

Structure des Complexes Peroxydiques des Métaux de Transition.
II. Structure Cristalline du Triperoxo-(*o*-phénanthroline)niobate de Potassium à Trois
Molécules d'Eau et de son Perhydrate,
 $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$

PAR G. MATHERN ET R. WEISS

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

(Reçu le 8 octobre 1970)

The crystal structures of potassium triperoxo-(*o*-phenanthroline)niobate $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*A*) and its hydrogen peroxide adduct $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (*B*) have been determined by X-ray diffraction. Crystals of compound (*A*) are monoclinic with $a = 7.255 \pm 0.005$, $b = 12.62 \pm 0.01$, $c = 19.22 \pm 0.02$ Å; $\beta = 105.9 \pm 0.1^\circ$; $Z = 4$; space group $P2_1/c$. Crystals of compound (*B*) are triclinic with $a = 13.84 \pm 0.01$, $b = 7.34 \pm 0.01$, $c = 10.18 \pm 0.01$ Å; $\alpha = 108.5 \pm 0.2$, $\beta = 117.1 \pm 0.2$, $\gamma = 85.5 \pm 0.2^\circ$; $Z = 2$; space group $P\bar{1}$. The compound (*B*) is a perhydrate. The $\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)^-$ anion has nearly C_s symmetry, and the coordination polyhedron of the niobium is a dodecahedron. The O-O mean distance in peroxide groups is 1.50 Å.

Introduction

Le seul composé comprenant trois groupements peroxydiques liés à un métal de transition, dont la structure cristalline est connue, est $\text{Na}_4(\text{UO}_2(\text{O}_2)_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Alcock, 1968). Le polyèdre de coordination de l'uranium est une bipyramide hexagonale. Les trois groupements peroxydiques sont situés dans le plan équatorial.

Dans le cas du composé $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*A*), il était évident que l'entourage du niobium serait différent: si les trois groupements peroxydiques étaient disposés suivant les six positions équatoriales d'une bipyramide hexagonale, comme dans le cas de l'ion $\text{UO}_2(\text{O}_2)_3^{4-}$, les deux atomes d'azote de la phénanthroline occuperaient les deux positions axiales restantes, et les deux liaisons Nb-N feraient un angle voisin de 180° .

En ce qui concerne le composé $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (*B*), les analyses nous indiquaient 4 groupements peroxydiques et un groupement phénanthroline par niobium. Plusieurs autres formulations pouvaient être énoncées car la fonction peroxydique peut se présenter sous forme de coordinats O_2^{2-} , $\text{O}-\text{OH}^-$, ou bien sous forme de molécules d'eau oxygénée de cristallisation.

Ce travail a déjà fait l'objet d'une publication préliminaire (Mathern, Weiss & Rohmer, 1970).

Partie expérimentale

1 Préparation

Nous avons utilisé la méthode de Djordjevic & Vuletic (1968) qui consiste à faire réagir à 0°C la phénanthroline sur une solution d'eau oxygénée à 30% contenant du niobate de potassium. Si l'on rajoute la quantité d'alcool adéquate pour arriver juste à saturation et qu'on laisse reposer la solution, le composé

$\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*A*) cristallise sous forme de fines aiguilles. Les cristaux sont stables à l'air pendant plusieurs semaines à température ordinaire.

Si l'on redissout le composé (*A*) dans de l'eau oxygénée à 35% et qu'on laisse la solution se concentrer lentement à l'air, le composé $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (*B*) cristallise. Les cristaux ainsi obtenus sont de petites lamelles en forme de parallélogramme. Ils se décomposent totalement au bout de quelques jours à température ordinaire. Ils peuvent être conservés à -10°C à l'obscurité.

Les conditions de formation de ces deux composés sont très voisines; mais les deux sortes de cristaux sont facilement reconnaissables par leurs formes extérieures. Les résultats des analyses sont groupés dans le Tableau suivant:

| | (<i>A</i>) | |
|----------------|--------------|----------|
| | % calculé | % trouvé |
| C | 31,2 | 29,5 |
| H | 3,0 | 3,0 |
| N | 6,1 | 6,2 |
| O_2^- | 20,8 | 21,1 |
| | (<i>B</i>) | |
| | % calculé | % trouvé |
| C | 29,1 | 31,6 |
| H | 3,2 | 3,3 |
| N | 5,6 | 5,9 |
| O_2^- | 25,7 | 25,8 |

Le carbone, l'azote et l'hydrogène ont été dosés par les méthodes classiques d'analyse élémentaire. L'oxygène actif a été dosé par le permanganate en milieu très acide pour éviter la précipitation du niobium.

Après décomposition, le composé (*B*) donne un produit distinct de (*A*), probablement le composé $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il n'a pas été possible d'ex-

traire l'eau oxygénée de cristallisation du composé (B) par l'éther.

2. Données cristallographiques et enregistrement des intensités

A. Composé (A)

Les cristaux appartiennent au système monoclinique. L'axe d'allongement est a . Les formes principales sont $\{001\}$, $\{011\}$, $\{010\}$, $\{110\}$. Les extinctions systématiques sont celles du groupe spatial $P2_1/c$. Les paramètres de la maille ont été obtenus à partir des clichés des strates $(h0l)$ et $(hk0)$ enregistrées sur une chambre de précession étalonnée. Ils valent

$$a = 7,254 \pm 0,005, \quad b = 12,62 \pm 0,01, \quad c = 19,22 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

$$\beta = 105,9 \pm 0,1^\circ$$

$$V = 1688 \text{ \AA}^3; \quad Z = 4; \quad M = 462,3.$$

La densité mesurée dans le xylène est $d_o = 1,79 \pm 0,03$; la densité calculée est $d_c = 1,817$.

Les intensités des réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Pailred. Le cristal utilisé était une fine aiguille de dimensions $1,5 \times 0,075 \times 0,22$ mm, collée à l'extrémité d'une baguette de verre. Etant donné les dimensions assez réduites du cristal, nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. L'axe cristallographique a coïncidait avec l'axe ω de l'appareil. Nous avons enregistré les strates $0kl-6kl$. La vitesse de balayage valait $2,5^\circ \text{ min}^{-1}$; le fond était mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion; le demi-angle de balayage variait de $1,8$ à $2,8^\circ$; l'ouverture du compteur valait 2° . Les 1640 réflexions indépendantes que nous avons conservées vérifient l'inégalité $\sigma(I)/I < 0,2$ (Mathern & Weiss, 1971). La résolution est de $0,95 \text{ \AA}$ ($2\theta = 106^\circ$) dans les directions b et c et de

$1,08 \text{ \AA}$ dans la direction a ($2\theta = 82^\circ$). Les corrections d'absorption ont été effectuées à l'aide du programme *GNABS* (Burnham, 1966). La mesure périodique de 4 réflexions de référence n'a montré aucune variation significative de l'intensité diffractée au cours du temps. Aucune décomposition du cristal n'a donc pu être décelée pendant la durée de l'enregistrement.

