

Fig. 1. Coupe de la structure par le plan (110).

Le feuillet (GeTe) situé au centre du bloc des cinq feuillets (GeTe) a une disposition très symétrique, les six liaisons Ge—Te étant de longueurs égales, puisque

l'atome de germanium de ce feuillet est au centre de symétrie de la maille. Dans les feuillets (GeTe) situés de part et d'autre de celui-ci, l'atome de germanium n'est plus au centre du feuillet; il se déplace au sein de ceux-ci le long des axes ternaires, et d'autant plus que le feuillet GeTe auquel il appartient est plus proche du feuillet As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Nous montrerons dans un prochain article que les structures de tous les composés de la famille As<sub>2</sub>Ge<sub>n</sub>Te<sub>3+n</sub> se déduisent de la structure précédente, par l'alternance de motifs As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et de  $n$  motifs GeTe identiques à ceux qui ont été observés dans As<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>.

#### Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst. A* **31**, 417–425.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst. A* **27**, 683–684.  
 HAN WAN SHU, JAULMES, S., MAZURIER, A. & OLLITRAULT, R. (1986). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **302**, II, 557–560.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 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*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1987). C**43**, 2270–2272

## Structure du cyclo-Triphosphate Mixte de Cobalt–Rubidium Hexahydraté

PAR M. S. BELKHIRIA ET M. DABBABI

Faculté des Sciences et Techniques, Université de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie

ET M. BEN AMARA

Faculté de Médecine Dentaire, Université de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie

(Reçu le 16 février 1987, accepté le 27 juillet 1987)

**Abstract.** Rb<sub>4</sub>Co(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,  $M_r = 982.74$ , monoclinic,  $C2/m$ ,  $a = 13.216$  (3),  $b = 11.059$  (2),  $c = 10.026$  (2) Å,  $\beta = 126.71$  (1)°,  $V = 1174.7$  (9) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 2.74$  (5),  $D_x = 2.78$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Ag } \text{K}\alpha) = 0.5610$  Å,  $\mu = 5.007$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 938$ ,  $T = 298$  K. Final  $R = 0.051$  for 1130 observed independent reflexions. The cobalt(II) is octahedrally surrounded by four water molecules and two P<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup> ring anions in *trans* position giving a complex cobaltic anion [Co-(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Edge-sharing Rb(1)O<sub>8</sub> polyhedra link in order to form linear chains running parallel to the **b** direction. The [Rb(1)O<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> chains are bound by a bridge

of Rb(2)O<sub>10</sub> polyhedra pairs which are connected by CoO<sub>6</sub> octahedra via the O(W1)—O(W1) edge.

**Introduction.** Dans le cadre d'une étude systématique des cyclo-triphosphates mixtes hydratés d'éléments monovalents et de cobalt(II) de formule générale  $M^1\text{-Co}(\text{P}_3\text{O}_9)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  avec  $M^1 = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4$ , Ag ou Tl, la structure de (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Co(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O a été résolue (Belkhiria, Ben Amara & Dabbabi, 1987) et nous décrivons ici celle du cyclo-triphosphate de cobalt et de rubidium hexahydraté. Après neutralisation d'une solution concentrée d'acide cyclo-triphosphorique par

un mélange stoechiométrique de carbonates de cobalt et de rubidium (Jouini & Durif, 1983), des monocristaux ont été préparés par évaporation de cette solution à température ambiante pendant quelques semaines.

**Partie expérimentale.** Cristal: parallélépipède tronqué,  $0,083 \times 0,22 \times 0,23$  mm; densité: méthode pionométrique; appareillage: diffractomètre Philips PW 1100; monochromateur: graphite (radiation Ag  $K\alpha$ ); paramètres cristallins affinés à partir de 25 réflexions ( $15 < 2\theta < 27^\circ$ ); domaine de mesure:  $2$  à  $30^\circ (\theta)$ ; type de balayage:  $\omega$ ; largeur de balayage:  $(1,20 + 0,20 \tan \theta)^\circ$ ; vitesse de balayage:  $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ ; trois réflexions de référence: 444, 444 et 642; variation négligeable; 3007 réflexions mesurées ( $h: -20 \rightarrow 20$ ,  $k: -20 \rightarrow 20$ ,  $l: 0 \rightarrow 16$ ); 1538 réflexions indépendantes;  $R_{\text{int}} = 0,054$ . Les intensités sont corrigées de Lorentz-polarisation et de l'absorption après indexation des faces; facteurs de transmission: 0,1552 à 0,6914; 370 réflexions avec  $I < 3\sigma(I)$  et 38 réflexions mal mesurées avec  $|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| > 16$  sont éliminées; trois groupes spaciaux possibles,  $C2$ ,  $Cm$  et  $C2/m$ ; la résolution de la structure a été faite dans le groupe centrosymétrique en exploitant la fonction de Patterson et les synthèses de Fourier; l'affinement basé sur  $F$  et utilisant les facteurs thermiques anisotropes a conduit à  $R = 0,051$ ;  $wR = 0,055$ ;  $S = 3,981$ ; un schéma de pondération unitaire a été utilisé;  $(\Delta/\sigma) = 0,00$ ;  $\Delta\rho_{\text{max}} = 1,00 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Facteurs de diffusion atomique et valeurs de  $f'$  et  $f''$  sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La contribution des atomes

