

Structure Cristalline d'un Sel Birubidique de l'EDTA

PAR MICHEL COTRAIT

Département de Chimie Physique et Laboratoire de Cristallographie associés au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence, France

(Reçu le 20 mai 1969)

Dirubidium ethylenediaminetetra-acetate dihydrate, $Rb_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ($Y = C_{10}H_{12}O_8N_2$), crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1$ with cell dimensions $a = 12.52$, $b = 8.11$, $c = 7.62$ Å, $\beta = 94.5^\circ$, $Z = 2$. The structure was solved by the heavy atom and refined by least-squares techniques. The final R index is 0.092. The structure is an ionic-type one; the cohesion of the crystal is due to hydrogen bonding between molecular ions H_2Y^{2-} and the water molecules. It is shown that the H_2Y^{2-} species belong to a zwitterion structure with the protonated N atoms, which are involved in trifurcated hydrogen bonds. The results are compared with those obtained from the dipotassium salt, in which the H_2Y^{2-} ion exists with a very different conformation.

La structure du sel birubidique de l'acide éthylène-diamine tétraacétique (EDTA) a été déterminée dans le cadre de l'étude générale du site de protonation et des liaisons hydrogène dans les acides aminopolycarboxyliques et leurs sels alcalins. Ces dernières années, nous avons montré (Novak, Cotrait, Jousot-Dubien & Lascombe, 1965; Novak, Cotrait, Jousot-Dubien, 1965 *a, b*) dans une série d'études par spectroscopie infrarouge que ces composés existent à l'état cristallin sous la forme d'ions bipolaires. Pour compléter ce travail, nous avons entrepris parallèlement l'étude cristallographique de l'acide EDTA et de ses sels.

Données expérimentales

Le sel birubidique hydraté de l'EDTA, $Rb_2H_2Y \cdot 2H_2O^*$ où Y répond à la formule brute $C_{10}O_8N_2H_{12}$, cristallise en plaquettes à partir de solutions aqueuses très concentrées.

Le groupe spatial et les dimensions de la maille ont été obtenus à partir des diagrammes de Bragg et de De Jong, la rotation du cristal s'effectuant autour de l'axe d'allongement b .

Les paramètres de la maille monoclinique sont :

$$a = 12,52 \pm 0,02 \quad b = 8,11 \pm 0,02 \quad c = 7,62 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \beta = 94^\circ 5' \pm 0^\circ 5' \quad V = 771 \text{ \AA}^3$$

Groupe spatial $P2_1$; nombre de molécules par maille: 2; $d_{théorique}$: 2,14; $d_{mesurée}$: 2,12.

Les intensités de 1214 réflexions indépendantes obtenues sur les rétigammes de De Jong, avec la radiation Cu $K\alpha$ ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité étalon. Aucune correction d'absorption ou de dispersion anormale n'a été effectuée.

Les facteurs de diffusion atomique employés ont été calculés à partir des coefficients de Brusentsev (1963).

* On représente conventionnellement le tétraacide EDTA par la formule condensée H_4Y .

Détermination de la structure

Les coordonnées des ions rubidium ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. La méthode de l'atome lourd doit être appliquée avec prudence car les vecteurs $F_M(hkl)$ et $F_{Rb}(hkl)$, qui représentent les facteurs de structure de la molécule entière et des seuls ions rubidium respectivement, peuvent présenter des différences de phases notables. Pour un nombre important de réflexions, la contribution globale des ions Rb^+ , $|F_{Rb}(hkl)|$ au facteur de structure observé $F_o(hkl)$ est négligeable.

Les premières synthèses de Fourier ont été réalisées en attribuant aux facteurs $F_o(hkl)$, la phase φ_{Rb} du terme $F_{Rb}(hkl)$, seulement lorsque $|F_{Rb}(hkl)| > F_o(hkl)$. Parmi les nombreux maximums observés sur les sections de densité électronique, seuls ceux qui paraissent expliquer les pseudo-atomes Rb^*C , Rb^*N , et Rb^*O de la fonction de Patterson ont été pris en considération. Nous avons pu mettre ainsi en évidence six atomes de la partie centrale de la molécule. Un nouveau calcul de densité électronique a été effectué en attribuant alors aux facteurs $F_o(hkl)$ les phases φ déduites des résultats précédents. Cette fois, seules les réflexions pour lesquelles $|F_o(hkl)| > 0,8 F_o(hkl)$ ont été prises en considération.

En opérant de la sorte, nous avons pu établir, après trois cycles d'approche successifs une hypothèse de structure. L'affinement de cette dernière par une méthode de 'moindres carrés' sur ordinateur IBM 1620 a pu être conduit jusqu'à une valeur du coefficient de reliabilité R égal à 0,128. Une pondération suivant la règle de Mills & Rollett (1961) a été introduite. L'affinement a ensuite été poursuivi sur IBM 360-44 en faisant intervenir des coefficients d'agitation thermique anisotrope β_{ij} des atomes. Le facteur de reliabilité final est $R = 0,092$, en tenant compte de l'ensemble des réflexions.

Le Tableau 1 donne les coordonnées x/a , y/b , z/c et les coefficients β_{ij} d'agitation thermique des atomes.

