

who wrote a number of the computer programs needed to evaluate the phases for these structures. We are also grateful to Mr D. Maracle who prepared the drawings and to Miss D. Hefner who typed the manuscript.

This investigation was supported in part by U.S.P.H. Research Grant No. CA 10906-02 from the National Cancer Institute.

### References

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13.
- APPLEZWEIG, N. (1962). *Steroid Drugs*. New York: McGraw-Hill.
- BARTELL, L. S. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3497.
- BARTELL, L. S. & BONHAM, R. A. J. (1960). *J. Chem. Phys.* **32**, 824.
- BRUTCHER, F. V. & BAUER, W. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2236.
- COOPER, A. & HODGKIN, D. C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 909.
- COOPER, A. & NORTON, D. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 811.
- ERCOLI, A. (1938). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 650.
- HAUPTMAN, H. (1970). *Crystallographic Computing. Proceedings of the 1969 International Summer School on Crystallographic Computing*, pp. 41-51. Ed. F. AHMED. S. R. HALL & C. P. HUBER. Copenhagen: Munksgaard.
- HAUPTMAN, H., FISHER, J., HANCOCK, H. & NORTON, D. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 811.
- HAUPTMAN, H., WEEKS, C. M. & FISHER, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 000.
- HENDRICKSON, J. B. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4537.
- HIGH, D. F. & KRAUT, J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 88.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 428.
- KARTHA, G., LU, C. T. & NORTON, D. A. Unpublished.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521.
- MAJESTE, R. & TREFONAS, L. M. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1508.
- NORTON, D. A., KARTHA, G. & LU, C. T. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 89.
- NORTON, D. A., LU, C. T. & CAMPBELL, A. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1189.
- OHRT, J. M., HANER, B. A. & NORTON, D. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 479.
- TAMURA, C. & SIM, G. A. (1968). *J. Chem. Soc. (B)* p. 8.
- WHITE, A., HANDLER, P. & SMITH, E. L. (1964). *Principles of Biochemistry*. New York: McGraw-Hill.

*Acta Cryst.* (1971). **B27**, 1572

## Structure des Complexes Peroxydiques des Métaux de Transition.

### I. Structure Cristalline du Diperoxodioxalatonibate d'Ammonium à une Molécule d'Eau, $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

PAR G. MATHERN ET R. WEISS

Laboratoire de Cristallographie associé au C.N.R.S., Institut de Chimie de Strasbourg,  
BP 296/R8, 67-Strasbourg, France

(Reçu le 8 octobre 1970)

The crystal structure of ammonium diperoxodioxalatonibate  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  has been determined by X-ray diffraction. The crystals are monoclinic with  $a = 12.09 \pm 0.02$ ,  $b = 7.85 \pm 0.01$ ,  $c = 14.30 \pm 0.02$  Å;  $\beta = 94.7 \pm 0.1^\circ$ ;  $Z = 4$ ; space group  $P2/c$ . The coordination polyhedron of niobium is a dodecahedron. The two peroxide groups are in *cis* positions. The  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$  anion has  $C_2$  symmetry. The O-O mean distance in the peroxide groups is 1.48 Å.

### Introduction

Les structures cristallines de plusieurs composés diperoxydiques sont connues (Stomberg, 1964, 1965, 1968; Mitschler, Le Carpentier & Weiss, 1968; Einstein & Penfold, 1964). Dans tous ces composés, le métal est un élément de transition de la colonne VI A. Sa coordination est de 6 ou 7. Le polyèdre de coordination est une pyramide pentagonale lorsque la coordination du métal est de 6 et une bipyramide pentagonale lorsqu'elle est de 7. Les deux groupements peroxydiques forment toujours deux des côtés du pentagone équatorial.

Nous avons entrepris l'étude de la structure du diperoxodioxalatonibate d'ammonium en vue de déterminer la stéréochimie du niobium dans ce composé.

Ce travail a déjà fait l'objet d'une publication préliminaire (Mathern, Weiss & Rohmer, 1969).

### 1. Préparation

Nous avons utilisé la méthode de Guerschais & Spinner (1965) qui consiste à dissoudre l'oxotrioxalatonibate d'ammonium dans une solution d'eau oxygénée à 30%. Les cristaux de diperoxodioxalatonibate d'ammonium se déposent sous forme de plaquettes, par évaporation lente à l'air de la solution. Il faut veiller à

rajouter de temps en temps de petites quantités d'acide oxalique de façon à rendre la solution acide, d'une part pour stabiliser l'eau oxygénée, d'autre part pour compenser les pertes d'oxalate par oxydo-réduction. Les cristaux ainsi préparés présentent le même diagramme de poudre que le produit préparé par Guerchais & Spinner (1965); mais après analyse, il s'est avéré que la formule  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  proposée par ces derniers est erronée. La formule exacte est  $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Cette formule est confirmée par les résultats de Djordjevic & Vuletic (1968) qui ont donné pour le sel de potassium la formule  $\text{K}_3\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Les résultats de l'analyse sont les suivants:

% calculé % trouvé

Nb	22,96	23,36
C	11,85	12,06
H	3,45	3,33
N	10,37	10,42
O	51,35	50,83

Le niobium a été dosé par gravimétrie de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , après calcination du produit à  $900^\circ$ . Les éléments C, H, N ont été dosés par analyse élémentaire classique. Le pourcentage en oxygène a été obtenu par différence.