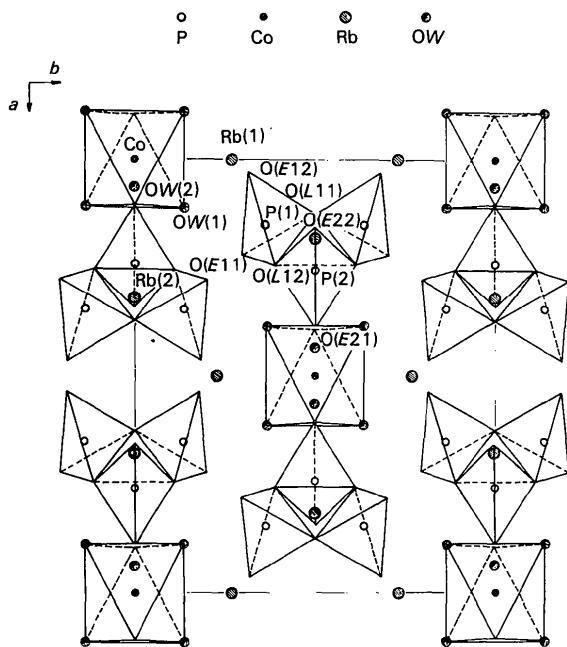


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{Rb}_4\text{Co}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  selon l'axe  $c$ .

Tableau 1. Coordonnées atomiques finales et facteurs thermiques  $B_{\text{eq}}$  avec écarts-type entre parenthèses

|        | $x$        | $y$        | $z$         | $B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$ |
|--------|------------|------------|-------------|--------------------------------|
| Rb(1)  | 0,0000     | 0,2708 (1) | 0,5000      | 3,41 (2)                       |
| Rb(2)  | 0,3191 (1) | 0,0000     | 0,0462 (1)  | 3,47 (2)                       |
| Co     | 0,0000     | 0,0000     | 0,0000      | 1,23 (3)                       |
| P(1)   | 0,1506 (1) | 0,3649 (2) | 0,2861 (2)  | 1,52 (3)                       |
| P(2)   | 0,2580 (2) | 0,5000     | 0,5943 (3)  | 1,44 (5)                       |
| O(L11) | 0,1268 (8) | 0,5000     | 0,2127 (8)  | 2,5 (2)                        |
| O(L12) | 0,2445 (5) | 0,3882 (5) | 0,4809 (5)  | 1,9 (1)                        |
| O(E11) | 0,2212 (4) | 0,2985 (5) | 0,2377 (6)  | 2,5 (1)                        |
| O(E12) | 0,0276 (4) | 0,3173 (5) | 0,2388 (6)  | 2,4 (1)                        |
| O(E21) | 0,3918 (6) | 0,5000     | 0,7445 (8)  | 1,8 (2)                        |
| O(E22) | 0,1561 (6) | 0,5000     | 0,6129 (9)  | 2,4 (2)                        |
| O(W1)  | 0,1096 (4) | 0,1370 (5) | -0,0073 (5) | 1,8 (1)                        |
| O(W2)  | 0,0642 (9) | 0,0000     | 0,6685 (15) | 6,4 (4)                        |

d'hydrogène a été négligée pour les molécules d'eau. Les calculs ont été effectués sur ordinateur PDP 11/34 utilisant les programmes SDP (Enraf-Nonius, 1980).