B. Composé (B)

Les cristaux appartiennent au système triclinique. Les arêtes qui délimitent les deux grandes faces de la lamelle sont parallèles aux axes b et c . Le groupe spatial est $P\bar{1}$ (confirmation *a posteriori*). Les paramètres ont été déterminés à partir des strates $(hk0)$ et $(h0l)$ enregistrées sur une chambre de précession étalonnée. Ils valent

$$a = 13,84 \pm 0,01, \quad b = 7,34 \pm 0,01, \quad c = 10,18 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$\alpha = 108,5 \pm 0,2, \quad \beta = 117,1 \pm 0,2, \quad \gamma = 85,5 \pm 0,2^\circ,$$

$$V = 871 \text{ \AA}^3; \quad Z = 2; \quad M = 496.$$

Ces paramètres définissent une maille non conventionnelle. Nous avons cependant utilisé cette maille pour la détermination des coordonnées atomiques. Une réduction de Delaunay (1933) n'a pas révélé de relation entre les paramètres laissant supposer une symétrie supérieure et a permis de calculer les paramètres de la maille conventionnelle:

$$a = 13,84 \pm 0,01, \quad b = 7,34 \pm 0,01, \quad c = 12,91 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$\alpha = 99,5 \pm 0,2, \quad \beta = 135,4 \pm 0,2^\circ, \quad \gamma = 94,5 \pm 0,2^\circ.$$

La densité mesurée par picnométrie dans le xylène est de $1,88 \pm 0,03$, la densité calculée est de $1,89$.

Les intensités ont également été mesurées à l'aide du diffractomètre Pailred. Nous avons changé de cristal chaque fois que l'intensité de la réflexion de référence avait baissé de plus de 20%, car la largeur des fais-

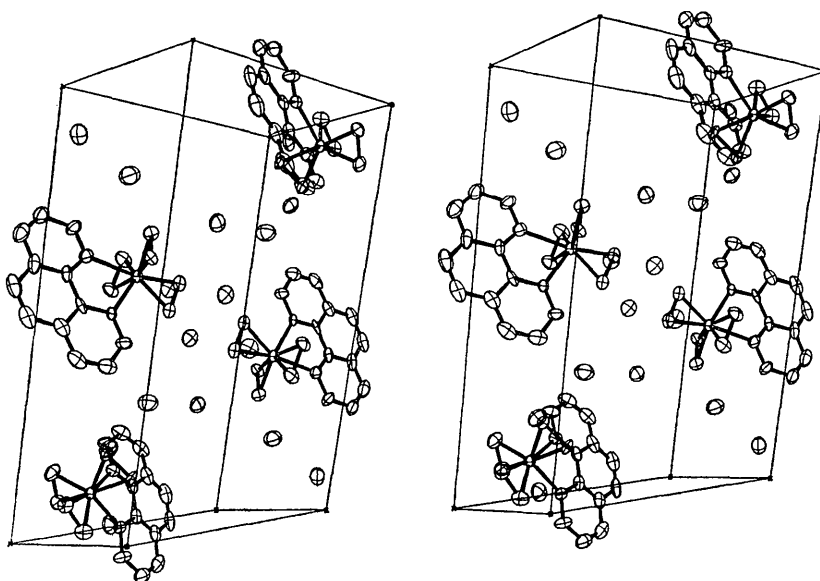


Fig. 1. Disposition des atomes du composé (A) dans la maille (vue stéréoscopique).

ceux diffractés devenait excessive par la suite. Nous avons ainsi utilisé successivement trois cristaux au cours de l'enregistrement, et vérifié que la courbe de décomposition était linéaire en fonction du temps dans le domaine considéré. Les trois cristaux utilisés avaient pratiquement les mêmes dimensions: longueur de l'arête parallèle à **b** 1,4 mm; longueur de l'arête parallèle à **c** 0,8 mm; épaisseur 0,1 mm.

Le discriminateur d'énergie, centré sur le pic $K\alpha$ du

molybdène laissait passer 95% du faisceau diffracté. La vitesse de balayage 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 $1,2$ à 2° ; l'ouverture du compteur était de $2,5^\circ$. Nous avons conservé 2348 réflexions indépendantes vérifiant l'inégalité $\sigma(I)/I < 0,2$ (Mathern & Weiss, 1971). La résolution est de $0,90 \text{ \AA}$ dans les trois directions ($2\theta = 48^\circ$). Connaissant la variation de l'intensité de la réflexion de

Tableau 1. Paramètres atomiques du composé (A)

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 (\AA^2), calculés à partir des β_{ij} .

| | x | y | z | BEQ |
|----------------|----------------|----------------|--------------|------|
| Nb | 0,23078 (11) | 0,29352 (6) | 0,39992 (4) | 1,94 |
| K ⁺ | 0,72740 (34) | 0,44120 (22) | 0,46005 (15) | 3,88 |
| O(1B) | -0,02260 (93) | 0,30964 (61) | 0,41902 (35) | 3,33 |
| O(1A) | -0,02283 (95) | 0,34946 (62) | 0,34567 (39) | 3,65 |
| O(2B) | 0,44678 (84) | 0,22765 (51) | 0,37138 (34) | 2,61 |
| O(2A) | 0,31747 (84) | 0,28629 (60) | 0,30900 (32) | 2,84 |
| O(3A) | 0,38531 (102) | 0,37773 (58) | 0,48289 (38) | 3,47 |
| O(3B) | 0,32772 (96) | 0,44069 (55) | 0,41607 (38) | 3,24 |
| C(1) | -0,05951 (171) | -0,06679 (108) | 0,30715 (73) | 4,41 |
| C(2) | -0,10085 (165) | 0,01891 (108) | 0,26177 (66) | 4,29 |
| C(3) | -0,02545 (156) | 0,11955 (98) | 0,28674 (57) | 3,64 |
| N(4B) | 0,08817 (110) | 0,13316 (70) | 0,35428 (43) | 2,75 |
| N(4A) | 0,29357 (100) | 0,17035 (58) | 0,49017 (39) | 1,99 |
| C(6) | 0,39323 (147) | 0,19092 (100) | 0,55897 (50) | 3,53 |
| C(7) | 0,43817 (159) | 0,11014 (108) | 0,61218 (59) | 3,98 |
| C(8) | 0,38466 (151) | 0,00876 (104) | 0,59502 (65) | 3,87 |
| C(9) | 0,20689 (169) | -0,12175 (89) | 0,50027 (76) | 3,94 |
| C(10) | 0,10224 (180) | -0,13919 (94) | 0,43119 (82) | 4,38 |
| C(11) | 0,05833 (150) | -0,05515 (85) | 0,37918 (66) | 3,50 |
| C(12) | 0,12551 (139) | 0,04688 (72) | 0,39898 (56) | 2,49 |
| C(13) | 0,23591 (133) | 0,06818 (75) | 0,47233 (55) | 2,33 |
| C(14) | 0,27456 (144) | -0,01669 (87) | 0,52231 (61) | 3,17 |
| O(1) | 0,01353 (117) | 0,08082 (63) | 0,09133 (45) | 4,71 |
| O(2) | 0,35077 (129) | 0,14591 (74) | 0,19541 (43) | 5,53 |
| O(3) | 0,60522 (104) | 0,42580 (62) | 0,29391 (41) | 4,18 |

| | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|----------------|---------------|---------------|--------------|----------------|---------------|---------------|
| Nb | 0,00710 (16) | 0,00322 (4) | 0,00170 (2) | 0,00009 (11) | 0,00079 (4) | 0,00002 (4) |
| K ⁺ | 0,01189 (58) | 0,00721 (22) | 0,00354 (10) | 0,00150 (27) | 0,00221 (19) | -0,00045 (11) |
| O(1B) | 0,01301 (161) | 0,00704 (65) | 0,00253 (23) | 0,00040 (82) | 0,00315 (48) | 0,00038 (33) |
| O(1A) | 0,01118 (170) | 0,00764 (63) | 0,00292 (28) | 0,00184 (82) | 0,00194 (54) | 0,00136 (33) |
| O(2B) | 0,00870 (143) | 0,00483 (56) | 0,00222 (21) | 0,00222 (67) | 0,00114 (43) | 0,00165 (27) |
| O(2A) | 0,01162 (144) | 0,00495 (47) | 0,00203 (20) | 0,00171 (83) | 0,00027 (41) | 0,00031 (32) |
| O(3A) | 0,01920 (192) | 0,00501 (54) | 0,00251 (25) | -0,00352 (83) | 0,00173 (57) | -0,00036 (31) |
| O(3B) | 0,01491 (171) | 0,00455 (52) | 0,00279 (26) | -0,00161 (76) | 0,00149 (53) | -0,00023 (30) |
| C(1) | 0,01581 (308) | 0,00798 (111) | 0,00400 (53) | -0,00379 (141) | 0,00364 (99) | -0,00251 (63) |
| C(2) | 0,01739 (299) | 0,00860 (114) | 0,00308 (44) | -0,00527 (148) | 0,00264 (92) | -0,00188 (60) |
| C(3) | 0,01470 (262) | 0,00778 (96) | 0,00202 (36) | -0,00351 (128) | 0,00040 (77) | -0,00117 (49) |
| N(4B) | 0,01083 (197) | 0,00543 (68) | 0,00199 (28) | -0,00093 (89) | 0,00135 (60) | -0,00048 (36) |
| N(4A) | 0,00563 (172) | 0,00408 (62) | 0,00166 (25) | -0,00156 (71) | 0,00085 (51) | -0,00005 (28) |
| C(6) | 0,01677 (259) | 0,00818 (104) | 0,00136 (30) | -0,00179 (135) | 0,00058 (67) | 0,00034 (50) |
| C(7) | 0,01544 (286) | 0,00915 (118) | 0,00230 (40) | 0,00140 (143) | 0,00180 (82) | 0,00065 (55) |
| C(8) | 0,00970 (264) | 0,00874 (113) | 0,00339 (45) | 0,00258 (136) | 0,00329 (84) | 0,00197 (58) |
| C(9) | 0,01645 (293) | 0,00420 (82) | 0,00512 (58) | 0,00239 (121) | 0,00616 (108) | 0,00091 (56) |
| C(10) | 0,01889 (329) | 0,00467 (89) | 0,00558 (62) | -0,00084 (132) | 0,00680 (117) | 0,00003 (60) |
| C(11) | 0,01392 (271) | 0,00404 (78) | 0,00434 (50) | -0,00246 (113) | 0,00463 (95) | -0,00127 (50) |
| C(12) | 0,01258 (237) | 0,00210 (63) | 0,00293 (38) | -0,00093 (98) | 0,00280 (74) | -0,00081 (40) |
| C(13) | 0,00766 (223) | 0,00390 (72) | 0,00278 (37) | -0,00016 (97) | 0,00401 (72) | 0,00064 (41) |
| C(14) | 0,01068 (251) | 0,00570 (86) | 0,00343 (42) | 0,00175 (113) | 0,00472 (85) | 0,03044 (49) |
| O(1) | 0,02141 (213) | 0,00716 (70) | 0,00392 (34) | -0,00163 (97) | 0,00244 (68) | 0,00020 (37) |
| O(2) | 0,03467 (274) | 0,00831 (75) | 0,00307 (32) | -0,00093 (117) | 0,00211 (75) | -0,00055 (39) |
| O(3) | 0,01578 (186) | 0,00743 (67) | 0,00308 (29) | -0,00082 (86) | 0,00016 (57) | 0,00075 (34) |

référence en fonction du temps, les différentes réflexions ont pu être corrigées de façon à ramener l'intensité à la valeur qu'elle avait à l'instant 0. Les corrections d'absorption ont été faites à l'aide du programme *GNABS* de Burnham (1966). Nous avons utilisé une constante d'échelle K , définie par $K = \Sigma I_o / \Sigma F_c$ pour chacun des trois cristaux; les I_o et les F_c sont les intensités relatives et les facteurs de structures calculés, relatifs au cristal considéré.

Résolution et affinement des deux structures

Dans les deux cas, nous avons pu facilement trouver les coordonnées des atomes de niobium et de potassium à partir de la fonction de Patterson. Les autres atomes ont été aisément localisés sur les sections de densité électronique calculées en utilisant les signes déterminés par les coordonnées des atomes de niobium et de potassium. Dans le cas du composé (*B*), il était logique

Tableau 2. Paramètres atomiques du composé (*B*)

