5(3)
O(11)—Cl(1)—O(14)	109,4(3)	O(21)—Cl(2)—O(24)	108,8(3)
O(12)—Cl(1)—O(13)	111,0(3)	O(22)—Cl(2)—O(23)	109,8(3)
O(12)—Cl(1)—O(14)	109,2(3)	O(22)—Cl(2)—O(24)	108,8(3)
O(13)—Cl(1)—O(14)	109,6(3)	O(23)—Cl(2)—O(24)	111,5(3)
O(31)—Cl(3)—O(32)	110,5(3)	O(41)—Cl(4)—O(42)	110,0(3)
O(31)—Cl(3)—O(33)	109,8(3)	O(41)—Cl(4)—O(43)	108,2(3)
O(31)—Cl(3)—O(34)	108,2(3)	O(41)—Cl(4)—O(44)	109,5(3)
O(32)—Cl(3)—O(33)	109,6(3)	O(42)—Cl(4)—O(43)	108,6(3)
O(32)—Cl(3)—O(34)	109,7(3)	O(42)—Cl(4)—O(44)	109,9(3)
O(33)—Cl(3)—O(34)	109,0(3)	O(43)—Cl(4)—O(44)	110,5(3)
H(1a)—O(11)—H(1b)	107(5)	H(2a)—O(21)—H(2b)	112(5)

### Description de la structure et discussion

La Fig. 1 représente la projection sur la face (100) de la portion de la structure définie par  $0 \leq x \leq 0,5$ . Toutefois, quelques atomes d'oxygène situés en dehors de ce domaine, mais liés à des atomes de chlore qui s'y trouvent, ont aussi été représentés; ils sont signalés par

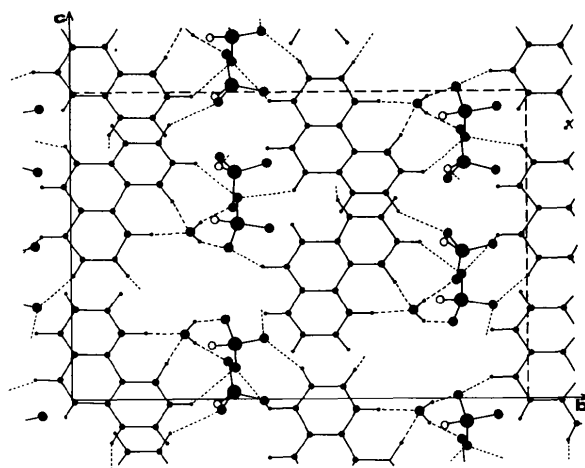


Fig. 1. Projection sur la face (100) de la portion de la structure définie par  $0 \leq x \leq 0,5$ .

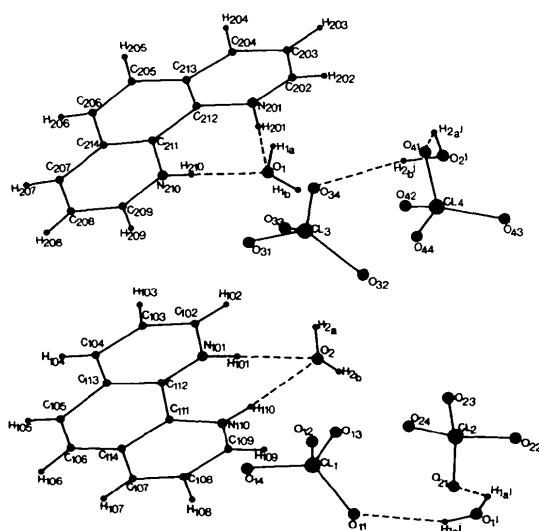


Fig. 2. Numérotation des atomes. Les liaisons hydrogène du type C-H...O n'ont pas été représentées.

des cercles clairs. (Le schéma correspondant à l'intervalle  $0,5 \leq x \leq 1$  se déduit de la Fig. 1 par centrosymétrie.)

Les atomes sont désignés par le symbole de l'élément correspondant accompagné d'un numéro qui permet de distinguer les atomes de même nature. La numérotation adoptée est indiquée sur la Fig. 2.