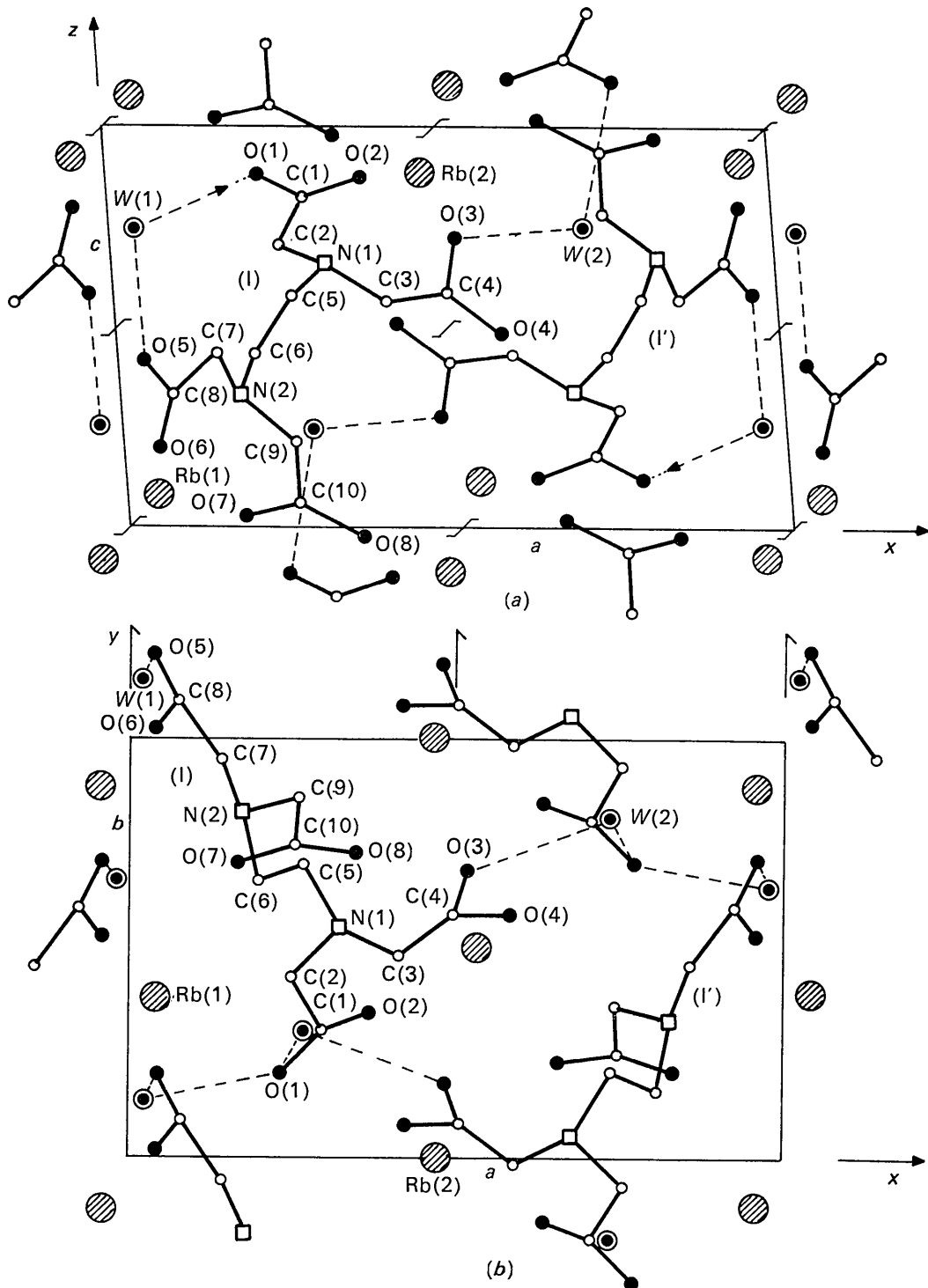


Fig. 1. (a) Projection de la structure parallèlement à l'axe $[010]$. (b) Projection de la structure parallèlement à l'axe $[001]$.

Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure observés et calculés ainsi que la phase φ .

Description de la structure

1. Configuration moléculaire

Les projections de la structure parallèlement aux axes [010] et [001] sont représentées sur la Fig. 1. La structure est de type ionique, la cohésion du cristal étant assurée par les interactions entre les ions Rb^+ , les molécules d'eau et les molécules ioniques H_2Y^{2-} .

La molécule, dont la configuration générale est représentée sur la Fig. 2, possède un pseudo-axe de symé-

trie binaire perpendiculaire au plan moyen de la chaîne centrale $\text{N}(1)\text{--C}(5)\text{--C}(6)\text{--N}(2)$ au milieu de la liaison $\text{C}(5)\text{--C}(6)$. La molécule primitivement centrosymétrique (symétrie $2/m$) a perdu son plan de symétrie par suite d'une légère torsion autour de l'axe $\text{C}(5)\text{--C}(6)$. Cette torsion amène en particulier, les atomes $\text{N}(1)$ et $\text{N}(2)$ à se trouver d'un même côté du plan moyen de la chaîne centrale, les atomes $\text{C}(5)$ et $\text{C}(6)$ étant situés de l'autre côté.

Les distances interatomiques, les angles de liaisons et leurs écarts types sont rassemblées dans le Tableau 3 et représentées sur la Fig. 3. Les distances C--N sont en moyenne de $1,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$, si l'on excepte la liaison