| | x | y | z | BEQ | | | | | |
|----------------|--------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--|--|--|
| NB | 0,15603 (5) | 0,22020 (9) | 0,27826 (7) | 1,42 | | | | | |
| K ⁺ | 0,00177 (12) | 0,67860 (23) | 0,21943 (18) | 2,53 | | | | | |
| O(1 <i>B</i>) | 0,17995 (35) | 0,45256 (64) | 0,23494 (54) | 2,07 | | | | | |
| O(1 <i>A</i>) | 0,08501 (34) | 0,31717 (66) | 0,09727 (51) | 2,17 | | | | | |
| O(2 <i>B</i>) | 0,17086 (41) | 0,03619 (76) | 0,30418 (60) | 2,56 | | | | | |
| O(2 <i>A</i>) | 0,08065 (36) | 0,04129 (67) | 0,14817 (53) | 2,40 | | | | | |
| O(3 <i>A</i>) | 0,14182 (36) | 0,35461 (74) | 0,47275 (54) | 2,53 | | | | | |
| O(3 <i>B</i>) | 0,03416 (37) | 0,30896 (84) | 0,32857 (59) | 3,21 | | | | | |
| C(1) | 0,41171 (69) | -0,08118 (113) | 0,04580 (96) | 3,08 | | | | | |
| C(2) | 0,30160 (68) | -0,09171 (112) | -0,05114 (94) | 3,13 | | | | | |
| C(3) | 0,23236 (61) | 0,00188 (110) | 0,01144 (81) | 2,55 | | | | | |
| N(4 <i>B</i>) | 0,26763 (44) | 0,09842 (82) | 0,16111 (66) | 2,01 | | | | | |
| N(4 <i>A</i>) | 0,33542 (42) | 0,29249 (80) | 0,46453 (64) | 1,78 | | | | | |
| C(6) | 0,36681 (57) | 0,39222 (106) | 0,61220 (79) | 2,39 | | | | | |
| C(7) | 0,47790 (64) | 0,43488 (125) | 0,72322 (91) | 3,30 | | | | | |
| C(8) | 0,55606 (60) | 0,36093 (126) | 0,67556 (96) | 3,26 | | | | | |
| C(9) | 0,60185 (60) | 0,16753 (127) | 0,46300 (110) | 3,26 | | | | | |
| C(10) | 0,56788 (62) | 0,06032 (131) | 0,31388 (112) | 3,44 | | | | | |
| C(11) | 0,45319 (57) | 0,02886 (112) | 0,20433 (92) | 2,60 | | | | | |
| C(12) | 0,37854 (53) | 0,11628 (101) | 0,25828 (82) | 2,09 | | | | | |
| C(13) | 0,41297 (50) | 0,22161 (96) | 0,41648 (78) | 1,89 | | | | | |
| C(14) | 0,52525 (55) | 0,25261 (113) | 0,52075 (88) | 2,48 | | | | | |
| O(1) | 0,15000 (44) | 0,13754 (82) | 0,66296 (62) | 3,46 | | | | | |
| O(2) | 0,89503 (43) | 0,25653 (81) | 0,44435 (66) | 3,53 | | | | | |
| O(3) | 0,83006 (41) | 0,39375 (77) | -0,01320 (63) | 3,15 | | | | | |
| Ox(1) | 0,33226 (49) | 0,31122 (91) | -0,06719 (74) | 4,56 | | | | | |
| Ox(2) | 0,32416 (50) | 0,49519 (88) | -0,08887 (71) | 4,13 | | | | | |
| | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} | | | |
| Nb | 0,00157 (3) | 0,00733 (21) | 0,00605 (8) | 0,00016 (4) | 0,00089 (4) | 0,00300 (7) | | | |
| K ⁺ | 0,00363 (11) | 0,01319 (40) | 0,00981 (26) | 0,00056 (14) | 0,00258 (14) | 0,00417 (24) | | | |
| O(1 <i>B</i>) | 0,00250 (31) | 0,00771 (107) | 0,00922 (74) | -0,00103 (40) | 0,00096 (40) | 0,00323 (66) | | | |
| O(1 <i>A</i>) | 0,00264 (31) | 0,01079 (111) | 0,00674 (67) | -0,00061 (41) | -0,00023 (37) | 0,00364 (65) | | | |
| O(2 <i>B</i>) | 0,00462 (38) | 0,00948 (119) | 0,00904 (77) | 0,00013 (47) | 0,00133 (43) | 0,00500 (75) | | | |
| O(2 <i>A</i>) | 0,00298 (32) | 0,01035 (112) | 0,00779 (72) | -0,00198 (42) | -0,00042 (39) | 0,00326 (67) | | | |
| O(3 <i>A</i>) | 0,00317 (34) | 0,01741 (130) | 0,00708 (72) | 0,00079 (48) | 0,00209 (41) | 0,00259 (72) | | | |
| O(3 <i>B</i>) | 0,00232 (34) | 0,02437 (155) | 0,00997 (83) | 0,00046 (52) | 0,00204 (44) | 0,00275 (86) | | | |
| C(1) | 0,00719 (68) | 0,01121 (179) | 0,01285 (135) | 0,00195 (79) | 0,00610 (81) | 0,00525 (116) | | | |
| C(2) | 0,00693 (68) | 0,01052 (178) | 0,01191 (131) | -0,00001 (76) | 0,00522 (79) | 0,00228 (112) | | | |
| C(3) | 0,00539 (58) | 0,01369 (177) | 0,00644 (107) | -0,00029 (72) | 0,00302 (65) | 0,00265 (101) | | | |
| N(4 <i>B</i>) | 0,00300 (41) | 0,00960 (134) | 0,00719 (91) | -0,00015 (51) | 0,00191 (50) | 0,00165 (80) | | | |
| N(4 <i>A</i>) | 0,00234 (38) | 0,00870 (128) | 0,00664 (85) | -0,00040 (49) | 0,00131 (46) | 0,00199 (77) | | | |
| C(6) | 0,00378 (50) | 0,01352 (174) | 0,00584 (102) | -0,00080 (66) | 0,00078 (58) | 0,00304 (99) | | | |
| C(7) | 0,00414 (58) | 0,01897 (211) | 0,00820 (117) | -0,00244 (78) | 0,00013 (66) | 0,00270 (116) | | | |
| C(8) | 0,00298 (51) | 0,02040 (216) | 0,01149 (134) | -0,00157 (76) | 0,00035 (67) | 0,00733 (132) | | | |
| C(9) | 0,00263 (49) | 0,01916 (213) | 0,01780 (164) | 0,00206 (74) | 0,00359 (73) | 0,01076 (150) | | | |
| C(10) | 0,00382 (57) | 0,01993 (225) | 0,01747 (167) | 0,00291 (81) | 0,00420 (81) | 0,01143 (153) | | | |
| C(11) | 0,00349 (50) | 0,01549 (186) | 0,01213 (126) | 0,00281 (69) | 0,00410 (67) | 0,00693 (116) | | | |
| C(12) | 0,00279 (46) | 0,01098 (161) | 0,00906 (112) | 0,00129 (61) | 0,00223 (59) | 0,00478 (100) | | | |
| C(13) | 0,00227 (44) | 0,00959 (151) | 0,00863 (106) | 0,00020 (57) | 0,00154 (57) | 0,00488 (98) | | | |
| C(14) | 0,00256 (48) | 0,01550 (188) | 0,01005 (119) | 0,00068 (65) | 0,00153 (61) | 0,00678 (114) | | | |
| O(1) | 0,00569 (43) | 0,01825 (146) | 0,01096 (88) | -0,00087 (57) | 0,00292 (51) | 0,00462 (87) | | | |
| O(2) | 0,00512 (43) | 0,01667 (143) | 0,01454 (99) | -0,00107 (56) | 0,00445 (54) | 0,00313 (88) | | | |
| O(3) | 0,00459 (39) | 0,01601 (136) | 0,01339 (92) | -0,00020 (52) | 0,00401 (50) | 0,00519 (85) | | | |
| Ox(1) | 0,00678 (50) | 0,01877 (166) | 0,01689 (116) | 0,00129 (65) | 0,00269 (61) | 0,00668 (105) | | | |
| Ox(2) | 0,00785 (51) | 0,01686 (150) | 0,01673 (111) | -0,00019 (63) | 0,00587 (63) | 0,00610 (99) | | | |

de supposer dans un premier temps que le groupe spatial serait $P\bar{1}$; le fait que les positions des autres atomes ont pu être facilement déterminées et que ces mêmes

positions s'affinent correctement est une confirmation du groupe $P\bar{1}$. Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux de Moore (1963); les corrections de dispersion

Tableau 3. Environnement des molécules d'eau, d'eau oxygénée et des ions K^+

Composé (A)

| J | I:O(1) | | | | D |
|-------|--------|----|----|----|---------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| K^+ | 4 | -1 | 0 | 1 | 2,809 Å |
| O(2) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,826 |
| K^+ | 3 | 1 | -1 | 0 | 2,937 |
| O(3B) | 3 | 0 | -1 | 0 | 3,014 |
| O(1A) | 3 | 0 | -1 | 0 | 3,155 |

| J | I:O(3) | | | | D |
|-------|--------|----|----|----|-------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| O(1A) | 1 | 1 | 0 | 0 | 2,780 |
| O(2) | 3 | 1 | 0 | 0 | 2,797 |
| O(2A) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,806 |
| K^+ | 1 | 0 | 0 | 0 | 3,078 |

