

Structure Cristalline de l'Oxotrioxalatoniobate d'Ammonium à une Molécule d'Eau

$(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR G. MATHERN ET R. WEISS

*Laboratoire de Cristallochimie 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 oxotrioxalatoniobate $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been determined by X-ray diffraction. Crystals are triclinic with $a = 9.20 \pm 0.01$, $b = 13.57 \pm 0.02$, $c = 7.68 \pm 0.01$ Å; $\alpha = 93.0 \pm 0.2$, $\beta = 123.1 \pm 0.2$, $\gamma = 107.9 \pm 0.2^\circ$; $Z = 2$; space group $\bar{P}\bar{I}$. The coordination polyhedron of niobium is a pentagonal bipyramid. Steric interactions between the ligands produce a displacement of the niobium out of the equatorial plane. The Nb-O (terminal) distance is 1.71 Å and the Nb-O (oxalate) mean distance is 2.13 Å.

Introduction

Les complexes oxaliques des métaux ont fait l'objet de nombreuses études. Une synthèse des travaux entrepris a été publiée par Krishnamurtty & Harris (1961). Le groupement oxalique joue généralement le rôle de coordinat bidenté mais dans certains cas, les 4 atomes d'oxygène du coordinat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ peuvent jouer le rôle de donneurs (MacDonald & Spink, 1967). Les structures cristallines de nombreux complexes oxaliques de métaux sont connues (Van Niekerk & Schoening, 1952; Krogman, 1966, 1968; MacDonald & Spink, 1967; Glen, Silverton & Hoard, 1963; Viswamitra, 1962; Mattes & Krogman, 1964; Cotton & Morehouse, 1964, 1965). Alors que plusieurs complexes trioxaliques ont été étudiés par les méthodes radiocristallographiques, aucun complexe oxotrioxalique n'a été étudié par ces mêmes méthodes.

Nous avons entrepris l'étude de la structure de l'oxotrioxalatoniobate d'ammonium en vue de déterminer la stéréochimie du niobium dans ce composé. Vlasov, Lapitsky, Salimov & Strizhkov (1962), après avoir étudié la décomposition et le spectre infrarouge du composé, lui ont attribué une formule de sel double: $\text{NH}_4\text{NbO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{HNH}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ dans laquelle le niobium serait tétracoordonné.

Les seuls composés mononucléaires comportant l'oxocation NbO^{3+} , dont la structure cristalline est connue, sont les fluorures K_2NbOF_5 (Pinsker, 1966) et K_3NbOF_6 (Hoard & Martin, 1941). Quelques études concernant l'oxocation NbO^{3+} ont été entreprises par spectrométrie infrarouge (Selbin, 1964, 1966; Wendling 1967); Muller (1970) a interprété les spectres infrarouge et Raman de l'oxotrioxalatoniobate de sodium en se basant sur les résultats du présent travail.

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

Partie expérimentale

1. Préparation

Les cristaux d'oxotrioxalatoniobate d'ammonium ont été préparés conformément à la méthode de Russ (1902). Il suffit de dissoudre à chaud de l'oxyde de niobium précipité dans une solution équimoléculaire d'acide d'oxalique et d'oxalate d'ammonium. La solution est concentrée au bain-marie. L'excédent d'oxalate acide d'ammonium précipite d'abord; la solution devient ensuite sirupeuse et c'est l'oxotrioxalatoniobate d'ammonium qui cristallise sous forme de petites aiguilles. Les formes principales des cristaux sont {100}, {010}, {110}, {120}.

Le niobium a été dosé par gravimétrie de Nb_2O_5 , après calcination du produit à 900°. Les autres éléments ont été dosés par analyse élémentaire classique.