## 2. Données cristallographiques

Les cristaux appartiennent au système monoclinique.

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température sont de la forme  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ . Les coefficients BEQ sont les facteurs de température isotrope équivalents ( $\text{Å}^2$ ), calculés à partir des  $\beta_{ij}$ .

	x	y	z	BEQ						
Nb	0,21467 (4)	0,14316 (7)	0,39116 (3)	1,76						
O(3B)	0,25596 (30)	0,27378 (60)	0,52221 (25)	3,14						
C(3B)	0,35778 (46)	0,29948 (86)	0,54798 (39)	3,16						
O'(3B)	0,39450 (34)	0,35992 (84)	0,62322 (28)	4,67						
C(3A)	0,24981 (90)	0,47277 (41)	0,47277 (41)	3,27						
O'(3A)	0,53674 (34)	0,27534 (83)	0,48801 (34)	5,26						
O(3A)	0,38958 (31)	0,18630 (61)	0,39711 (27)	3,43						
O(2B)	0,21989 (30)	0,39785 (49)	0,34042 (27)	2,86						
C(2B)	0,13239 (45)	0,49208 (77)	0,34413 (39)	2,73						
O'(2B)	0,12470 (35)	0,64032 (66)	0,31913 (34)	4,13						
C(2A)	0,03402 (42)	0,39871 (72)	0,38488 (39)	2,59						
O'(2A)	-0,05571 (34)	0,47049 (61)	0,38580 (36)	3,95						
O(2A)	0,05732 (30)	0,24767 (54)	0,41457 (27)	2,82						
O(1A)	0,14608 (34)	-0,03065 (57)	0,46609 (29)	3,51						
O(1B)	0,26432 (37)	-0,06973 (64)	0,45501 (32)	4,17						
O(4B)	0,13146 (36)	0,08043 (66)	0,27197 (29)	3,96						
O(4A)	0,25270 (37)	0,05572 (61)	0,26775 (28)	3,74						
N(1)	0,06237 (37)	0,16135 (72)	0,63050 (31)	2,81						
N(2)	0,26136 (39)	0,29356 (71)	0,11659 (35)	3,36						
N(3)	0,36562 (41)	0,29365 (79)	0,81858 (36)	3,72						
O(1)	0,50000 (0)	0,00842 (198)	0,25000 (0)	14,38						
O(2)	0,50000 (0)	0,35313 (323)	0,25000 (0)	20,82						
					$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Nb	0,00312 (3)	0,00791 (6)	0,00193 (2)	0,00057 (6)	0,00057 (2)	0,00001 (5)				
O(3B)	0,00366 (25)	0,01924 (93)	0,00328 (19)	0,00041 (39)	0,00113 (18)	-0,00164 (35)				
C(3B)	0,00440 (38)	0,01753 (127)	0,00325 (29)	0,00105 (54)	0,00050 (26)	-0,00012 (46)				
O'(3B)	0,00587 (31)	0,03158 (132)	0,00340 (20)	-0,00017 (63)	-0,00014 (20)	-0,00267 (51)				
C(3A)	0,00408 (37)	0,01861 (131)	0,00359 (29)	0,00167 (59)	0,00084 (26)	0,00025 (52)				
O'(3A)	0,00329 (27)	0,03771 (159)	0,00574 (29)	0,00009 (55)	0,00112 (22)	-0,00150 (55)				
O(3A)	0,00422 (26)	0,02204 (113)	0,00309 (19)	0,00176 (41)	0,00111 (18)	-0,00038 (35)				
O(2B)	0,00410 (26)	0,01003 (80)	0,00469 (22)	-0,00008 (32)	0,00089 (18)	0,00043 (30)				
C(2B)	0,00452 (37)	0,00979 (101)	0,00400 (29)	-0,0003 (47)	0,00092 (26)	-0,0001 (43)				
O'(2B)	0,00659 (33)	0,00997 (73)	0,00775 (31)	0,00043 (49)	0,00226 (25)	0,00177 (48)				
O(2A)	0,00338 (33)	0,01120 (112)	0,00378 (27)	-0,00056 (43)	0,00026 (23)	-0,00001 (39)				
O'(2A)	0,00381 (29)	0,01412 (92)	0,00767 (32)	0,00108 (40)	0,00105 (24)	0,00107 (43)				
O(2A)	0,00402 (26)	0,01107 (73)	0,00424 (22)	-0,00013 (35)	0,00078 (19)	0,00104 (32)				
O(1A)	0,00620 (32)	0,01248 (80)	0,00488 (24)	0,00086 (41)	0,00135 (22)	0,00149 (35)				
O(18)	0,00718 (36)	0,01708 (95)	0,00535 (26)	0,00446 (49)	0,00226 (25)	0,00309 (42)				
O(4B)	0,00670 (35)	0,01872 (100)	0,00413 (23)	-0,00099 (48)	0,00009 (23)	-0,00215 (39)				
O(4A)	0,00768 (37)	0,01651 (94)	0,00348 (21)	0,00127 (48)	0,00152 (22)	-0,00063 (36)				
N(1)	0,00462 (31)	0,01220 (95)	0,00349 (22)	0,06151 (47)	0,00102 (20)	0,00105 (33)				
N(2)	0,00522 (38)	0,01589 (103)	0,00403 (26)	-0,0040 (46)	0,00139 (25)	-0,00093 (42)				
N(3)	0,00487 (35)	0,02064 (125)	0,00402 (27)	0,00126 (52)	0,00059 (24)	0,00143 (46)				
O(1)	0,02157 (158)	0,04316 (401)	0,02663 (168)	0,0 (0)	0,01668 (139)	0,0 (0)				
O(2)	0,04602 (354)	0,06521 (715)	0,02382 (210)	0,0 (0)	0,00013 (220)	0,0 (0)				