Composé (B)

| J | I:O(1) | | | | D |
|-------|--------|----|----|----|-------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| Ox(1) | 1 | 0 | 0 | 1 | 2,740 |
| O(2) | 2 | 1 | 0 | 1 | 2,760 |
| O(3A) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,835 |
| K^+ | 2 | 0 | 1 | 1 | 2,913 |

| J | I:O(3) | | | | D |
|-------|--------|----|----|----|-------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| Ox(2) | 2 | 1 | 1 | 0 | 2,739 |
| O(1B) | 2 | 1 | 1 | 0 | 2,775 |
| K^+ | 1 | 1 | 0 | 0 | 2,854 |
| O(2A) | 2 | 1 | 0 | 0 | 2,983 |
| O(1A) | 2 | 1 | 1 | 0 | 3,014 |
| C(3) | 2 | 1 | 0 | 0 | 3,104 |
| Ox(1) | 2 | 1 | 1 | 0 | 3,192 |

| J | I:Ox(1) | | | | D |
|------|---------|----|----|----|-------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| O(1) | 1 | 0 | 0 | -1 | 2,740 |
| C(2) | 1 | 0 | 0 | 0 | 3,088 |
| O(3) | 2 | 1 | 1 | 0 | 3,192 |

| J | I:O(2) | | | | D |
|-------|--------|----|----|----|---------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| O(3) | 3 | 1 | -1 | 0 | 2,797 Å |
| O(1) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,826 |
| O(2A) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,873 |

| J | I: K^+ | | | | D |
|-------|----------|----|----|----|-------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| O(1B) | 1 | 1 | 0 | 0 | 2,729 |
| O(3A) | 2 | 1 | 1 | 1 | 2,754 |
| O(3A) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,755 |
| O(3B) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,789 |
| O(1) | 4 | 1 | 0 | 0 | 2,808 |
| O(3B) | 2 | 1 | 1 | 1 | 2,928 |
| O(1) | 3 | 1 | 0 | 0 | 2,937 |
| O(3) | 1 | 0 | 0 | 0 | 3,078 |

| J | I:O(2) | | | | D |
|-------|--------|----|----|----|-------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| O(1) | 2 | 1 | 0 | 1 | 2,760 |
| O(3B) | 1 | 1 | 0 | 0 | 2,778 |
| O(3A) | 2 | 1 | 1 | 1 | 2,786 |
| K^+ | 2 | 1 | 1 | 1 | 2,934 |
| O(3B) | 2 | 1 | 1 | 1 | 3,200 |

| J | I: K^+ | | | | D |
|-------|----------|----|----|----|-------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| O(2A) | 1 | 0 | 1 | 0 | 2,824 |
| O(1B) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,833 |
| O(3) | 1 | -1 | 0 | 0 | 2,854 |
| O(1A) | 2 | 0 | 1 | 0 | 2,894 |
| O(2B) | 1 | 0 | 1 | 0 | 2,897 |
| O(1) | 2 | 0 | 1 | 1 | 2,913 |
| O(2) | 2 | 1 | 1 | 1 | 2,934 |
| O(1A) | 1 | 0 | 0 | 0 | 2,941 |
| O(3B) | 1 | 0 | 0 | 0 | 3,174 |

| J | I:Ox(2) | | | | D |
|------|---------|----|----|----|-------|
| | EQ | TX | TY | TZ | |
| O(3) | 2 | 1 | 1 | 0 | 2,739 |
| C(2) | 1 | 0 | 1 | 0 | 2,945 |
| C(1) | 1 | 0 | 1 | 0 | 3,067 |

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.

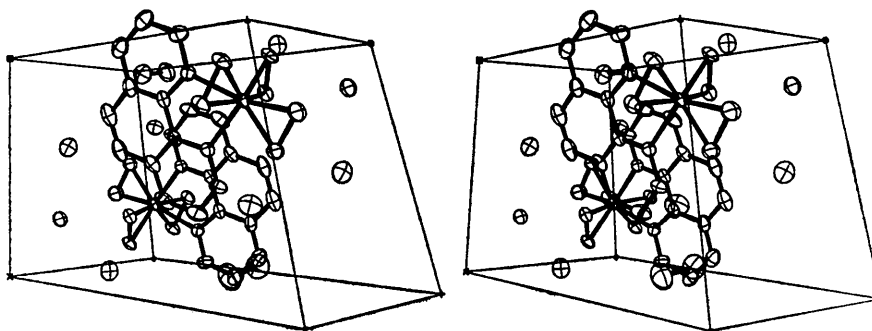


Fig. 2. Disposition des atomes du composé (B) dans la maille (vue stéréoscopique).

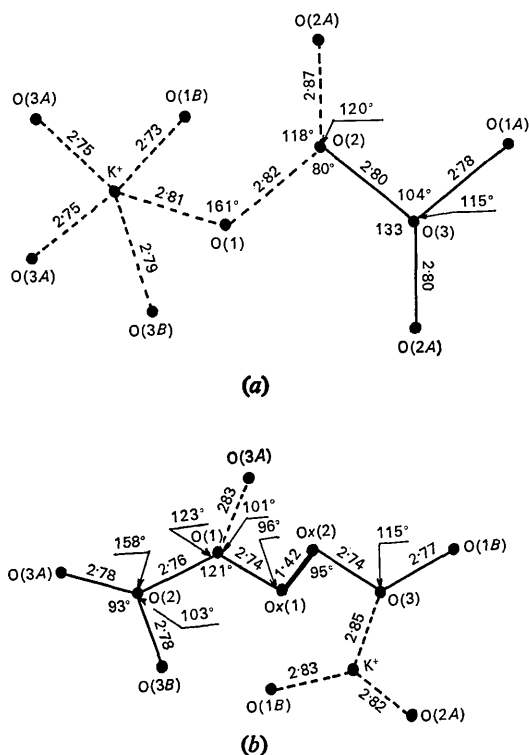


Fig. 3. Environnement des molécules d'eau et d'eau oxygénée; (a) composé (A), (b) composé (B)

anomale ont été appliquées au niobium et au potassium. Dans un premier temps, nous avons affiné les coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope, ce qui a conduit aux valeurs suivantes des facteurs de reliabilité

$$\begin{aligned} \text{Composé (A)} \quad R_1 &= 0,074; \\ \text{Composé (B)} \quad R_1 &= 0,085. \end{aligned}$$

Les bornes de pondération B_1, B_2, B_3, B_4 valaient respectivement 20, 30, 80, 200 e pour le composé (A) et 15, 20, 45, 150 e pour le composé (B) (Mathern & Weiss, 1971). Par la suite, tous les atomes ont été dotés de facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les valeurs finales des facteurs de reliabilité sont

$$\begin{aligned} \text{Composé (A)} \quad R_1 &= 0,049, \quad R_2 = 0,051; \\ \text{Composé (B)} \quad R_1 &= 0,047, \quad R_2 = 0,051. \end{aligned}$$

Au cours du dernier cycle d'affinement, les déplacements sur les paramètres étaient inférieurs au dixième de l'écart-type correspondant. Les résidus sur la dernière fonction différence valent au plus $1,2 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ en valeur absolue pour chacune des deux structures. Nous n'avons pas cherché à localiser les atomes d'hydrogène.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupés dans les Tableaux 1 et 2.

Les facteurs de structure calculés et observés pour les composés (A) et (B) sont donnés dans les Tableaux 9 et 10.