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope

	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
Rb(1)	0,0401	0,3843	0,0806	0,0049	0,0088	0,0069	0,0009	0,0017	+0,0010
Rb(2)	0,4746	-0,0006	0,8989	0,0050	0,0092	0,0086	-0,0009	0,0039	-0,0007
O(1)	0,2334	0,1945	0,8837	0,0094	0,0189	0,0144	-0,0098	0,0190	-0,0027
O(2)	0,3868	0,3290	0,8783	0,0047	0,0101	0,0088	-0,0063	0,0032	-0,0026
O(3)	0,5203	0,6788	0,7142	0,0039	0,0140	0,0102	-0,0024	-0,0185	-0,0024
O(4)	0,5826	0,5671	0,4767	0,0059	0,0162	0,0068	0,0013	-0,0091	0,0044
O(5)	0,0426	1,2098	0,4070	0,0065	0,0121	0,0057	0,0051	0,0016	-0,0032
O(6)	0,0567	1,0472	0,1807	0,0067	0,0108	0,0089	0,0013	-0,0097	-0,0044
O(7)	0,1720	0,6756	0,0260	0,0032	0,0127	0,0086	-0,0079	-0,0107	0,0023
O(8)	0,3448	0,7272	-0,0162	0,0038	0,0136	0,0062	-0,0006	-0,0044	0,0022
C(1)	0,2922	0,3072	0,8275	0,0037	0,0120	0,0069	0,0013	-0,0015	-0,0036
C(2)	0,2456	0,4320	0,7002	0,0033	0,0092	0,0094	-0,0032	-0,0009	-0,0005
C(3)	0,4113	0,4913	0,5557	0,0024	0,0098	0,0068	-0,0021	-0,0032	0,0041
C(4)	0,5106	0,5928	0,5862	0,0029	0,0121	0,0062	0,0051	-0,0056	-0,0020
C(5)	0,2743	0,7130	0,5893	0,0025	0,0064	0,0035	0,0030	-0,0022	-0,0020
C(6)	0,2005	0,6695	0,4352	0,0027	0,0062	0,0027	-0,0028	0,0035	-0,0042
C(7)	0,1482	0,9677	0,4354	0,0035	0,0059	0,0057	0,0020	-0,0021	-0,0031
C(8)	0,0778	1,0848	0,3290	0,0041	0,0087	0,0059	0,0007	-0,0015	0,0027
C(9)	0,2637	0,8582	0,2114	0,0029	0,0121	0,0023	-0,0083	-0,0039	0,0087
C(10)	0,2584	0,7412	0,0609	0,0032	0,0096	0,0021	-0,0019	+0,0070	-0,0010
N(1)	0,3261	0,5627	0,6637	0,0034	0,0093	0,0035	-0,0025	0,0019	-0,0015
N(2)	0,1770	0,8197	0,3296	0,0037	0,0076	0,0045	-0,0029	0,0025	-0,0016
W(1)	0,0385	1,1758	0,7455	0,0039	0,0114	0,0067	-0,0013	-0,0014	0,0008
W(2)	0,7208	0,8151	0,7615	0,0029	0,0113	0,0080	-0,0006	-0,0013	-0,0008

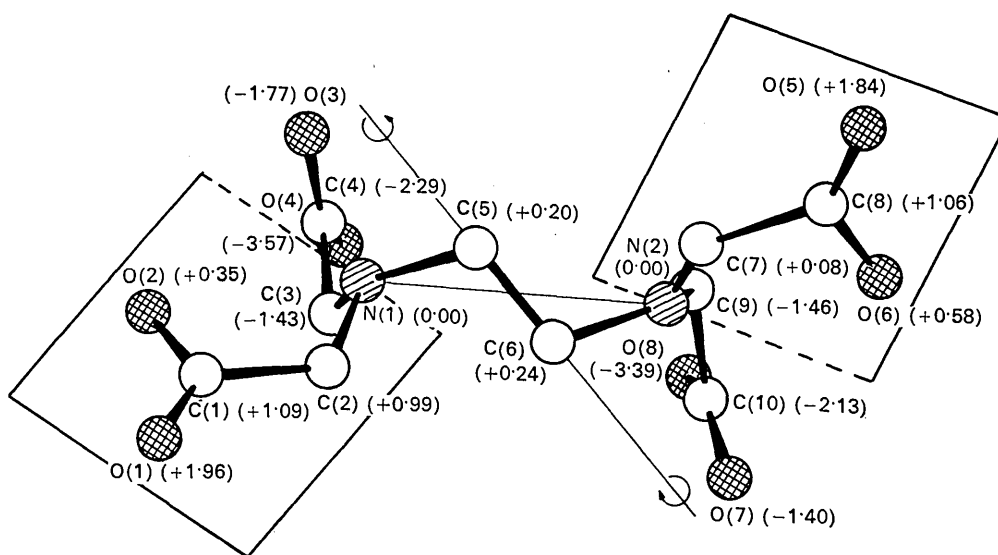


Fig. 2. Projection de la molécule sur le plan moyen de la chaîne centrale $\text{N}(1)$, $\text{C}(5)$, $\text{C}(6)$, $\text{N}(2)$. Les valeurs entre parenthèses représentent les distances en Å , des atomes à ce plan.

Tableau 2. Facteurs de structure observés, calculés et phases.

Table with 24 columns: H, K, L, F OBS, F CALC, PHI, H, K, L, F OBS, F CALC, PHI, H, K, L, F OBS, F CALC, PHI, H, K, L, F OBS, F CALC, PHI. The table contains numerical data for various factors and phases across multiple rows.

Tableau 2 (suite)

Table with columns: H, K, L, F OBS, F CALC, PHI, H, K, L, F OBS, F CALC, PHI, H, K, L, F OBS, F CALC, PHI, H, K, L, F OBS, F CALC, PHI. The table contains multiple rows of numerical data representing crystallographic parameters.

Tableau 2 (suite)