Les formes dominantes sont {100}, {011}, {001}, {111}, {201}. La forme la plus développée est {100}. Des clichés de rétigraphe nous ont permis de calculer les paramètres de la maille et ont révélé des extinctions

systématiques compatibles avec les groupes spatiaux  $P2/c$  et  $Pc$ .

Les paramètres ont ensuite été affinés sur diffractomètre par une mesure précise des angles  $\omega$  correspon-

Tableau 2. Environnement des ions ammonium et des molécules d'eau

J	I:N(1)				D	J	I:N(2)				D	
	EQ	TX	TY	TZ			EQ	TX	TY	TZ		
O(4B)	4	0	0	0	2,850 Å	O'(2A)	3	0	0	0	2,845 Å	
O'(2B)	2	0	1	1	2,886	O(4A)	1	0	0	0	2,866	
O'(2A)	2	0	1	1	2,903	O(1B)	4	0	0	-1	2,895	
O(1A)	2	0	0	1	2,957	O'(3A)	3	1	0	0	2,969	
O(1A)	1	0	0	0	3,057	O'(3B)	4	0	1	-1	3,160	
O(3B)	1	0	0	0	3,041							
O'(2B)	4	0	1	0	3,153			I:O(1)				
O(2A)	1	0	0	0	3,158	J	EQ	TX	TY	TZ	D	
						O(2)	1	0	0	0	2,708	
		I:N(3)						I:O(2)				
J	EQ	TX	TY	TZ	D	J	EQ	FX	TY	TZ	D	
O'(3B)	1	0	0	0	2,892	O(1)	1	0	0	0	2,708 Å	
O'(3A)	3	1	0	1	2,921	O(3A)	1	0	0	0	2,896	
O'(2B)	4	0	1	0	2,959	O(3A)	3	1	0	0	2,896	
O(1B)	4	0	0	0	2,975	O'(3A)	2	1	1	1	3,101	
O'(3B)	3	1	0	1	2,996	O'(3A)	4	0	1	-1	3,101	
O(2B)	4	0	1	0	3,027							
O(1)	2	1	0	1	3,081							
O(4A)	4	0	0	0	3,124							

$D$  est la distance entre les atomes  $I$  et  $J$ . EQ est le numéro de la position équivalente de l'atome  $J$ , dans l'ordre où elles sont données dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1969). TX, TY, TZ sont les translations apportées à l'atome  $J$  suivant les axes, en unités relatives. Nous n'avons porté dans le Tableau que les distances  $D$  inférieures à 3,20 Å.

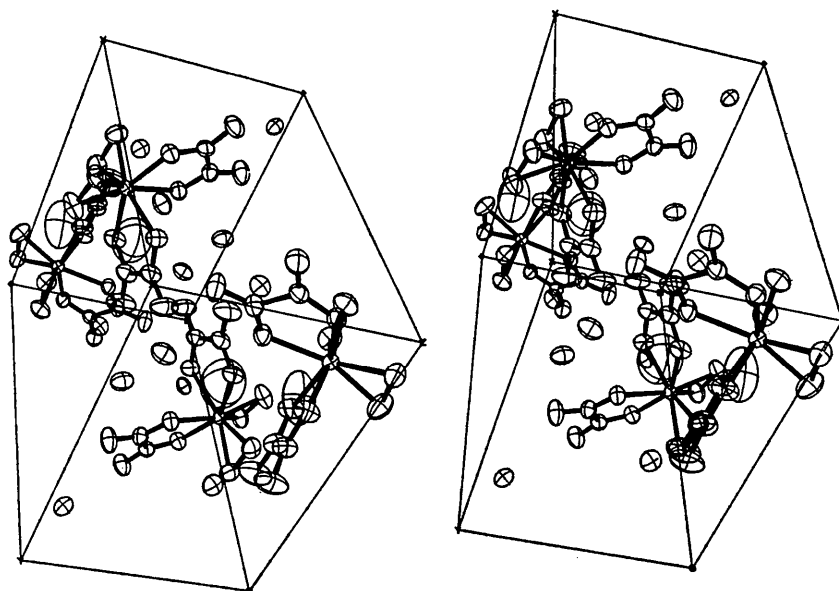


Fig. 1. Disposition des atomes dans la maille (vue stéréoscopique)