L'unité asymétrique contient deux groupements phénanthroline, quatre groupements perchlorate et deux molécules d'eau. Dans le chlorhydrate (Thevenet, Toffoli, Rodier & Céolin, 1977), le dinitrate (Thevenet & Rodier, 1978a) ou le sulfate d'o-phénanthroline (Thevenet & Rodier, 1978b), un seul atome d'azote du noyau phénanthroline fixe un proton. Dans le composé

Tableau 4. Distances (Å) aux plans moyens

Plan 1: défini par les atomes N(101), N(110), C(102), ..., C(114)

$$\text{Equation du plan dans l'espace direct:} \\ 9,8766x - 0,3083y - 6,9992z - 1,5528 = 0$$

Plan 2: défini par les atomes N(201), N(210), C(202), ..., C(214)

$$\text{Equation du plan dans l'espace direct:} \\ 9,8992x + 0,0064y - 6,9577z + 1,8804 = 0$$

Distances au plan 1		Distances au plan 2	
N(101)	-0,01	N(201)	-0,04
N(110)	0,01	N(210)	-0,01
C(102)	0,00	C(202)	-0,01
C(103)	0,01	C(203)	0,05
C(104)	0,00	C(204)	0,04
C(105)	-0,01	C(205)	-0,02
C(106)	0,01	C(206)	-0,02
C(107)	0,00	C(207)	0,02
C(108)	-0,02	C(208)	0,02
C(109)	0,00	C(209)	0,01
C(111)	0,01	C(211)	-0,01
C(112)	0,00	C(212)	-0,02
C(113)	0,00	C(213)	-0,01
C(114)	0,00	C(214)	0,00
C(202)	-3,55	C(102)	3,47
C(203)	-3,48	C(103)	3,46
C(205)	-3,50	C(105)	3,42
C(206)	-3,43	C(106)	3,44
C(208)	-3,44	C(108)	3,47
C(209)	-3,47	C(109)	3,50

Tableau 5. Liaisons hydrogène

O(1)...H(201)	1,74 (5) Å		
O(1)...N(201)	2,791 (6)	N(201)-H(201)...O(1)	166 (4)°
O(1)...H(210)	1,78 (5)		
O(1)...N(210)	2,721 (6)	N(210)-H(210)...O(1)	172 (5)
O(2)...H(101)	1,74 (5)		
O(2)...N(101)	2,759 (6)	N(101)-H(101)...O(2)	173 (4)
O(2)...H(110)	1,76 (5)		
O(2)...N(110)	2,760 (6)	N(110)-H(110)...O(2)	175 (4)
O(21')...H(1a)	1,82 (5)		
O(21')...O(1)	2,766 (6)	O(1)-H(1a)...O(21')	167 (3)
O(11')...H(1b)	1,99 (5)		
O(11')...O(1)	2,796 (6)	O(1)-H(1b)...O(11')	164 (5)
O(41')...H(2a)	1,95 (5)		
O(41')...O(2)	2,802 (6)	O(2)-H(2a)...O(41')	153 (5)
O(34')...H(2b)	2,05 (5)		
O(34')...O(2)	2,838 (6)	O(2)-H(2b)...O(34')	168 (5)
O(11 <sub>m</sub> ')...H(105)	2,48 (5)		
O(11 <sub>m</sub> ')...C(105)	3,272 (8)	C(105)-H(105)...O(11 <sub>m</sub> ')	135 (5)
O(42 <sub>m</sub> ')...H(107)	2,40 (6)		
O(42 <sub>m</sub> ')...C(107)	3,287 (8)	C(107)-H(107)...O(42 <sub>m</sub> ')	152 (5)
O(44')...H(109)	2,38 (5)		
O(44')...C(109)	3,273 (8)	C(109)-H(109)...O(44')	143 (5)
O(13')...H(202)	2,41 (5)		
O(13')...C(202)	3,237 (8)	C(202)-H(202)...O(13')	137 (5)
O(32')...H(203)	2,57 (5)		
O(32')...C(203)	3,237 (8)	C(203)-H(203)...O(32')	125 (5)
O(13 <sub>m</sub> ')...H(205)	2,53 (5)		
O(13 <sub>m</sub> ')...C(205)	3,247 (8)	C(205)-H(205)...O(13 <sub>m</sub> ')	121 (5)
O(14 <sub>m</sub> ')...H(205)	2,28 (5)		
O(14 <sub>m</sub> ')...C(205)	3,382 (8)	C(205)-H(205)...O(14 <sub>m</sub> ')	180 (5)
O(44 <sub>m</sub> ')...H(207)	2,47 (5)		
O(44 <sub>m</sub> ')...C(207)	3,244 (8)	C(207)-H(207)...O(44 <sub>m</sub> ')	128 (5)
O(42 <sub>m</sub> ')...H(208)	2,33 (5)		
O(42 <sub>m</sub> ')...C(208)	3,277 (8)	C(208)-H(208)...O(42 <sub>m</sub> ')	158 (5)
O(22')...H(209)	2,27 (5)		
O(22')...C(209)	3,270 (8)	C(209)-H(209)...O(22')	159 (5)