Tableau 4. Plans moyens

| Composé (A) | | <i>U</i> | <i>V</i> | <i>W</i> | <i>D</i> | <i>d_m</i> | χ_0^2 | <i>P</i> |
|-------------|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------------------|------------|----------|
| <i>N</i> | Nature du plan | | | | | | | |
| 1 | 4 O(1A), O(1B), O(2A), O(2B) | 0,3424 | 0,8548 | 0,3900 | 5,5654 | 0,02 | 18 | < 0,001 |
| 2 | 5 Nb, N(1A), N(1B), O(3A), O(3B) | 0,9339 | -0,2683 | -0,2362 | -3,1395 | 0,008 | 3 | 0,20 |
| 3 | 4 N(1A), N(1B), O(3A), O(3B) | 0,9342 | -0,2685 | -0,2348 | -3,1272 | 0,008 | 3 | 0,20 |
| 4 | 14 phénanthroline | 0,9458 | -0,1862 | -0,2662 | -3,2465 | 0,08 | 163 | < 0,001 |
| 5 | 6 cycle gauche | 0,9296 | -0,1947 | -0,3129 | -3,5182 | 0,006 | 2 | 0,60 |
| 6 | 6 cycle du milieu | 0,9463 | -0,1990 | -0,2548 | -3,1248 | 0,007 | 2 | 0,60 |
| 7 | 6 cycle droit | 0,9548 | -0,1795 | -0,2371 | -2,9615 | 0,013 | 2 | 0,60 |
| Composé (B) | | | | | | | | |
| 1 | 4 O(1A), O(1B), O(2A), O(2B) | 0,8737 | -0,2325 | -0,4274 | -0,0302 | 0,009 | 9 | 0,001 |
| 2 | 5 Nb, N(1A), B(1B), O(3A), O(3B) | 0,1873 | 0,9690 | -0,1611 | 0,5893 | 0,07 | 289 | < 0,001 |
| 3 | 4 N(1A), N(1B), O(3A), O(3B) | 0,1899 | 0,9702 | -0,1505 | 0,6403 | 0,06 | 252 | < 0,001 |
| 4 | 14 phénanthroline | 0,2571 | 0,9467 | -0,1942 | 0,7143 | 0,08 | 345 | < 0,001 |
| 5 | 6 cycle gauche | 0,2971 | 0,9351 | -0,1932 | 0,8837 | 0,02 | 21 | < 0,001 |
| 6 | 6 cycle du milieu | 0,2601 | 0,9418 | -0,2128 | 0,6744 | 0,02 | 21 | < 0,001 |
| 7 | 6 cycle droit | 0,2232 | 0,9524 | -0,2077 | 0,5292 | 0,02 | 7 | < 0,001 |

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

$$M = \begin{vmatrix} 7,255 & 0 & -5,255 \\ 0 & 12,626 & 0,0 \\ 0 & 0 & 18,484 \end{vmatrix} \quad \text{pour le composé (A),}$$

$$M = \begin{vmatrix} 13,835 & 0,580 & -4,637 \\ 0 & 7,322 & -2,874 \\ 0 & 0 & 8,598 \end{vmatrix} \quad \text{pour le composé (B).}$$

d_m est la déviation maximum (Å) au plan. Le coefficient χ_0^2 est égal à $\Sigma d_i^2 / \sigma_i^2$ où les d_i sont les distances des atomes au plan moyen et les σ_i les écarts-type correspondants sur ces distances. *P* est la probabilité (dans le cas d'une distribution en χ^2) d'obtenir un coefficient χ^2 supérieur à χ_0^2 . Les coefficients *U, V, W, D* ont été calculés par moindres carrés d'après la méthode de Schoemaker, Wasser, Marsh & Bergman (1959).

Discussion

1. L'édifice cristallin

La structure du composé (A) est un assemblage d'ions $\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)^-$ et K^+ et de molécules d'eau libres. Le composé (B) est un perhydrate: en plus des ions et molécules déjà rencontrés dans le réseau du composé (A), on trouve des molécules d'eau oxygénée de cristallisation. Les ions K^+ et les molécules d'eau et d'eau oxygénée sont disposés dans les lacunes laissées par les anions complexes plus volumineux.

Dans le cas du perhydrate, l'empilement est plus compact: la différence entre le volume occupé par un motif $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ et celui occupé par un motif $\text{KNb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est de 13 \AA^3 . Or le volume occupé par une molécule d'eau oxygénée est de 33 \AA^3 (Abrahams, Collin & Lipscomb, 1951). De plus, dans le composé (A), les molécules d'eau sont situées à plus de $3,5 \text{ \AA}$ des atomes de carbone, tandis que dans le composé (B) un certain nombre de distances $\text{C} \cdots \text{O}$ entre des atomes de carbone de la phénanthroline et des atomes d'oxygène appartenant à une molécule H_2O , ou H_2O_2 , sont inférieures à la valeur $3,15 \text{ \AA}$, qui correspond à la somme des rayons de van der Waals du carbone et de l'azote (Tableau 3).

Les contacts $\text{O} \cdots \text{O}$ les plus courts sont voisins de $2,80 \text{ \AA}$ et correspondent probablement à des liaisons hydrogène; les distances $\text{O} \cdots \text{O}$ sont voisines de celles données par Pimentel & MacClellan (1960). Comme le montre la Fig. 3, les molécules d'eau et d'eau oxygénée sont liées entre elles par liaison hydrogène. L'empilement des différents motifs est représenté sur les Figs. 1 et 2.

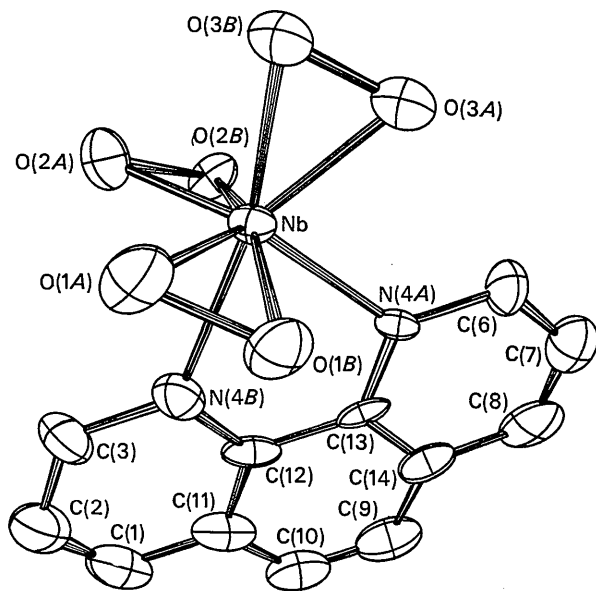


Fig. 4. L'ion $\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)^-$: géométrie et nomenclature des atomes.

2. L'ion $\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)^-$ (Fig. 4)

La coordinence du niobium est de 8; le plan moyen (a) des 4 atomes $\text{O}(1A)$, $\text{O}(1B)$, $\text{O}(2A)$, $\text{O}(2B)$ est pratiquement perpendiculaire au plan moyen (b) des 4 atomes $\text{O}(3A)$, $\text{O}(3B)$, $\text{N}(4A)$, $\text{N}(4B)$ [les angles dièdres valent respectivement $89,9$ et $89,8^\circ$ pour les composés (A) et (B)]. Le polyèdre de coordination du niobium est donc un dodécaèdre (Lippard & Russ, 1968).