H	K	L	F OBS	F CALC	PHI	H	K	L	F OBS	F CALC	PHI	H	K	L	F OBS	F CALC	PHI	H	K	L	F OBS	F CALC	PHI
-4	6	4	7.80	7.68	148.07	8	7	0	28.11	27.32	-63.26	6	7	2	23.87	25.14	-65.41	-7	7	3	15.59	15.97	103.42
-5	6	4	15.47	17.87	135.18	9	7	0	20.38	21.16	75.86	7	7	2	14.31	15.21	31.50	-8	7	3	13.51	13.77	-153.41
-6	6	4	15.47	14.91	103.00	0	7	1	30.99	34.85	-56.13	8	7	2	12.52	12.97	-56.18	0	7	4	30.59	28.04	-52.81
-7	6	4	10.89	13.20	106.18	1	7	1	12.66	14.52	37.85	-1	7	2	21.42	23.83	73.45	1	7	4	21.90	21.41	21.83
0	6	5	17.27	18.59	-136.88	2	7	1	37.25	36.19	-62.05	-2	7	2	32.48	32.75	-83.97	2	7	4	19.88	17.60	-29.95
1	6	5	33.00	26.20	-102.33	3	7	1	27.87	28.55	38.10	-3	7	2	19.77	21.58	45.13	3	7	4	9.58	9.66	3.08
2	6	5	31.20	31.40	-131.09	4	7	1	40.31	40.12	-65.19	-4	7	2	13.06	11.73	-94.45	4	7	4	5.97	6.73	119.86
3	6	5	31.28	29.89	-27.39	5	7	1	36.08	36.78	37.13	-5	7	2	16.73	16.73	111.98	5	7	4	5.28	4.05	-138.96
4	6	5	17.81	18.36	-110.23	6	7	1	30.16	33.05	-58.80	-6	7	2	12.28	12.52	-168.25	6	7	4	11.14	13.32	110.90
5	6	5	24.90	21.86	-31.88	7	7	1	23.45	23.85	49.14	-7	7	2	13.56	14.77	179.32	-1	7	4	26.91	26.00	16.81
-1	6	5	38.52	39.20	-14.63	8	7	1	17.00	18.32	-63.80	-8	7	2	18.41	17.99	139.69	-2	7	4	42.21	36.17	-47.27
-2	6	5	17.81	24.87	-195.01	-1	7	1	21.00	22.02	10.33	0	7	3	45.80	46.29	-46.61	-3	7	4	27.34	24.46	24.46
-3	6	5	23.76	22.11	-74.7	-2	7	1	7.81	6.11	-126.64	1	7	3	27.60	27.80	31.83	-4	7	4	29.71	28.48	-53.27
-4	6	5	19.36	17.24	167.53	-3	7	1	8.47	9.79	-150.61	2	7	3	41.41	39.72	-55.70	-5	7	4	18.06	19.77	31.76
-5	6	5	15.96	19.38	64.00	-4	7	1	13.54	14.84	108.61	3	7	3	12.07	12.65	46.94	-6	7	4	22.60	24.62	-54.08
0	6	6	25.13	24.62	-125.45	-5	7	1	8.07	8.55	147.65	4	7	3	25.74	25.22	-68.58	-7	7	4	14.92	15.90	61.88
1	6	6	29.91	28.62	-54.80	-6	7	1	16.97	19.17	142.53	5	7	3	9.51	9.65	55.18	0	7	5	16.17	14.80	8.05
-1	6	6	30.22	28.93	-37.57	-7	7	1	17.83	15.81	178.63	6	7	3	10.58	12.08	-41.90	1	7	5	9.30	9.35	-33.36
						-8	7	1	29.64	29.11	137.07	7	7	3	2.72	4.30	128.16	3	7	5	10.23	10.39	-129.23
1	7	0	6.39	9.29	55.11	1	7	2	20.89	23.73	31.13	-2	7	3	29.50	28.89	-51.14	-1	7	5	17.59	17.59	-44.19
2	7	0	28.56	31.91	-36.20	2	7	2	44.15	46.65	-49.89	-3	7	3	16.25	14.90	67.13	-2	7	5	26.89	25.19	-20.05
3	7	0	13.32	16.54	-37.18	3	7	2	38.37	35.88	30.20	-4	7	3	29.31	30.85	-78.28	-3	7	5	13.94	14.68	17.66
4	7	0	13.51	16.84	-62.55	4	7	2	25.90	26.90	-49.29	-5	7	3	26.99	26.64	74.59	-4	7	5	29.76	27.66	-37.47
5	7	0	7.99	8.04	46.38	5	7	2	17.05	17.60	13.30	-6	7	3	22.60	21.15	-91.58	-5	7	5	12.15	14.35	15.31
7	7	0	24.97	26.91	23.90																		

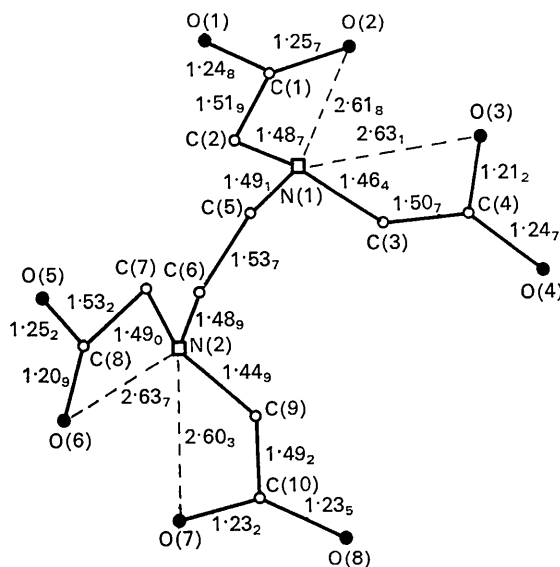
N(2)-C(9) anormalement courte; les angles C-N-C sont en moyenne de $111^{\circ}5 \pm 3^{\circ}$. Les distances C-C

des groupements C-C \leftarrow O plans, sont en moyenne de

$1,51 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et les distances C-O de $1,245 \pm 0,015 \text{ \AA}$, si l'on exclut les liaisons très courtes C(4)-O(3) et C(8)-O(6)*. Les angles O-C-O sont en moyenne de $125^{\circ} \pm 2^{\circ}$. Les angles O-C-C sont de $119^{\circ}5 \pm 2^{\circ}$ pour les angles internes O $_i$ -C-C, et de $115^{\circ}5 \pm 2^{\circ}5$ pour les angles externes O $_e$ -C-C. Soulignons qu'il y a accord satisfaisant entre nos valeurs et celles trouvées pour la plupart des nombreux aminoacides, dont la structure a été déterminée jusqu'à ce jour (Marsh & Donohue, 1967).

Les groupements N-C-C \leftarrow O sont approximativement plans; les équations des plans moyens et les écarts en \AA des atomes à ce plan sont donnés ci-dessous:

* Voir plus loin (§ 2-2).