tant à une série de réflexions appartenant à la même rangée réciproque (méthode de Hornstra). Ils valent

$$a = 12,09 \pm 0,02, \quad b = 7,85 \pm 0,01, \quad c = 14,30 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

$$\beta = 94,7 \pm 0,1^\circ;$$

$$V = 1352 \text{ \AA}^3; \quad Z = 4; \quad M = 405,1.$$

La densité mesurée par picnométrie dans le xylène est de  $1,99 \pm 0,03$ , la densité calculée est de 1,989.

### 3. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre linéaire automatique PAILRED. Le cristal utilisé était une sphère taillée de 0,31 mm de rayon. L'axe cristallographique *b* coïncidait avec l'axe  $\omega$  de l'appareil. Nous avons enregistré les strates *h0l-h9l*. Le discriminateur d'énergie centré sur le pic  $K\alpha$  du molybdène laissait passer 95% du faisceau transmis. La vitesse de rotation en  $\omega$  était de  $2,5^\circ \text{ min}^{-1}$ . Le fond était mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. Le demi-angle de balayage variait de  $1,6$  à  $2^\circ$  pour les taches élevées ( $\gamma > 24^\circ$ ) et de  $2^\circ$  à  $3,2^\circ$  pour les taches basses ( $\gamma < 24^\circ$ ). L'ouverture du

compteur valait  $2^\circ$ . Nous avons conservé 1978 réflexions indépendantes qui vérifiaient l'inégalité  $\sigma(I)/I < 0,2$  (Mathern & Weiss, 1971). La résolution est de  $0,80 \text{ \AA}$  dans les trois directions, ce qui correspond à  $2\theta = 52^\circ$ . Les corrections d'absorption n'ont pas été faites, car la variation maximum du coefficient de transmission n'excède pas 1%.

### Résolution et affinement de la structure

L'aspect des sections de la fonction de Patterson nous permet d'opter pour le groupe centrosymétrique  $P2/c$ . En effet, nous avons observé des pseudo-atomes Nb-Nb dans le plan situé en  $y=0$ . Nous avons pu déterminer les coordonnées de l'atome de niobium à partir des coordonnées des pseudo-atomes Nb-Nb de la fonction de Patterson. Les autres atomes ont été localisés à partir des sections de Fourier et de Fourier-différence. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Moore (1963); des facteurs de dispersion anormale ont été attribués au niobium. Un affinement des coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

Tableau 3. Groupements oxaliques, distances et angles

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Nb-O		C-O	
Nb-O(2A)	2,123 (3) Å	O(2A)-C(2A)	1,284 (7) Å
Nb-O(2B)	2,131 (3)	O(2B)-C(2B)	1,296 (7)
Nb-O(3A)	2,136 (3)	O(3A)-C(3A)	1,286 (7)
Nb-O(3B)	2,158 (4)	O(3B)-C(3B)	1,272 (6)
C-O'		C(A)-C(B)	
O'(2A)-C(2A)	1,225 (6)	C(2A)-C(2B)	1,551 (7)
O'(2B)-C(2B)	1,219 (7)	C(3A)-C(3B)	1,552 (8)
O'(3A)-C(3A)	1,217 (6)		
O'(3B)-C(3B)	1,225 (7)		
Nb-O-C		O-C-O'	
Nb-O(2A)-C(2A)	118,7 (0,3)°	O(2A)-C(2A)-O'(2A)	126,1 (0,5)°
Nb-O(2B)-C(2B)	118,4 (0,3)	O(2B)-C(2B)-O'(2B)	125,2 (0,5)
Nb-O(3A)-C(3A)	118,2 (0,3)	O(3A)-C(3A)-O'(3A)	125,8 (0,5)
Nb-O(3B)-C(3B)	118,5 (0,3)	O(3B)-C(3B)-O'(3B)	126,0 (0,5)
O-C-C		O'-C-C	
O(2A)-C(2A)-C(2B)	114,0 (0,5)	O'(2A)-C(2A)-C(2B)	119,9 (0,5)
O(2B)-C(2B)-C(2A)	113,6 (0,5)	O'(2B)-C(2B)-C(2A)	121,3 (0,5)
O(3A)-C(3A)-C(3B)	114,6 (0,5)	O'(3A)-C(3A)-C(3B)	119,6 (0,5)
O(3B)-C(3B)-C(3A)	113,6 (0,5)	O'(3B)-C(3B)-C(3A)	120,3 (0,5)
O(A)-Nb-O(B)			
O(2A)-Nb-O(2B)		75,1 (0,3)°	
O(3A)-Nb-O(3B)		74,5 (0,3)	