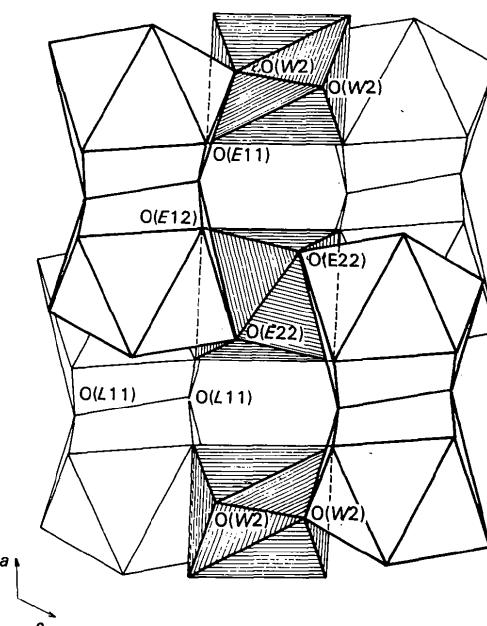
**Discussion.** La projection de la structure selon l'axe  $c$  est représentée sur la Fig. 1. Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques équivalents.\* Les distances interatomiques et les angles sont rassemblés dans le Tableau 2. Les caractéristiques géométriques du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  sont en bon accord avec celles rencontrées pour les *cyclo-triphosphates* (Jouini & Dabbabi, 1986). Dans les tétraèdres  $\text{P}(1)\text{O}_4$  et  $\text{P}(2)\text{O}_4$  les moyennes des distances P—O sont respectivement 1,542 et 1,547 Å et les moyennes des angles sont  $\langle \text{O—P}(1)—\text{O} \rangle = 109,22$  et  $\langle \text{O—P}(2)—\text{O} \rangle = 109,15^\circ$ . Le cycle  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  admet le miroir comme plan de symétrie sur lequel sont localisés l'atome P(2) avec ses deux oxygènes extérieurs O(E21) et O(E22) et l'oxygène O(L11) commun aux deux tétraèdres  $\text{P}(1)\text{O}_4$ . Une telle symétrie a déjà été rencontrée aussi bien pour le *cyclo-triphosphate* de cobalt(II) et de potassium heptahydrate  $\text{K}_4\text{Co}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Seethanen, Tordjman & Averbuch-Pouchot, 1978) que pour le *cyclo-triphosphate* de zinc(II) et de potassium tétrahydraté  $\text{K}_4\text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Seethanen, Durif & Averbuch-Pouchot, 1978). Le cobalt(II) situé sur le centre de symétrie, à l'intersection du miroir et de l'axe binaire, est coordonné à quatre molécules d'eau O(W1) et deux cycles  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  par l'oxygène extérieur O(E21) formant ainsi l'isomère *trans* de l'ion bis(*cyclo-triphosphato*)-tétraaquacobaltate(II):  $[\text{Co}(\text{P}_3\text{O}_9)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ . Le même isomère de ce complexe cobalt a été rencontré dans le *cyclo-triphosphate* de cobalt(II) et d'ammonium tétrahydraté  $(\text{NH}_4)_4\text{Co}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Belkhiria *et al.*, 1987) sans qu'aucune relation structurale n'ait pu être établie

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44281: 12 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 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

| Tétraèdre P(1)O <sub>4</sub>                 |                        |                               |           |           |
|--|------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|
| P(1)   | O(E11)                 | O(E12)                        | O(L11)    | O(L12)    |
| O(E11)                                       | 1,478 (3)              | 2,573 (4)                     | 2,492 (4) | 2,474 (4) |
| O(E12)                                       | 120,1 (2)              | 1,491 (3)                     | 2,506 (4) | 2,531 (4) |
| O(L11)                                       | 107,5 (2)              | 107,7 (2)                     | 1,611 (2) | 2,486 (4) |
| O(L12)                                       | 107,5 (2)              | 110,5 (2)                     | 102,0 (2) | 1,588 (3) |
| $\langle P(1)-O \rangle = 1,542 \text{ \AA}$ |                        |                               |           |           |
| Tétraèdre P(2)O <sub>4</sub>                 |                        |                               |           |           |
| P(2)   | O(E21)                 | O(E22)                        | O(L12)    | O(L12)    |
| O(E21)                                       | 1,487 (4)              | 2,556 (6)                     | 2,481 (4) | 2,481 (4) |
| O(E22)                                       | 119,8 (3)              | 1,467 (4)                     | 2,550 (5) | 2,550 (5) |
| O(L12)                                       | 106,1 (2)              | 111,5 (2)                     | 1,616 (3) | 2,473 (5) |
| O(L12)                                       | 106,1 (2)              | 111,5 (2)                     | 99,9 (2)  | 1,616 (3) |
| $\langle P(2)-O \rangle = 1,547 \text{ \AA}$ |                        |                               |           |           |
| P(1)-O(L11)-P(1)                             | 136,0 (3)              |                               |           |           |
| P(1)-O(L12)-P(2)                             | 131,7 (2)              |                               |           |           |
| P(1)-P(1)-P(2)                               | 59,28 (2)              |                               |           |           |
| P(1)-P(2)-P(1)                               | 61,45 (5)              |                               |           |           |
| P(1)-P(1)                                    |                        | 2,988 (2)                     |           |           |
| P(1)-P(2)                                    |                        | 2,924 (2)                     |           |           |
| Octaèdre CoO <sub>6</sub>                    |                        |                               |           |           |
| 2 × Co-O(E21)                                | 2,056 (4)              |                               |           |           |
| 4 × Co-O(W1)                                 | 2,127 (3)              |                               |           |           |
| 4 × O(E21)-O(W1)                             | 2,865 (4) et 3,049 (4) |                               |           |           |
| 2 × O(W1)-O(W1)                              | 3,029 (5) et 2,987 (5) |                               |           |           |
| 4 × O(E21)-Co-O(W1)                          | 86,4 (1) et 93,6 (1)   |                               |           |           |
| 2 × O(W1)-Co-O(W1)                           | 89,2 (1) et 90,8 (1)   |                               |           |           |
| Polyèdre Rb(1)O <sub>8</sub>                 |                        | Polyèdre Rb(2)O <sub>10</sub> |           |           |
| 2 × Rb(1)-O(E11)                             | 3,082 (3)              | Rb(2)-O(L11)                  | 3,348 (5) |           |
| 2 × Rb(1)-O(E12)                             | 2,898 (3)              | Rb(2)-O(L11)                  | 3,077 (5) |           |
| 2 × Rb(1)-O(E22)                             | 3,028 (2)              | 2 × Rb(2)-O(E11)              | 3,397 (3) |           |
| 2 × Rb(1)-O(W2)                              | 3,291 (3)              | 2 × Rb(2)-O(E12)              | 3,007 (3) |           |
|  |                        | Rb(2)-O(E22)                  | 3,232 (5) |           |
|  |                        | 2 × Rb(2)-O(W1)               | 2,911 (3) |           |
|  |                        | Rb(2)-O(W2)                   | 3,230 (7) |           |