Les résultats des analyses sont les suivants:

	% théorique	% trouvé
Nb	29,86	29,80
C	16,19	16,22
H	3,17	3,16
N	9,44	9,55

Les pourcentages théoriques indiqués dans le tableau ont été calculés par rapport à la formule $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui ne comprend qu'une molécule d'eau de cristallisation. D'autres auteurs ont proposé des formulations comportant deux ou bien trois demi-molécules d'eau (Guerchais & Spinner, 1965; Vlasov, Lapitsky, Salimov & Strizhkov, 1962; Russ, 1902). Par thermogravimétrie, nous avons observé le départ d'une seule molécule d'eau entre 100° et 180°, en partant de monocristaux rigoureusement dépourvus d'eau mère.

Afin de confirmer les positions des ions NH_4^+ , nous avons également préparé le sel $\text{Rb}_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

isotype de $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce sel se présente toujours sous la forme d'une poudre microcristalline.

2. Données cristallographiques et enregistrement des intensités

Nous avons choisi un cristal en forme d'aiguille de dimensions approximatives $0,10 \times 0,15 \times 1,5$ mm, collé à l'extrémité d'une tige de verre pour l'enregistrement des intensités des réflexions, l'axe d'allongement de l'aiguille était c . Les paramètres et le groupe spatial ont été déterminés à l'aide d'une chambre de précession étalonnée. Les cristaux appartiennent au système triclinique; le groupe spatial est $P\bar{1}$ (voir confirmation par la suite). Les paramètres ont les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 9,20 \pm 0,01, b = 13,57 \pm 0,02, c = 7,68 \pm 0,01 \text{ \AA}; \\ \alpha &= 93,0 \pm 0,2, \beta = 123,1 \pm 0,2, \gamma = 107,9 \pm 0,2^\circ; \\ V &= 737 \text{ \AA}^3; Z = 2; M = 445,1. \end{aligned}$$

Une réduction de Delaunay (1933) n'a pas révélé de relation entre les paramètres permettant de supposer une symétrie supérieure. La densité des cristaux a été mesurée par picnométrie dans le xylène: elle vaut $1,99 \pm 0,03$; cette valeur est en accord avec la valeur théorique de 2,00 obtenue pour deux motifs $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par maille.

La mesure des intensités diffractées a été faite à l'aide d'un diffractomètre automatique Pailred. L'axe cristallographique c coïncidait avec l'axe ω de l'appareil. Nous avons mesuré 2071 réflexions correspondant à

une élévation du compteur $\gamma < 60^\circ$. Le discriminateur était réglé de façon à laisser passer 95% du faisceau transmis, et la fenêtre était centrée sur le pic $K\alpha$ du molybdène. Le demi-angle de balayage valait $1,6^\circ$ et la vitesse de balayage $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Nous avons conservé 1122 réflexions indépendantes répondant au critère $\sigma(I)/I < 0,2$ avec

$$\frac{\sigma(I)}{I} = \frac{[I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2}}{[I_M - \tau(F_1 + F_2)]}.$$

τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion (I_M) sur le temps de comptage du fond continu de part et d'autre de la réflexion ($F_1 + F_2$). Le fond continu a été mesuré pendant 10 sec de part et d'autre de chaque réflexion. La mesure des intensités (I_M) a été effectuée en maintenant le compteur fixe et en faisant varier l'angle ω de $\omega_0 - \Delta\omega$ à $\omega_0 + \Delta\omega$, où ω_0 est la valeur calculée de l'angle pour la réflexion considérée et $\Delta\omega$ le demi-angle de balayage. L'ouverture du compteur à scintillation valait 2° .

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption ($\mu = 8,4 \text{ cm}^{-1}$), car la variation du facteur de transmission était négligeable.

La comparaison des diagrammes de poudre de $\text{Rb}_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nous permet d'affirmer que les deux composés sont isotypes. Nous avons indexé les premières raies du diffractogramme de poudre de l'oxotrioxalatoniobate de rubidium.