Groupement O(1), C(1), O(2), C(2), N(1)

$$0,3273x - 0,5663y - 0,7561z + 5,189 = 0$$

$$O(1) -0,028 \quad C(1) 0,026 \quad N(1) -0,027$$

$$O(2) -0,009 \quad C(2) 0,024$$

Groupement O(5), C(8), O(6), C(7), N(2)

$$0,8333x - 0,5505y - 0,2413z - 4,408 = 0$$

$$O(5) -0,026 \quad C(8) 0,023 \quad N(2) 0,021$$

$$O(6) 0,002 \quad C(7) 0,024$$

Groupement O(3), C(4), O(4), C(3), N(1)

$$0,2940x - 0,7447y + 0,5970z - 0,849 = 0$$

$$O(3) 0,078 \quad C(4) 0,004 \quad N(1) -0,155$$

$$O(4) -0,052 \quad C(3) 0,124$$

Groupement O(7), O(8), C(10), C(9), N(2)

$$0,3853x - 0,7586y + 0,5225z + 3,066 = 0$$

$$O(7) -0,158 \quad C(9) -0,014 \quad N(2) 0,117$$

$$O(8) 0,188 \quad C(10) -0,143$$

Les écarts au plan moyen ne sont pas significatifs

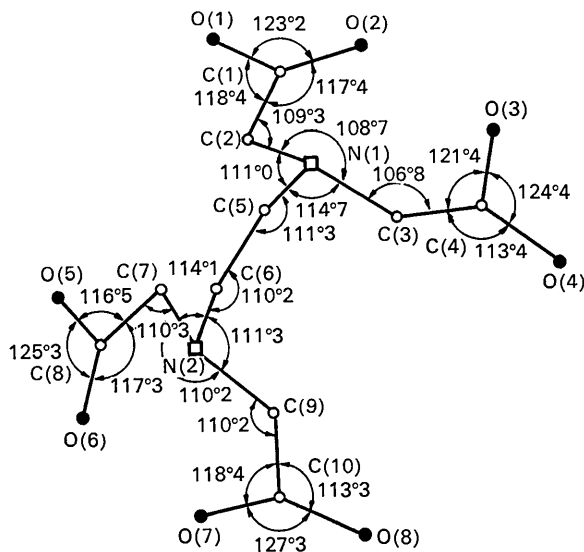
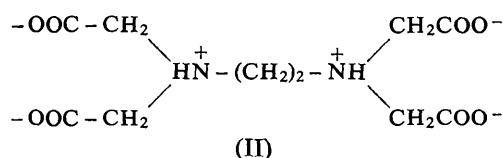
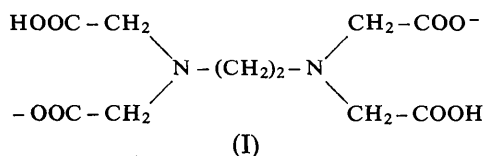


Fig. 3. Distances et angles interatomiques pour l'ion H_2Y^{2-} .

(test de Pearson négatif) pour les deux premiers groupements; les deux autres, en revanche, ne sont qu'approximativement plans.

2. Etude du site de protonation; discussion

Les deux types de formule (I) et (II) peuvent être envisagées pour molécule ionique H_2Y^{2-} , suivant le site de protonation envisagé. La formule (I) est celle d'un acide polycarboxylique normal, alors que la formule (II) est celle d'un ion bipolaire:



Un examen attentif des résultats cristallographiques montre d'une manière très nette, que l'ion H_2Y^{2-} est un ion bipolaire représenté par la formule (II). En effet:

1. Les angles C-N-C, en moyenne de $111^\circ 5$ correspondent, sans aucun doute à des atomes d'azote quaternaires et impliquent donc la présence de groupements NH^+ .

2. Les distances C-O, de 1,245 Å en moyenne, sont celles qui sont habituellement trouvées dans les sels d'acides carboxyliques $\text{R}-\text{COO}-\text{M}^+$. Toutefois, les distances C(4)-O(3) et C(8)-O(6), beaucoup plus courtes, (elles sont proches des distances des groupements cétoniques C=O) laisseraient croire à la présence de groupe-

ments acides $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. Il n'en est rien, l'absence des liaisons adjacentes C-O voisines de 1,30 Å excluant l'existence de tels groupements; d'ailleurs l'écart à la valeur moyenne n'est pas très significatif.

3. Les quatre branches $\text{N}-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O}_e \\ \diagdown \\ \text{O}_i \end{array}$ sont planes; les