entre les deux composés. L'octaèdre de coordination du cobalt est distordu; en effet la liaison Co—O varie de 2,056 à 2,127 Å et les angles sont compris entre 86,43 et 93,57°. La molécule d'eau O(W2) participe exclusivement à l'environnement oxygéné du rubidium. En se limitant à une sphère de rayon 3,5 Å, les atomes Rb(1) et Rb(2) ont respectivement les coordinences huit et dix. L'agencement des polyèdres Rb(1)O<sub>8</sub> et Rb(2)O<sub>10</sub> est représenté sur la Fig. 2. Les polyèdres Rb(1)O<sub>8</sub> partagent les deux arêtes O(E22)—O(E22) et O(W2)—O(W2) et se développent en chaînes infinies parallèlement à l'axe binaire. Les polyèdres Rb(2)O<sub>10</sub> sont groupés par paires en mettant en commun l'arête

Fig. 2. Agencement des polyèdres Rb(1)O<sub>8</sub> (hachurés) et Rb(2)O<sub>10</sub> dans la structure de Rb<sub>4</sub>Co(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

O(L11)—O(L11) et servent de pont reliant les chaînes [Rb(1)O<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> par les deux arêtes O(E11)—O(W2) et O(E12)—O(E22). Les paires [Rb(2)O<sub>10</sub>]<sub>2</sub> sont connectées par l'octaèdre CoO<sub>6</sub> à travers l'arête O(W1)—O(W1).

#### Références

- BELKHIRIA, M. S., BEN AMARA, M. & DABBABI, M. (1987). *Acta Cryst. C43*, 609–610.  
 Enraf–Nonius (1980). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays Bas.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 JOUINI, A. & DABBABI, M. (1986). *Acta Cryst. C42*, 268–270.  
 JOUINI, A. & DURIF, A. (1983). *C. R. Acad. Sci. Sér II*, **297**, 573–575.  
 SEETHANEN, D., DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1978). *Acta Cryst. B34*, 14–17.  
 SEETHANEN, D., TORDJMAN, I. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1978). *Acta Cryst. B34*, 2387–2390.

## Structure of a Rhodium(III) Complex with Trimethyltriethylenetetramine

BY JAMES A. MUIR, GRISSELL M. GOMEZ, MARISOL RODRIGUEZ, MARIEL M. MUIR AND LOURDES M. TORRES

Departments of Chemistry and Physics, University of Puerto Rico, Rio Piedras, PR 00931, USA

(Received 26 March 1987; accepted 14 July 1987)

**Abstract.** *4-cis-β-(SS)-Dichloro[(2S,5R,9S)-5-methyl-4,7-diazadecane-2,9-diamine]rhodium(III) chloride monohydrate*, [RhCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>)]Cl·H<sub>2</sub>O,  $M_r = 415.6$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8.538$  (2),  $b = 9.625$  (2),  $c = 20.655$  (4) Å,  $V = 1697.4$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.62$ ,  $D_m = 1.59$  g cm<sup>-3</sup> (flotation),  $Z = 4$ ,  $\lambda(Mo K\alpha)$