Tableau 4. Groupements peroxydiques: distances et angles

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	Nb-O(A)	Nb-O(B)	O(A)-O(B)
O(1A), O(1B)	1,961 (4) Å	1,981 (4) Å	1,480 (6) Å
O(4A), O(4B)	1,982 (4)	1,969 (4)	1,485 (6)
	Nb-O(A)-O(B)	Nb-O(B)-O(A)	O(A)-Nb-O(B)
O(1A), O(1B)	68,7 (0,2)°	67,2 (0,2)°	44,1 (0,2)°
O(4A), O(4B)	67,5 (0,2)	68,4 (0,2)	44,1 (0,2)

isotrope a conduit à une valeur de 0,065 pour le facteur de reliabilité  $R_1$ . Les bornes de pondération valaient  $B_1=10$ ;  $B_2=15$ ;  $B_3=200$ ;  $B_4=400$  (Mathern & Weiss 1971). Par la suite, nous avons introduit des facteurs d'agitation thermique anisotrope; les facteurs de reliabilité sont les suivants après le dernier cycle d'affinement:  $R_1=0,035$ ,  $R_2=0,042$ . Les déplacements au cours de ce dernier cycle d'affinement sont inférieurs à 5% de l'écart-type correspondant, sauf pour les paramètres d'agitation thermique des atomes d'oxygène des molécules d'eau de cristallisation. La comparaison des facteurs de structure observés et calculés montre que les corrections d'extinction secondaire sont superflues. La

hauteur des résidus sur la dernière série différence est inférieure à  $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ . Les paramètres atomiques finaux sont groupés dans le Tableau 1.

Le Tableau 7 donne les facteurs de structure observés et calculés.

### Discussion

La structure cristalline du diperoxodioxalatonibate d'ammonium se compose d'ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$  et de molécules d'eau de cristallisation. L'empilement des différents motifs dans la maille est représenté sur la Fig. 1.

Les cations  $\text{NH}_4^+$  se placent dans les lacunes que

Tableau 5. Polyèdre de coordination<sub>4</sub> distances O-O

O(1A)-O(2A)	2,519 Å	O(2A)-O(3A)	4,073 Å
O(1A)-O(2B)	3,952	O(2A)-O(3B)	2,752
O(1A)-O(3A)	3,608	O(2A)-O(4A)	3,616
O(1A)-O(3B)	2,820	O(2A)-O(4B)	2,644
O(1A)-O(4A)	3,282	O(2B)-O(3A)	2,712
O(1A)-O(4B)	2,902	O(2B)-O(3B)	2,778
O(1B)-O(2A)	3,548	O(2B)-O(4A)	2,920
O(1B)-O(2B)	4,046	O(2B)-O(4B)	2,854
O(1B)-O(3A)	2,694	O(3A)-O(4A)	2,591
O(1B)-O(3B)	2,864	O(3A)-O(4A)	3,566
O(1B)-O(4A)	2,860	O(3B)-O(4A)	4,020
O(1B)-O(4B)	3,195	O(3B)-O(4B)	4,063