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

\* m indique que l'atome est situé dans une maille voisine de celle qui contient les autres atomes intervenant dans la liaison ou dans l'angle.

Tableau 6. Principales interactions de van der Waals (Å)

O(1)—O(13 <sup>j</sup> )	3,285 (7)	O(21)—O(43 <sup>j</sup> )	3,377 (7)	O(33)—C(102)	3,420 (8)
O(1)—O(33 <sup>j</sup> )	3,320 (6)	O(21)—N(110 <sub>m</sub> )	3,166 (6)	O(33)—N(201)	3,272 (7)
O(1)—O(43 <sup>j</sup> )	2,966 (7)	O(21)—C(107 <sub>m</sub> )	3,451 (8)	O(33)—N(210)	3,092 (6)
O(1)—C(209 <sub>m</sub> ) <sup>*</sup>	3,566 (8)	O(21)—C(108 <sub>m</sub> )	3,463 (8)	O(33)—C(211)	3,288 (7)
O(1)—C(211 <sub>m</sub> )	3,566 (6)	O(21)—C(109 <sub>m</sub> )	3,324 (8)	O(33)—C(212)	3,371 (7)
O(1)—C(212 <sub>m</sub> )	3,594 (6)	O(21)—C(111 <sub>m</sub> )	3,154 (8)	O(34)—O(44)	3,568 (7)
O(2)—O(12)	2,893 (6)	O(21)—C(114 <sub>m</sub> )	3,305 (7)	O(34)—C(103 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,578 (8)
O(2)—O(22)	3,147 (6)	O(22)—O(41 <sup>j</sup> )	3,439 (7)	O(34)—N(201)	3,272 (7)
O(2)—O(44 <sup>j</sup> )	3,352 (7)	O(22)—O(43 <sub>m</sub> <sup>j</sup> )	3,251 (7)	O(34)—C(202)	3,369 (7)
O(2)—C(111)	3,584 (7)	O(22)—N(101)	3,058 (6)	O(34)—C(203)	3,493 (7)
O(2)—C(112)	3,583 (7)	O(22)—N(110)	3,097 (7)	O(34)—C(204)	3,459 (7)
O(11)—O(33 <sup>j</sup> )	3,469 (7)	O(22)—C(111)	3,259 (7)	O(34)—C(212)	3,159 (7)
O(11)—C(203 <sub>m</sub> )	3,298 (7)	O(22)—C(112)	3,239 (7)	O(34)—C(213)	3,318 (7)
O(11)—C(204 <sub>m</sub> )	3,299 (7)	O(23)—O(43 <sup>j</sup> )	3,348 (7)	O(41)—C(104 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,437 (8)
O(12)—O(32 <sup>j</sup> )	3,514 (7)	O(23)—C(108 <sup>j</sup> )	3,470 (9)	O(41)—C(107 <sub>m</sub> )	3,508 (8)
O(12)—O(33 <sup>j</sup> )	3,325 (7)	O(23)—N(201 <sup>j</sup> )	3,527 (7)	O(41)—C(108 <sub>m</sub> )	3,363 (8)
O(12)—O(34 <sup>j</sup> )	3,388 (6)	O(23)—C(202 <sup>j</sup> )	3,317 (8)	O(42)—N(210 <sub>m</sub> )	3,372 (7)
O(12)—N(101)	2,937 (7)	O(24)—O(42)	3,124 (7)	O(42)—C(211 <sub>m</sub> )	3,223 (7)
O(12)—N(110)	3,062 (7)	O(24)—C(206 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,329 (8)	O(42)—C(214 <sub>m</sub> )	3,417 (7)
O(12)—C(111)	3,343 (7)	O(24)—C(208 <sub>m</sub> )	3,450 (9)	O(43)—C(108 <sub>m</sub> )	3,381 (9)
O(12)—C(112)	3,289 (7)	O(24)—C(209 <sub>m</sub> )	3,414 (9)	O(43)—N(201)	3,166 (7)
O(12)—C(203 <sub>m</sub> )	3,356 (8)	O(24)—C(214 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,544 (8)	O(43)—N(210)	2,943 (7)
O(12)—C(204 <sub>m</sub> )	3,566 (8)	O(31)—O(31 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,158 (7)	O(43)—C(211)	3,286 (7)
O(13)—O(23)	3,307 (8)	O(31)—C(102)	3,393 (9)	O(43)—C(212)	3,387 (7)
O(13)—N(201 <sup>j</sup> )	3,595 (7)	O(31)—C(103 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,461 (9)	O(44)—C(208 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	4,463 (7)
O(13)—C(206 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,305 (8)	O(31)—C(206 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,494 (9)		
O(14)—N(101)	3,311 (7)	O(31)—C(207 <sub>m</sub> <sup>i</sup> )	3,522 (9)		
O(14)—C(112)	3,187 (7)	O(32)—O(44)	3,184 (7)		
O(14)—C(113)	3,435 (7)	O(32)—C(109 <sup>j</sup> )	3,308 (8)		
O(14)—C(204 <sub>m</sub> )	3,379 (8)	O(32)—C(202 <sup>j</sup> )	3,378 (8)		