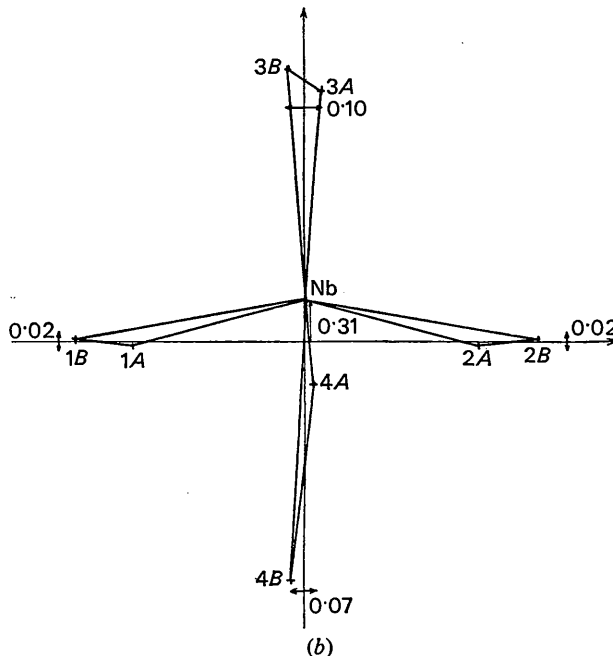
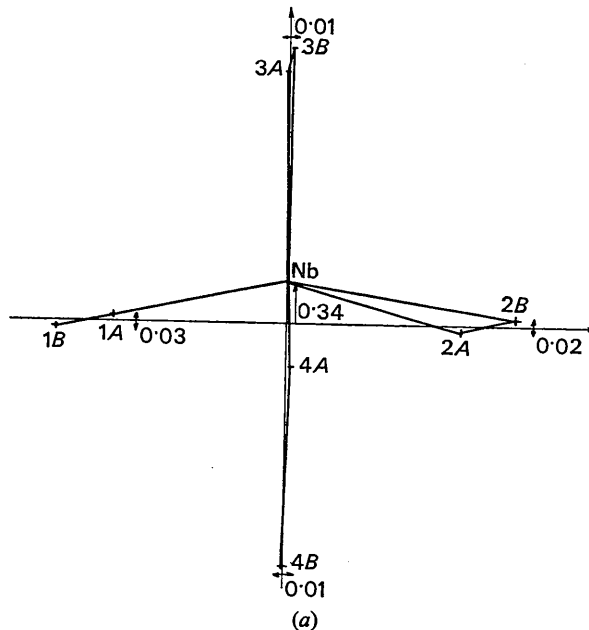


Fig. 5. Projections parallèlement à la droite d'intersection des 2 trapézoïdes du dodécaèdre (axe 4 du dodécaèdre idéal); (a) composé (A), (b) composé (B).

L'atome de niobium est très proche du plan moyen (*b*), mais il s'écarte significativement du plan moyen (*a*). Effectivement, il est situé à 0,32 Å de ce plan, du côté des atomes O(3*A*) et O(3*B*). Cette distortion du polyèdre de coordination est due aux interactions stériques entre les atomes d'oxygène O(3*A*) et O(3*B*) d'une part, et les atomes d'oxygène O(1*A*), O(1*B*), O(2*A*), O(2*B*) d'autre part.

Tableau 5. Distances des atomes de la phénanthroline au plan moyen de la molécule

| Composé (A) | | | |
|-------------|----------|------|----------|
| C(1) | -0,043 Å | C(8) | -0,020 Å |
| C(2) | -0,079 | C(7) | -0,061 |

Tableau 5 (suite)

| Composé (A) | | | |
|----------------|--------|----------------|--------|
| C(3) | -0,045 | C(6) | -0,033 |
| N(4 <i>B</i>) | 0,034 | N(4 <i>A</i>) | 0,012 |
| C(12) | 0,051 | C(13) | 0,033 |
| C(11) | 0,026 | C(14) | 0,003 |
| C(10) | 0,010 | C(9) | 0,004 |

| Composé (B) | | | |
|----------------|--------|----------------|--------|
| C(1) | -0,080 | C(8) | 0,048 |
| C(2) | -0,005 | C(7) | 0,027 |
| C(3) | 0,061 | C(6) | -0,050 |
| N(4 <i>B</i>) | 0,035 | N(4 <i>A</i>) | -0,043 |
| C(12) | 0,013 | C(13) | -0,001 |
| C(11) | -0,039 | C(14) | 0,035 |
| C(10) | -0,019 | C(9) | 0,028 |

Tableau 6. Groupements peroxydiques: distances et angles

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

| Composé (A) | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Nb-O(<i>A</i>) | Nb-O(<i>B</i>) | O(<i>A</i>)-O(<i>B</i>) |
| O(1 <i>A</i>), O(1 <i>B</i>) | 1,980 (7) Å | 1,981 (7) Å | 1,496 (11) Å |
| O(2 <i>A</i>), O(2 <i>B</i>) | 2,014 (7) | 1,979 (7) | 1,500 (8) |
| O(3 <i>A</i>), O(3 <i>B</i>) | 1,988 (7) | 1,981 (7) | 1,470 (10) |
| | O(<i>A</i>)-Nb-O(<i>B</i>) | Nb-O(<i>A</i>)-O(<i>B</i>) | Nb-O(<i>B</i>)-O(<i>A</i>) |
| O(1 <i>A</i>), O(1 <i>B</i>) | 44,4 (3)° | 67,8 (4)° | 67,8 (4)° |
| O(2 <i>A</i>), O(2 <i>B</i>) | 44,1 (3) | 66,7 (4) | 69,2 (4) |
| O(3 <i>A</i>), O(3 <i>B</i>) | 43,5 (3) | 68,0 (4) | 68,5 (4) |
| Composé (B) | | | |
| | Nb-O(<i>A</i>) | Nb-O(<i>B</i>) | O(<i>A</i>)-O(<i>B</i>) |
| O(1 <i>A</i>), O(2 <i>A</i>) | 1,986 (5) Å | 1,979 (6) Å | 1,524 (5) Å |
| O(2 <i>A</i>), O(2 <i>B</i>) | 1,994 (5) | 1,966 (6) | 1,499 (6) |
| O(3 <i>A</i>), O(3 <i>B</i>) | 2,005 (6) | 1,982 (6) | 1,503 (6) |
| | O(<i>A</i>)-Nb-O(<i>B</i>) | Nb-O(<i>A</i>)-O(<i>B</i>) | Nb-O(<i>B</i>)-O(<i>A</i>) |
| O(1 <i>A</i>), O(2 <i>A</i>) | 45,2 (3)° | 67,2 (3)° | 67,6 (3)° |
| O(2 <i>A</i>), O(2 <i>B</i>) | 44,5 (3) | 66,8 (3) | 68,8 (3) |
| O(3 <i>A</i>), O(3 <i>B</i>) | 44,3 (3) | 67,1 (3) | 68,6 (3) |

Tableau 7. Groupement phénanthroline: distances et angles

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

| | | | |
|-------------|----------------------|--------------|---------------------|
| | C(1)-C(2) | C(2)-C(3) | C(3)-N(4 <i>B</i>) |
| | C(8)-C(7) | C(7)-C(6) | C(6)-N(4 <i>A</i>) |
| Composé (A) | 1,371 (19) Å | 1,415 (18) Å | 1,345 (12) Å |
| | 1,352 (18) | 1,418 (17) | 1,347 (11) |
| Composé (B) | 1,378 (11) | 1,403 (14) | 1,325 (9) |
| | 1,384 (14) | 1,416 (9) | 1,320 (9) |
| Moyenne | 1,371 | 1,413 | 1,334 |
| | N(4 <i>B</i>)-C(12) | C(12)-C(11) | C(11)-C(1) |
| | N(4 <i>A</i>)-C(13) | C(13)-C(14) | C(14)-C(8) |
| Composé (A) | 1,368 (13) | 1,393 (14) | 1,422 (16) |
| | 1,371 (12) | 1,415 (15) | 1,443 (15) |
| Composé (B) | 1,384 (8) | 1,402 (12) | 1,411 (10) |
| | 1,374 (10) | 1,412 (9) | 1,395 (11) |
| Moyenne | 1,374 | 1,405 | 1,417 |
| | C(11)-C(10) | C(9)-C(10) | C(12)-C(13) |
| | C(14)-C(9) | | |
| Composé (A) | 1,433 (18) | 1,355 (19) | 1,443 (13) |
| | 1,437 (16) | | |
| Composé (B) | 1,447 (9) | 1,340 (13) | 1,410 (10) |
| | 1,445 (13) | | |
| Moyenne | 1,440 | 1,347 | 1,426 |