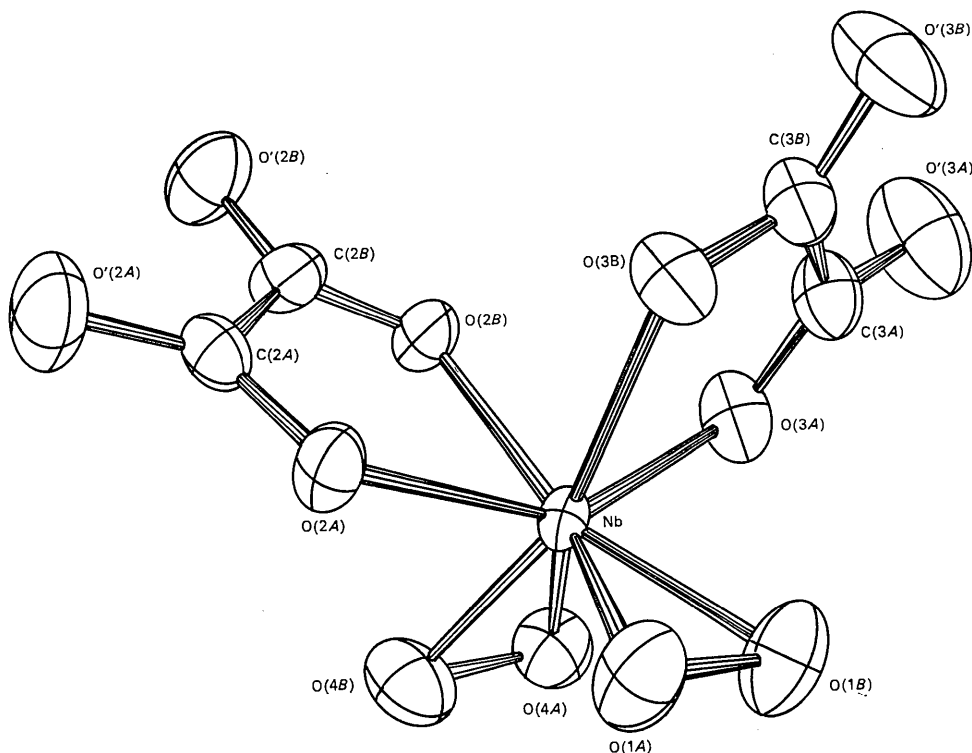


Fig. 2. L'ion  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$ ; géométrie et nomenclature des atomes.

laissent les anions complexes plus volumineux. Les molécules d'eau se trouvent également dans ces lacunes; elles ne sont que faiblement liées, et sans doute partiellement désordonnées (leurs coefficients d'agitation thermique sont très élevés). Le Tableau 2 donne l'environnement

immédiat des ions  $\text{NH}_4^+$  et des deux molécules d'eau. Les distances les plus courtes correspondent probablement à des atomes liés par liaison hydrogène et sont conformes aux distances couramment admises pour ce type de liaison (Pimentel & MacClellan 1960). Ces distances sont également du même ordre de grandeur que celles observées dans  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Padmanabhan, Shrikanta & Mehdi Ali, 1965).

La géométrie de l'ion  $\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$  est représentée sur la Fig. 2.

Cette Figure a été obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965). Les deux groupements peroxydiques sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre. Il en est de même pour les deux groupements oxaliques. Ce résultat est remarquable car dans tous les composés diperoxydiques dont la structure est connue, les deux groupements peroxydiques sont en position *trans* (Stomberg, 1964, 1965, 1968; Mitschler, Le Carpentier & Weiss, 1968; Einstein & Penfold, 1964). En ce qui concerne les composés dioxaliques des métaux de transition, les stéréoisomères *cis* et *trans* ont été isolés dans certains cas, par exemple pour l'ion  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$  (Hamm, 1953); les structures cristallines de quelques complexes dioxaliques *trans* ont été résolues (Van Niekerk & Schoening, 1952; Viswamitra, 1962; Mattes & Krogman, 1964; Krogman, 1966).

L'atome de niobium n'est situé sur aucun élément de symétrie. Toutefois, l'anion possède une symétrie voisine de  $C_2$ . L'axe binaire passe par le niobium et par le centre du quadrilatère formé par les quatre atomes d'oxygène peroxydiques.

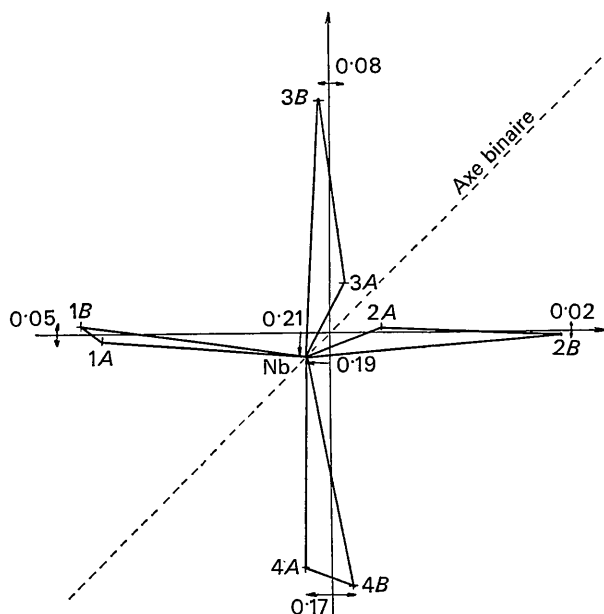


Fig. 3. Projection parallèlement à la droite d'intersection des plans moyens des trapézoïdes du dodécaèdre (axe 4 du dodécaèdre idéal).

Tableau 6. Plans moyens

$N$  est le nombre d'atomes définissant le plan moyen. Les équations des plans moyens sont  $UX + VY + WZ = D$ , en coordonnées trirectangulaires. La matrice de passage des coordonnées relatives aux coordonnées absolues (Å) dans le système trirectangle est

$$M = \begin{vmatrix} 12,09 & 0,0 & -1,16 \\ 0,00 & 7,85 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 14,26 \end{vmatrix}$$