Code de symétrie: (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (j)  $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .\* *m* indique que l'atome est situé dans une maille voisine de celle que contient l'autre atome intervenant dans la liaison.

étudié, les deux atomes d'azote reçoivent chacun un ion H<sup>+</sup>. Il est donc possible d'écrire la formule de la combinaison: (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>·2ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. L'étude du spectre ultra-violet des solutions d'*o*-phénanthroline dans l'acide perchlorique de plus en plus concentré a déjà permis de mettre en évidence la forme diprotonée (Levillain, 1970).

La Fig. 1 et celle que l'on peut en déduire par centrosymétrie montrent l'alternance de couches 'ondulées' formées, les unes d'ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, les autres d'ions (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. L'orientation générale de ces couches est celle de la face (010). Les atomes de carbone et d'azote constituant les deux noyaux phénanthroline sont situés dans des plans quasi-parallèles (Tableau 4); en effet, l'angle de ces deux plans est égal à 0,9° et la distance des atomes appartenant à l'un des noyaux au plan défini par l'autre est voisine de 3,47 Å.

Les Tableaux 2 et 3 montrent que, dans les deux noyaux phénanthroline, les longueurs des liaisons homologues ainsi que leurs angles ont, aux incertitudes près, les mêmes valeurs. Ces distances et ces angles sont d'ailleurs tout à fait comparables aux distances et aux angles qui leur correspondent dans le chlor-

hydrate, le sulfate ou le dinitrate d'*o*-phénanthroline déjà cités.

Les quatre groupements perchlorate réalisent des tétraèdres relativement proches du tétraèdre régulier; les distances Cl—O vont de 1,421 à 1,449 Å et les angles O—Cl—O de 108,1 à 111,5°.

Des liaisons hydrogène unissent chaque molécule d'eau aux deux atomes, d'azote d'un groupement phénanthroline d'une part et à deux groupements perchlorate d'autre part (Figs. 1 et 2). On a donc, dans l'unité asymétrique, quatre liaisons N—H...O et quatre liaisons O—H...O dont les caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 5. En outre, il semble que l'on puisse admettre l'existence, entre les groupements phénanthroline et perchlorate, de plusieurs liaisons hydrogène du type C—H...O (Tableau 5). En effet, si l'on excepte la liaison C(205)—H(205)...O(14<sub>m</sub><sup>i</sup>), longue de 3,382 Å, dans laquelle, à l'incertitude près, les trois atomes sont alignés, les distances C—O sont comprises entre 3,237 et 3,287 Å, c'est-à-dire, voisines des distances C—O les plus grandes citées par Donohue (1968). Il convient toutefois de souligner que les liaisons C—H...O rapportées dans la littérature sont

généralement un peu plus courtes [3,00 à 3,22 Å (Hamilton & Ibers, 1968) et 3,00 à 3,28 Å (Donohue, 1968)] que celles rencontrées ici.