Tableau 7 (suite)

| | | | |
|-------------|---|---|---|
| | C(1)-C(2)-C(3) C(8)-C(7)-C(6) | C(2)-C(3)-N(4B) C(7)-C(6)-N(4A) | C(3)-N(4B)-C(12) C(6)-N(4A)-C(13) |
| Composé (A) | 119,7 (1,2) ^o 120,7 (1,2) | 121,4 (1,2) ^o 121,7 (1,2) | 117,9 (1,2) ^o 118,2 (1,2) |
| Composé (B) | 119,1 (9) 118,3 (9) | 122,9 (9) 122,6 (9) | 118,3 (9) 119,1 (9) |
| Moyenne | 119,4 | 122,1 | 118,3 |
| | N(4B)-C(12)-C(11) N(4A)-C(13)-C(14) | C(12)-C(11)-C(1) C(13)-C(14)-C(8) | C(11)-C(1)-C(2) C(14)-C(8)-C(7) |
| Composé (A) | 124,8 (1,2) 123,5 (1,2) | 115,7 (1,2) 116,3 (1,2) | 120,5 (1,2) 119,5 (1,2) |
| Composé (B) | 122,1 (9) 121,8 (9) | 117,8 (9) 117,8 (9) | 119,6 (9) 120,3 (9) |
| Moyenne | 123,0 | 116,9 | 119,9 |
| | C(13)-C(12)-C(11) C(14)-C(13)-C(12) | C(12)-C(11)-C(10) C(13)-C(14)-C(9) | C(11)-C(10)-C(9) C(14)-C(9)-C(10) |
| Composé (A) | 119,9 (1,2) 118,4 (1,2) | 120,0 (1,2) 120,7 (1,2) | 121,4 (1,2) 119,6 (1,2) |
| Composé (B) | 121,2 (9) 119,6 (9) | 118,0 (9) 118,7 (9) | 121,1 (9) 121,2 (9) |
| Moyenne | 119,7 | 119,3 | 120,8 |
| | Nb-N(4A) | Nb-N(4B) | N(4A)-Nb-N(4B) |
| Composé (A) | 2,281 (8) Å | 2,333 (8) Å | 70,8 (3) ^o |
| Composé (B) | 2,307 (5) | 2,321 (7) | 71,1 (3) |
| Moyenne | 2,294 | 2,327 | 70,9 |

Si l'on réduit chacun des trois groupements peroxydiques à un point situé au milieu de la liaison O-O, le polyèdre de coordination du niobium devient une bipyramide trigonale. Les groupements peroxydiques O(1A)-O(1B), O(2A)-O(2B) sont en position équatoriale, de même que l'atome d'azote N(4B). Le groupement peroxydique O(3A)-O(3B) et l'atome d'azote N(4B) sont en position axiale. La liaison axiale Nb-N(4B) est significativement plus longue que la liaison équatoriale Nb-N(4A).

L'ion $\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)^-$ est à rapprocher de la molécule $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ dont la structure a été déterminée par Stomberg (1965). Dans cet ion, le chrome a la coordinence de 7 et le polyèdre de coordination est une bipyramide pentagonale. Cependant, la structure des deux édifices est voisine: on peut passer du dodécaèdre à la bipyramide pentagonale en remplaçant l'arête O(3A)-O(3B) du dodécaèdre (Fig. 4) par un sommet unique situé en son milieu.

Cette position correspond à l'atome d'oxygène en position terminale dans le composé du chrome. Le composé du chrome a la symétrie C_s (le chrome, l'oxygène en position terminale et la phénanthroline sont situés dans un miroir cristallographique). L'ion $\text{Nb}(\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)^-$ possède grossièrement la même symétrie (Fig. 5). Cependant, les 14 atomes de la phénanthroline s'écartent significativement d'un plan moyen (Tableau 4). Ce phénomène a déjà été observé par Trotter (1963) dans le phénanthrène et peut s'expliquer dans ce cas par l'interaction stérique entre les deux atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone C(4) et C(5); dans le cas de la phénanthroline, cette explication n'est

Tableau 8. Polyèdre de coordination: distances

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Composé (A) | | | |
| | <i>D</i> | | <i>D</i> |
| O(1A)-O(2A) | 2,860 Å | O(2A)-O(3A) | 3,442 Å |
| O(1A)-O(2B) | 3,646 | O(2A)-O(3B) | 2,820 |
| O(1A)-O(3A) | 3,403 | O(2A)-N(4A) | 3,824 |
| O(1A)-O(3B) | 2,782 | O(2A)-N(4B) | 2,837 |
| O(1A)-N(4A) | 3,822 | | <i>D</i> |
| O(1A)-N(4B) | 2,838 | O(2B)-O(3A) | 2,984 |
| | <i>D</i> | O(2B)-O(3B) | 3,020 |
| O(1B)-O(2A) | 3,674 | O(2B)-N(4A) | 2,891 |
| O(1B)-O(2B) | 3,900 | O(2B)-N(4B) | 2,798 |
| O(1B)-O(3A) | 3,002 | | <i>D</i> |
| O(1B)-O(3B) | 3,046 | O(3A)-N(4A) | 2,713 |
| O(1B)-N(4A) | 2,916 | O(3A)-N(4B) | 4,168 |
| O(1B)-N(4B) | 2,775 | O(3B)-N(4A) | 3,731 |
| | | O(3B)-N(4B) | 4,285 |
| Composé (B) | | | |
| | <i>D</i> | | <i>D</i> |
| O(1A)-O(2A) | 2,850 | O(2A)-O(3A) | 3,441 |
| O(1A)-O(2B) | 3,646 | O(2A)-O(3B) | 2,867 |
| O(1A)-O(3A) | 3,456 | O(2A)-N(4A) | 3,850 |
| O(1A)-O(3B) | 2,766 | O(2A)-N(4B) | 2,790 |
| O(1A)-N(4A) | 3,815 | | <i>D</i> |
| O(1A)-N(4B) | 2,813 | O(2B)-O(3A) | 2,944 |
| | <i>D</i> | O(2B)-O(3B) | 3,056 |
| O(1B)-O(2A) | 3,671 | O(2B)-N(4A) | 2,943 |
| O(1B)-O(2B) | 3,893 | O(2B)-N(4B) | 2,791 |
| O(1B)-O(3A) | 2,998 | | <i>D</i> |
| O(1B)-O(3B) | 2,969 | O(3A)-N(4A) | 2,716 |
| O(1B)-N(4A) | 2,870 | O(3A)-N(4B) | 4,167 |
| O(1B)-N(4B) | 2,810 | | <i>D</i> |
| | <i>D</i> | O(3B)-N(4A) | 3,752 |
| O(3A)-N(4A) | 2,716 | O(3B)-N(4B) | 4,276 |
| O(3A)-N(4B) | 4,167 | | |