Tableau 1

(a) Les quatre répartitions possibles

Position	X	Y	Z	Rép (1)	Rép (2)	Rép (3)	Rép (4)
(1)	-0,2413	0,4000	0,0128	H_2O	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+
(2)	0,4899	0,1986	0,0101	NH_4^+	H_2O	NH_4^+	NH_4^+
(3)	0,4239	0,3059	0,2813	NH_4^+	NH_4^+	H_2O	NH_4^+
(4)	0,3202	0,0405	0,5083	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	$\text{H}_2\text{O}\text{O}$

(b) Environnement des quatre positions (Distances en Å)

Position	(1)	(2)	(3)	(4)
(1)		3,06	> 4	> 4
(2)	3,06	-	2,86	3,54
(3)	> 4	2,86	-	> 4
(4)	> 4	3,54	> 4	-

(c) Intensités observées et calculées. Poudre $\text{Rb}_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

hkl		Rép (1)		Rép (2)		Rép (3)		Rép (4)	
		I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
1	010	4489	91	81	99	1849	98	529	99
2	1 $\bar{1}$ 0	2304	559	841	607	441	597	625	608
3	101, 100	2952	1723	2141	1872	9250	1841	5800	1874
4	111	81	217	784	236	3969	232	1936	236
5	0 $\bar{1}$ 1, 020, 001, 1 $\bar{1}$ 1, 1 $\bar{2}$ 0	22003	11284	13574	12257	9868	12054	18676	12272
6	110, 0 $\bar{2}$ 1	2132	1237	1157	1344	521	1322	1769	1346
7	011, 1 $\bar{2}$ 1	3109	5617	11357	6101	17585	6000	8488	6109
8	211, 1 $\bar{2}$ 1, 1 $\bar{3}$ 0, 201	19035	35913	25578	39011	9228	38364	18122	39058
9	221	2916	6651	7056	7225	16	7105	16	7233
10	030	9	2245	2570	2439	976	2398	510	2442
	0 $\bar{3}$ 1, 120, 1 $\bar{2}$ 1, 021 2 $\bar{1}$ 0, 21 $\bar{1}$, 220	53379	46880	56985	50925	66381	50080	65796	50985
R'			45,3%		22,6%		67,9%		49,2%

Les paramètres cristallins de ce composé, obtenus à l'aide d'une méthode d'affinement par moindres carrés, sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 9,54 \pm 0,02, b = 13,56 \pm 0,03, c = 8,03 \pm 0,02 \text{ \AA}; \\ \alpha &= 95 \pm 0,5, \beta = 125 \pm 0,5, \gamma = 106 \pm 0,5^\circ. \end{aligned}$$

Le diffractogramme a été obtenu à l'aide d'un diffractomètre de poudre Philips. La surface des pics a été mesurée à l'aide d'un planimètre polaire. Nous avons ainsi mesuré l'intensité de 11 pics, l'angle 2θ variant de 0 à 24° .

Solution et affinement de la structure

La fonction de Patterson a permis de localiser tous les atomes, à l'exception des ions NH_4^+ et de la molécule d'eau. La facilité avec laquelle ces atomes ont pu être localisés à l'aide de la fonction de Patterson, comme le fait que les positions ainsi trouvées s'affinent correctement, est une confirmation *a posteriori* du groupe centrosymétrique $P\bar{1}$. Les autres atomes ont pu être facilement localisés à l'aide de la fonction différence.