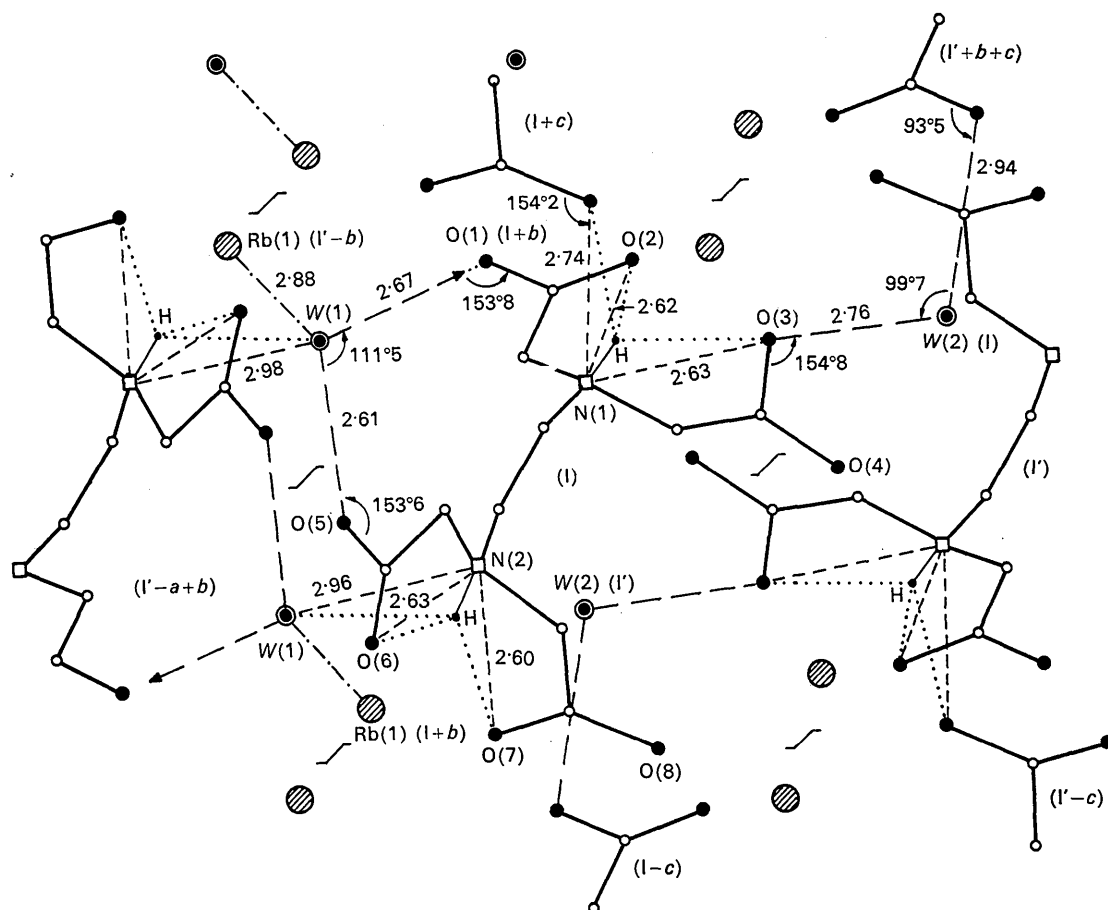


Fig. 4. Liaisons hydrogène intramoléculaires $\text{NH}^+\cdots\text{OOC}$ et liaisons avec les molécules d'eau.

groupements COO sont repliés de façon que l'un des atomes d'oxygène, que nous désignons ici par O_i , soit le plus près possible de l'atome d'azote, probablement protoné. Les distances $N \dots O_i$ de $2,62 \pm 0,02$ Å en moyenne, sont très courtes et ne peuvent s'expliquer que par des liaisons chélatées entre chaque groupement NH^+ et les groupements COO^- adjacents.

Une liaison du même type a été mise en évidence

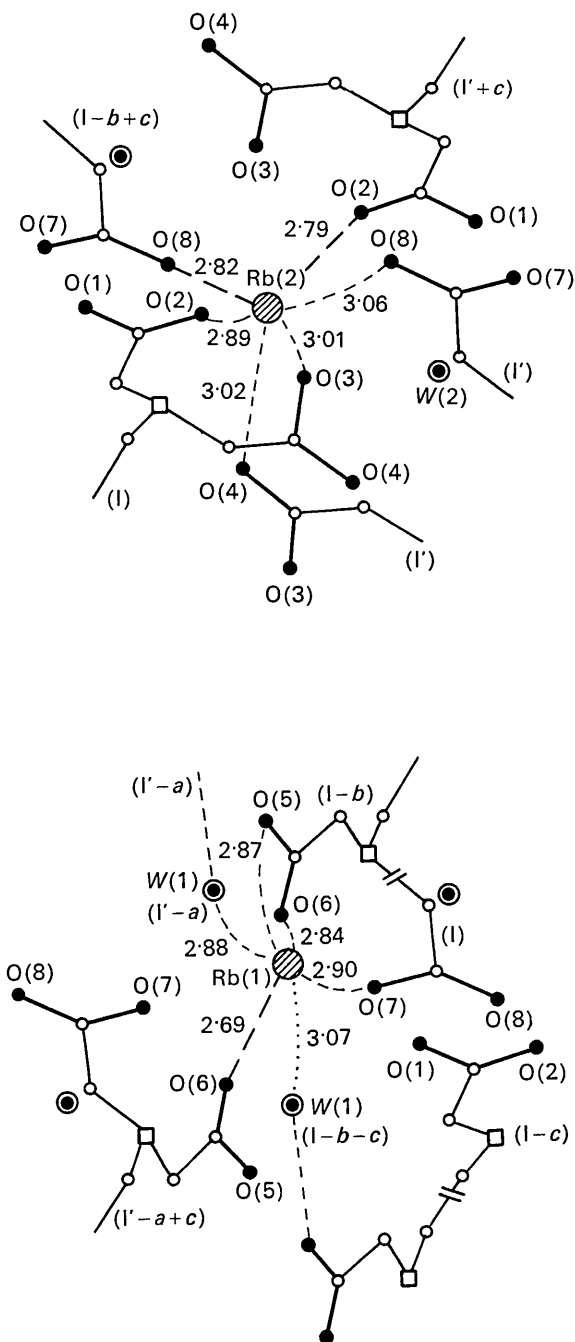


Fig. 5. Entourage des ions rubidium.

dans l'acide nitrilotriacétique, ion bipolaire de formule $(HOOC \cdot CH_2)_2NH^+CH_2COO^-$: le groupement COO^- est chélaté par liaison hydrogène au groupement NH^+ , la distance $N \dots O_i$ étant alors égale à 2,63 Å (Stanford, 1967). Rappelons que la valeur moyenne de la distance $NH^+ \dots O^-$, établie à partir d'un grand nombre d'acides aminés, est de $2,83 \pm 0,12$ Å pour les liaisons linéaires intermoléculaires (Wallwork, 1962).

4. Les distances entre atomes d'oxygène appartenant à des molécules ioniques H_2Y^{2-} voisines sont trop grandes ($dO \dots O > 3,5$ Å) pour que des liaisons hydrogène intermoléculaires du type sel-acide $COO^- \dots HOOC$, puissent être envisagées.

Il y a accord complet entre la présente étude cristallographique et les études antérieures par spectroscopie infrarouge (Novak, Cotrait, Joussot-Dubien & Lascombe, 1965). Dans ces dernières, nous avons montré que l'ion H_2Y^{2-} est un ion bipolaire et avons évoqué la possibilité des liaisons hydrogène chélatées entre chaque groupement NH^+ et les groupements COO^- voisins.

3. Etude des liaisons hydrogène

La position des atomes d'hydrogène ne pouvant être précisée, on ne peut qu'émettre des hypothèses sur la force des interactions entre chaque groupement NH^+ et les groupements COO^- voisins.

Le réseau des liaisons hydrogène ainsi que les distances correspondantes sont représentés sur la Fig. 4. Aux liaisons hydrogène fortes intramoléculaires $NH^+ \dots OOC$, déjà citées, s'ajoute une troisième liaison hydrogène plus faible, de type intermoléculaire. Pour le groupement $N(1)H^+$, cette dernière assez forte, s'effectue avec un groupement COO^- d'une molécule voisine (distance $N(1) \dots O = 2,74$ Å). Elle est plus faible pour le second groupement $N(2)H^+$ lié à une molécule d'eau $W(1)$ (distance $N(2) \dots O = 2,96$ Å.) Chaque atome d'hydrogène serait donc entouré par l'atome d'azote et trois atomes d'oxygène chargés négativement. Ainsi chaque groupement NH^+ se trouve-t-il engagé dans un système de liaisons hydrogène non linéaires, de type trifide.