$d_m$  est la déviation maximum (Å) au plan. Le coefficient  $\chi_0^2$  est égal à  $\sum d_i^2 / \sigma_i^2$  où les  $d_i$  sont les distances des atomes au plan moyen et les  $\sigma_i$  les écarts-type correspondants sur ces distances.  $P$  est la probabilité (dans le cas d'une distribution en  $\chi^2$ ) d'obtenir un coefficient  $\chi^2$  supérieur à  $\chi_0^2$ . Les coefficients  $U, V, W, D$  ont été calculés par moindres carrés d'après la méthode de Shomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959). Les angles diédres sont les suivants:

plans	$\alpha$
1-2	86°
3-4	104

Plan		$U$	$V$	$W$	$D$	$d_m$	$\chi_0^2$	$P$
1	O(3A), C(3A), O'(3A), O(3B), C(3B), O'(3B)	-0,0553	0,9168	-0,3955	-1,1278	0,02	53	<0,001
2	O(2A), C(2A), O'(2A) O(2B), C(2B), O'(2B)	0,2377	0,3356	0,9115	6,0478	0,03	389	<0,001
3	Nb, O(1A), O(1B)	0,1945	0,5200	0,8317	5,6397	0,00	0	/
4	Nb, O(4A), O(4B)	0,1096	0,9384	-0,3277	-0,5379	0,00	0	/
5	O(1A), O(1B), O(2A), O(2B)	0,2093	0,4129	0,8864	6,0721	0,02	56	<0,001
6	O(3A), O(3B), O(4A), O(4B)	-0,0115	0,9113	-0,4116	-1,1075	0,06	750	<0,001
7	O(3A), O(3B), O(4A), O(4B), O(2A)	0,0904	0,8947	-0,4375	-0,9472	0,16	3720	<0,001







STRUCTURE DES COMPLEXES PEROXYDIQUES DES MÉTAUX DE TRANSITION

Tableau 7 (suite)

Table with 20 columns (M, K, L, FC, FD, H, K, L, FC, FD, H, K, L, FC, FD, H, K, L, FC, FD) and 100 rows of numerical data representing transition metal complexes.

Levy, 1965; Olovson & Templeton, 1960; Redington, Olson & Cross, 1962) ou de l'ion O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Vannerberg, 1958, 1959; Föppl, 1957). Les atomes formant des groupes oxaliques s'écartent significativement d'un plan (Tableau 6). Ce phénomène a déjà souvent été observé: les deux groupements O-C-O peuvent tourner autour de la liaison C-C. La longueur de cette liaison C-C vaut 1,55 Å en moyenne. Quoique cette valeur ne diffère pas significativement de 1,54 Å, signalons que Beagley & Small (1964) ont trouvé une liaison C-C plus longue dans le groupement oxalique. Les autres distances et angles dans le groupement oxalique sont en accord avec les valeurs trouvées dans des travaux récents (Mattes & Krogman, 1964; Krogman, 1964; Glen, Silvertor & Hoard, 1963; Cotton, 1964; Cotton & Morehouse, 1965).

Tableau 7 (suite)