Les principales interactions de van der Waals sont rassemblées dans le Tableau 6.

### Références

DONOHUE, J. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, pp. 459–463, édité par A. RICH & N. DAVIDSON. San Francisco: Freeman.

GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.

HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.

LEVILLAIN, P. (1970). Thèse, Doctorat en Pharmacie. Faculté de Pharmacie, Paris (série E, n° 219).

STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

THEVENET, G. & RODIER, N. (1978a). *Acta Cryst.* B34, 880–882.

THEVENET, G. & RODIER, N. (1978b). *Acta Cryst.* B34, 1280–1283.

THEVENET, G., TOFFOLI, P., RODIER, N. & CÉOLIN, R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2526–2529.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 2599–2602

## Structure Cristalline du Perchlorate d'*o*-Phénanthroline: $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$

PAR GUY THEVENET, PATRICK TOFFOLI ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, 9 rue J.B. Clément,  
92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 24 février 1978, accepté le 5 avril 1978)

$C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$  is triclinic, space group  $P\bar{1}$ .  $a = 5.790$  (3),  $b = 9.766$  (5),  $c = 10.612$  (6) Å;  $\alpha = 93.12$  (5),  $\beta = 101.40$  (5),  $\gamma = 98.10$  (6)°.  $Z = 2$ . Data were collected on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer. The crystal structure has been determined by the heavy-atom method and refined by least-squares procedures to a residual  $R = 0.038$  for 1668 independent reflections. The hydrogen atom of the perchloric acid is donated to one N atom of the phenanthroline group. The geometry of the phenanthroline group is nearly identical with that found in the chlorhydrate, dinitrate, sulfate and diperchlorate derivatives.

### Introduction

Le perchlorate d'*o*-phénanthroline a été préparé par action de l'acide perchlorique dilué sur l'*o*-phénanthroline vers 80°C. L'analyse élémentaire indique que la combinaison ainsi obtenue contient 50,9% de carbone, 10,3% d'azote et 3,4% d'hydrogène. Compte tenu des incertitudes, ces résultats sont compatibles avec la formule  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$ , ou avec celle proposée par Rund & Keller (1970) pour le produit préparé à partir de l'acide chlorhydrique, du perchlorate de sodium et de l'*o*-phénanthroline, soit  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4 \cdot \frac{1}{4}H_2O$ . L'analyse thermogravimétrique, effectuée sur des cristaux finement broyés, montre, vers 80°C, une diminution de masse correspondant à 0,3 mol d'eau environ par groupement  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$  et paraît ainsi confirmer la formule de Rund & Keller.

### Données cristallographiques

Le monocristal utilisé mesure approximativement 0,17 × 0,25 × 0,30 mm. Les diagrammes de Weissenberg et

de précession qu'il a permis de réaliser mettent en évidence un réseau triclinique. Les paramètres indiqués ci-après ont été déterminés lors des mesures d'intensité avec un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 fonctionnant avec le rayonnement  $Mo K\alpha$ . Ces paramètres sont:  $a = 5,790$  (3),  $b = 9,766$  (5),  $c = 10,612$  (6) Å;  $\alpha = 93,12$  (5),  $\beta = 101,40$  (5),  $\gamma = 98,10$  (6)°.

La masse volumique, mesurée à l'aide de monocristaux [ $\mu_m = 1,60$  (3) g cm<sup>-3</sup>], autorise la présence dans la maille de deux unités formulaires de perchlorate anhydre ou de perchlorate légèrement hydraté. Dans le premier cas, la masse volumique calculée est  $\mu_c = 1,61$  g cm<sup>-3</sup>. Dans le deuxième, la maille contient au moins une molécule d'eau; autrement dit, la formule la plus proche du résultat de l'analyse thermogravimétrique est  $C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , laquelle attribue à la masse volumique calculée la valeur  $\mu'_c = 1,66$  g cm<sup>-3</sup>. Si la combinaison est anhydre, les groupes spatiaux  $P1$  et  $P\bar{1}$  sont tous les deux possibles; si elle est hydratée, seul convient le groupe  $P1$ . Pour choisir entre les deux formules et les deux groupes spatiaux, nous avons utilisé la répartition statistique des valeurs des facteurs