Les deux molécules d'eau $W(1)$ et $W(2)$ sont très dissemblables. La première $W(1)$ joue un rôle important dans la cohésion cristalline. Elle réunit une molécule (I) à son homologue (I+b) par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène très fortes de 2,61 et 2,67 Å respectivement. Rappelons que pour un grand nombre de sels hydratés, les distances $O-H \dots O$ sont comprises entre 2,62 et 2,88 Å (Wallwork, 1962). La molécule $W(1)$ est également liée à un ion $Rb^+(1)$ et au groupement $N(2)H^+$ d'une molécule voisine. La 2ème molécule d'eau $W(2)$ n'est liée à aucun ion Rb^+ . Elle établit un pont par liaison hydrogène, assez lâche, entre la molécule (I) et son homologue (I'+b+c) (distances $W(2) \dots O$ respectivement égales à 2,76 et 2,94 Å).

4. Entourage des ions rubidium

L'assemblage des ions H_2Y^{2-} autour des ions rubi-

dium se fait de telle sorte que le centre de chacun d'eux soit équidistant des ions $\text{Rb}^+(1)$ et $\text{Rb}^+(2)$. Chaque ion H_2Y^{2-} ayant une certaine rigidité par suite des liaisons intramoléculeaires $\text{NH}\dots\text{OOC}$, il en résulte que cet assemblage est très irrégulier, ainsi qu'on peut le constater sur la Fig. 5,

L'ion $\text{Rb}^+(1)$ hydraté, est pentacoordonné: les liaisons $\text{Rb}^+\dots\text{O}$ assez fortes, sont comprises entre 2,69 et 2,90 Å. En revanche, l'ion $\text{Rb}^+(2)$ hexacoordonné n'est pas hydraté: les distances $\text{Rb}^+\dots\text{O}$ s'échelonnent entre 2,79 et 3,06 Å. Dans un grand nombre de structures ioniques l'ion Rb^+ est coordonné à huit ou neuf atomes d'oxygène chargés négativement, avec des distances $\text{Rb}^+\dots\text{O}$ comprises entre 2,76 et 3,10 Å (Golic & Speakman, 1965; Gurr, 1963).

5. Configuration de l'ion H_2Y^{2-} dans le sel bipotassique

La structure du sel birubidique $\text{Rb}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mérite d'être comparée à celle du sel bipotassique $\text{K}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cotrait, 1965). Ce dernier cristallise dans le système monoclinique, groupe $P2_1/n$. Les paramètres de la maille sont les suivants:

$$a = 9,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 18,72 \pm 0,03$$

$$c = 8,90 \pm 0,02$$

$$\beta = 93^\circ 9' \pm 0^\circ 4'$$

et il y a quatre molécules par maille.

La configuration de la molécule ionique H_2Y^{2-} est représentée sur la Fig. 6. L'ion H_2Y^{2-} possède un axe

Tableau 3. Distances et angles interatomiques dans l'ion H_2Y^{2-}

Distance	l Å	$\sigma(l)$ Å	Angle	α°	$\sigma(\alpha)^\circ$
C(1)—O(1)	1,248	0,021	O(1)—C(1)—O(2)	123,2	1,6
C(1)—O(2)	1,257	0,023	O(3)—C(4)—O(4)	124,4	1,6
C(4)—O(3)	1,212	0,021	O(5)—C(8)—O(6)	125,3	1,5
C(4)—O(4)	1,247	0,022	O(7)—C(10)—O(8)	127,3	1,4
C(8)—O(5)	1,252	0,020	O(2)—C(1)—C(2)	117,4	1,5
C(8)—O(6)	1,209	0,023	O(3)—C(4)—C(3)	121,4	1,5
C(10)—O(7)	1,232	0,019	O(6)—C(8)—C(7)	117,3	1,4
C(10)—O(8)	1,235	0,018	O(7)—C(10)—C(9)	118,4	1,3
C(1)—C(2)	1,519	0,024	O(1)—C(1)—C(2)	118,5	1,6
C(3)—C(4)	1,507	0,023	O(4)—C(4)—C(3)	113,4	1,5
C(7)—C(8)	1,532	0,022	O(5)—C(8)—C(7)	116,5	1,4
C(9)—C(10)	1,492	0,023	O(8)—C(10)—C(9)	113,5	1,3
C(5)—C(6)	1,537	0,019	C(2)—N(1)—C(3)	108,7	1,1
N(1)—C(2)	1,487	0,020	C(2)—N(1)—C(5)	111,0	1,1
N(1)—C(3)	1,464	0,019	C(3)—N(1)—C(5)	114,7	1,2
N(1)—C(5)	1,491	0,018	C(6)—N(2)—C(7)	114,1	1,2
N(2)—C(6)	1,489	0,017	C(6)—N(2)—C(9)	110,2	1,1
N(2)—C(7)	1,490	0,019	C(7)—N(2)—C(9)	111,3	1,1
N(2)—C(9)	1,449	0,021	C(1)—C(2)—N(1)	109,3	1,3
			C(4)—C(3)—N(1)	106,8	1,2
			C(4)—C(6)—N(1)	111,3	1,1
			C(8)—C(7)—N(2)	110,3	1,2
			C(10)—C(9)—N(2)	110,2	1,2
			C(5)—C(6)—N(2)	110,2	1,2