H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO	H	K	L	FC	FO
7	7	0	-520	524	-4	8	7	161	165	6	8	4	152	156	-3	8	2	102	101	3	9	13	188	190	-3	9	5	-298	306
5	7	0	453	450	-2	8	7	-340	343	4	8	4	-165	164	-4	8	2	208	193	-5	9	11	-189	189	-2	9	5	117	125
4	7	0	409	418	0	8	7	290	294	2	8	4	206	216	-6	8	2	-229	225	-3	9	11	169	175	-1	9	5	351	354
3	7	0	-187	179	2	8	7	-218	210	0	8	4	-281	275	-10	8	2	-157	182	0	9	11	-167	166	1	9	5	-274	277
2	7	0	-431	408	4	8	7	162	175	-1	8	4	-184	176	-10	8	1	-238	237	2	9	11	208	212	2	9	5	-249	253
-5	8	15	147	148	5	8	7	261	266	-2	8	4	219	226	-8	8	1	189	180	7	9	11	169	196	3	9	5	124	134
-7	8	15	-185	189	8	8	6	187	204	-3	8	4	173	167	-7	8	1	152	162	-8	9	9	195	203	4	9	5	193	191
1	8	13	-166	181	7	8	6	160	158	-5	8	4	-229	224	-6	8	1	-229	248	-6	9	9	-212	228	8	9	5	184	183
1	8	12	167	182	5	8	6	-210	206	-9	8	3	-260	248	-5	8	1	-413	420	-4	9	9	231	200	-9	9	5	-159	200
-10	8	11	-158	190	3	8	6	206	205	-7	8	3	292	330	-4	8	1	-97	114	-3	9	9	197	195	-7	9	3	258	252
-7	8	11	172	185	1	8	6	-267	257	-6	8	3	207	206	-3	8	1	340	334	-1	9	9	-200	173	-6	9	3	197	189
-1	8	11	155	167	-1	8	6	177	187	-5	8	3	-153	142	-2	8	1	128	126	1	9	9	277	278	-5	9	3	-180	173
0	8	11	-166	166	-2	8	6	174	170	-4	8	3	-307	310	2	8	1	373	362	3	9	9	-201	198	-4	9	3	-250	247
2	8	11	203	179	-3	8	6	-205	219	-2	8	3	450	434	4	8	1	-301	302	6	9	9	177	179	-2	9	3	246	233
4	8	11	-183	169	-4	8	6	-128	751	-1	8	3	154	146	6	8	1	358	367	8	9	9	-188	201	0	9	3	-318	287
0	8	10	174	186	-7	8	6	156	157	0	8	3	-255	237	7	8	1	143	134	-12	9	7	-153	189	1	9	3	-228	225
-4	8	10	198	210	-10	8	5	185	185	1	8	3	-200	191	8	8	1	-217	218	-7	9	7	232	202	2	9	3	179	187
-7	8	10	-191	201	-6	8	5	282	296	2	8	3	96	113	9	8	1	-215	217	-5	9	7	232	215	3	9	3	266	256
-6	8	9	-251	260	-5	8	5	207	209	3	8	3	212	199	11	8	1	165	192	-4	9	7	183	183	5	9	3	-182	197
1	8	9	259	262	-4	8	5	-127	142	5	8	3	-324	328	12	8	0	-157	177	-3	9	7	-215	231	7	9	3	225	224
3	8	9	-176	170	-3	8	5	-221	224	10	8	3	-218	217	9	8	0	187	184	-2	9	7	-231	220	-1	9	2	129	113
6	8	9	204	206	-1	8	5	299	298	12	8	3	154	217	7	8	0	-194	180	0	9	7	265	268	-8	9	1	257	256
2	8	8	-164	160	0	8	5	140	149	8	8	2	-212	239	5	8	0	195	169	2	9	7	-231	225	-7	9	1	213	204
-3	8	8	-214	213	1	8	5	-238	242	5	8	2	165	161	3	8	0	-225	207	3	9	7	-198	205	-6	9	1	-158	155
-5	8	8	253	242	2	8	5	-278	281	3	8	2	-153	139	2	8	0	-114	102	7	9	7	-219	231	-5	9	1	-335	335
-26	8	6	170	163	4	8	5	176	160	2	8	2	204	192	-5	9	15	168	206	-10	9	5	186	187	-3	9	1	298	268
-9	8	7	189	176	6	8	5	-259	233	1	8	2	295	266	-3	9	15	-162	186	-8	9	5	-215	211	2	9	1	219	185
-7	8	7	-179	204	7	8	5	207	198	-1	8	2	-270	220	-4	8	13	-204	224	-6	9	5	223	212	3	9	1	-136	135
-5	8	7	196	207	7	8	4	215	199	-2	8	2	-239	228	1	9	13	-176	186	-4	9	5	-195	194	4	9	1	-299	293
6	9	1	231	218	7	9	1	186	195	9	9	1	-178	169	2	9		134	122										

## Références

- ABRAHAMS, S. C., COLLIN, R. L. & LIPSCOMB, W. N. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 15.
- BEAGLEY, B. & SMALL, R. W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 783.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3054.
- COTTON, F. A. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1603.
- COTTON, F. A. & MOREHOUSE, S. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1377.
- DJORDJEVIC, C. & VULETIC, N. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1864.
- EINSTEIN, F. W. B. & PENFOLD, B. R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1127.
- FÖPPL, H. (1957). *Z. anorg. allgem. Chem.* **291**, 12.
- GLEN, G. L., SILVERTON, J. V. & HOARD, J. L. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 250.
- GUERCHAIS, J. E. & SPINNER, B. (1965). *Bull. Soc. chim. Fr.* **4**, 1123.
- HAMM, R. E. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 609.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL 3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KROGMAN, K. (1966). *Z. anorg. allgem. Chem.* **346**, 188.
- LIPPARD, S. J. & RUSS, B. J. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1686.
- MATHERN, G. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1610.
- MATHERN, G., WEISS, R. & ROHMER, R. (1969). *Chem. Commun.* p. 70.
- MATTES, R. & KROGMAN, K. (1964). *Z. anorg. allgem. Chem.* **332**, 247.
- MITSCHLER, A., LE CARPENTIER, J. M. & WEISS, R. (1968). *Chem. Commun.* **20**, 1260.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
- OLOVSON, I. & TEMPLETON, D. H. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1325.
- PADMANABHAN, V. M., SHRIKANTA, S. & MEHDI ALI, S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 567.
- PIMENTEL, G. C. & MACCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*, p. 289. New York: Freeman.
- REDINGTON, R. L., OLSON, W. B. & CROSS, P. C. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 1311.
- SHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
- STOMBERG, R. (1964). *Ark. Kemi*, **22**, 29, 49.
- STOMBERG, R. (1965). *Ark. Kemi*, **23**, 401; **24**, 47, 111.
- STOMBERG, R. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 1076, 1439.
- VANNERBERG, N. G. (1958). *Ark. Kemi*, **13**, 29.
- VANNERBERG, N. G. (1959). *Ark. Kemi*, **14**, 17, 99, 119.
- VAN NIEKERK, J. N. & SCHOENING, F. R. L. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 499.
- VISWAMITRA, M. A. (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 1408.