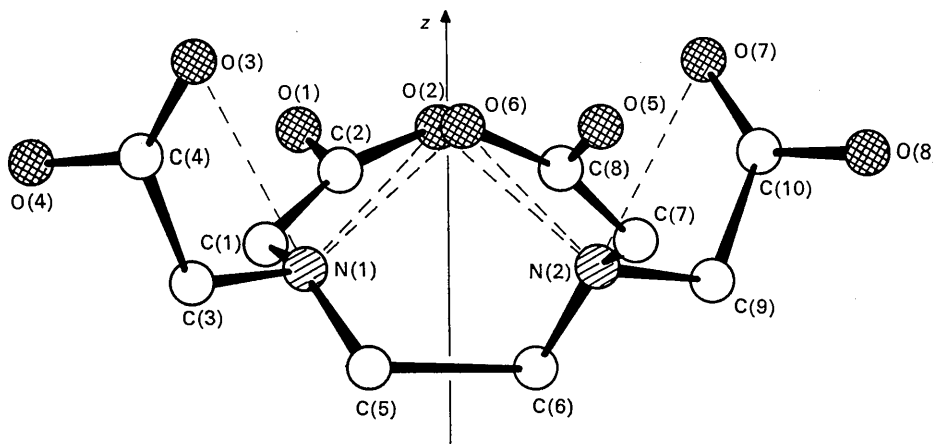


Fig. 6. Configuration de l'ion H_2Y^{2-} dans le sel dipotassique.

de symétrie binaire, pratiquement parallèle à l'axe [001] (axe de croissance du cristal) passant par le milieu de la liaison C(5)–C(6). Il en résulte entre autres que les

quatre branches $C-C \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ \diagup \\ O \end{matrix}$ sont situés d'un même côté.

d'un plan perpendiculaire à l'axe 2 et contenant la liaison C(5)–C(6).

Le passage pour l'ion H_2Y^{2-} , d'une symétrie du type $2/m$ dans le sel birubidique à une symétrie du type 2 dans le sel bipotassique est *a priori* assez surprenante. Elle devrait toutefois pouvoir s'expliquer par le pouvoir polarisant plus élevé pour l'ion K^+ que pour l'ion Rb^+ . C'est ainsi que dans le sel bipotassique, l'un des ions K^+ hexacoordonné, est lié à trois oxygènes appartenant à un même ion H_2Y^{2-} , alors que chaque ion Rb^+ est lié à des oxygènes appartenant à des molécules différentes.

Ici encore, la configuration générale de l'ion H_2Y^{2-} est compatible avec une formule de type ion bipolaire. En effet:

1. Les angles C–N–C voisins de 110° correspondent certainement à des atomes d'azote protonés NH^+ .

2. Dans les branches $N-C-C \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ \diagup \\ O \end{matrix}$ approximativement planes, les groupements COO^- sont repliés de façon que l'un des atomes d'oxygène soit le plus près possible de l'atome d'hydrogène d'un groupement NH^+ .

Chaque groupement NH^+ est engagé dans des liaisons d'hydrogène intramoléculaires de type trifide, avec les groupements COO^- voisins puisque:

1. L'atome N(1) est proche des atomes d'oxygène O(2), O(3) et O(6).

2. L'atome N(2) est proche des atomes d'oxygène O(7), O(2) et O(6).

Ainsi, dans les deux sels alcalins bihydratés de l'EDTA, l'ion H_2Y^{2-} est un ion bipolaire, où les atomes d'azote sont protonés. L'hydrogène du groupement NH^+ est engagé, dans les deux cas, dans des liaisons hydrogène de type trifide. Dans le cas du sel de Rubidium, l'une des liaisons est intermoléculaire, alors qu'elles sont toutes trois, intramoléculaires dans le sel de potassium. L'ion H_2Y^{2-} de symétrie $2/m$ dans le sel birubidique possède une symétrie 2 dans le sel bipotassique.

References

- BRUSENTSEV, F. A. (1963). *Soviet Phys. Cryst.* **8**, 263.
 COTRAIT, M. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268C**, 1848.
 GOLIC, L. & SPEAKMAN, J. C. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 2551.
 GURR, G. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 690.
 MARSH, R. E. & DONOHUE, E. (1967). *Advanc. Protein Chem.* **22**, 235.
 MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). *Computing Methods in X-ray Crystal Analysis*, p. 117. Oxford: Pergamon Press.
 NOVAK, A., COTRAIT, M., JOUSSOT-DUBIEN, J. & LASCOMBE, J. (1965). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 1440.
 NOVAK, A., COTRAIT, M. & JOUSSOT-DUBIEN, J. (1965a). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 1808.
 NOVAK, A., COTRAIT, M. & JOUSSOT-DUBIEN, J. (1965b). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 2536.
 STANFORD, R. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 825.
 WALLWORK, S. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 758.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1161

The Crystal and Molecular Structure of Molybdenum(V) Oxytribromide

BY MICHAEL G. B. DREW AND I. B. TOMKINS

Department of Chemistry, The University, Whiteknights Park, Reading, Berkshire, England

(Received 29 July 1969)

Crystals of molybdenum(V) oxytribromide are tetragonal, $a = 11.360$, $c = 3.948$ Å, with four formula units of $MoOBr_3$ per unit cell. There is considerable doubt as to the correct structure, but a disordered model has been refined in space group $P4_2/mnm$, using 149 non-zero reflexions, to an R value of 0.072. This structure consists of non-planar Mo_2Br_6 units joined by $-Mo-O-Mo-$ bonds into infinite chains. The oxygen atoms are not equidistant from two molybdenum atoms, the $Mo-O$ distances being 1.65 and 2.31 Å.

Introduction

Oxytrichlorides and oxytribromides of the heavier metals in group VA, group VIA and group VIIA are well established (Canterford, Colton & Tomkins, 1968). These compounds can be divided into two general groupings: the first with $MoOCl_3$, $TcOCl_3$ and $ReOBr_3$ have metal–oxygen stretching frequencies

in the range $1000-1020$ cm^{-1} and it has been assumed that they contain a terminal $M-O$ bond. A single-crystal X-ray structure analysis of $MoOCl_3$ by Drew & Tomkins (1970) has shown that the structure is a chlorine-bridged polymer with terminal $Mo-O$ bonds. The second group contains such compounds as $WOCl_3$, $WOBr_3$, $MoOBr_3$, $NbOCl_3$ and $TcOBr_3$. They have metal–oxygen stretching frequencies in the range 732