Les facteurs de diffusion ont été calculés d'après la

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	BEQ
Nb	0,02841 (16)	0,20751 (10)	0,48829 (21)	1,16
O(1B)	0,10094 (112)	0,17930 (68)	0,27296 (145)	2,61
C(1B)	-0,02647 (174)	0,12194 (101)	0,07496 (258)	2,34
O'(1B)	b0,00568 (122)	0,10744 (74)	-0,06354 (165)	3,04
C(1A)	-0,22189 (167)	0,06830 (109)	0,03095 (211)	2,74
O'(1A)	-0,36072 (118)	0,00621 (78)	-0,14518 (153)	3,85
O(1A)	-0,22151 (104)	0,09852 (72)	0,19182 (154)	2,92
O(2B)	0,12510 (107)	0,31202 (67)	0,78434 (141)	2,54
C(2B)	0,00633 (180)	0,31387 (108)	0,82193 (228)	2,72
O'(2B)	0,04661 (116)	0,37107 (74)	0,98460 (145)	3,11
C(2A)	-0,19752 (162)	0,23744 (102)	0,64230 (219)	2,35
O'(2A)	-0,32999 (114)	0,22823 (73)	0,64891 (158)	3,32
O(2A)	-0,21038 (109)	0,18381 (72)	0,48693 (153)	2,79
O(4)	0,10990 (114)	0,11797 (68)	0,62025 (153)	2,58
O(3A)	0,01039 (106)	0,34740 (66)	0,38083 (136)	2,37
C(3A)	0,16951 (166)	0,43437 (124)	0,47881 (215)	2,80
O'(3A)	0,17952 (128)	0,52273 (86)	0,54585 (178)	4,18
C(3B)	0,34404 (153)	0,41142 (111)	0,62373 (222)	2,84
O'(3B)	0,50158 (133)	0,48211 (82)	0,72077 (217)	6,48
O(3B)	0,31418 (104)	0,31613 (71)	0,63502 (143)	2,40
N(1)	-0,24380 (151)	0,39840 (93)	0,01097 (188)	3,38
H ₂ O	0,49008 (132)	0,19703 (86)	0,01208 (181)	4,50
N(2)	0,42266 (148)	0,30628 (98)	0,27191 (21)	3,91
N(3)	0,31933 (138)	0,04104 (83)	0,50456 (180)	2,77

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Nb	0,00389 (18)	0,00210 (8)	0,00730 (34)	0,00064 (8)	0,00269 (18)	0,00137 (11)
O(1B)	0,01142 (174)	0,00434 (69)	0,01430 (296)	-0,00010 (85)	0,00844 (189)	0,00033 (110)
C(1B)	0,01731 (303)	0,00347 (104)	0,02097 (515)	0,00530 (141)	0,01429 (328)	0,00580 (183)
O'(1B)	0,01915 (220)	0,00610 (86)	0,01733 (344)	0,00364 (106)	0,01513 (234)	0,00263 (132)
C(1A)	0,01264 (268)	0,00600 (115)	0,00233 (138)	0,00233 (138)	0,00705 (271)	0,00138 (167)
O'(1A)	0,01098 (189)	0,00701 (84)	0,01679 (315)	0,00168 (100)	0,00267 (196)	-0,00046 (127)
O(1A)	0,00763 (163)	0,00621 (77)	0,01542 (309)	0,00058 (86)	0,00620 (174)	-0,00114 (120)
O(2B)	0,01017 (172)	0,00479 (70)	0,01449 (281)	0,00141 (85)	0,00753 (183)	0,00018 (108)
C(2B)	0,01682 (304)	0,00498 (116)	0,01257 (455)	0,00389 (143)	0,00947 (300)	0,00124 (181)
O'(2B)	0,01543 (200)	0,00645 (81)	0,01192 (281)	0,00244 (98)	0,00980 (194)	-0,00062 (114)
C(2A)	0,01294 (278)	0,00416 (102)	0,01437 (445)	0,00301 (127)	0,00907 (274)	0,00128 (167)
O'(2A)	0,01183 (190)	0,00579 (77)	0,02445 (334)	0,00226 (95)	0,01086 (210)	0,00087 (123)
O(2A)	0,01071 (183)	0,00530 (75)	0,01878 (322)	0,00265 (92)	0,00864 (193)	0,00242 (124)
O(4)	0,01539 (197)	0,00414 (68)	0,02275 (324)	0,00397 (92)	0,01402 (212)	0,00627 (118)
O(3A)	0,01025 (174)	0,00378 (66)	0,01420 (277)	0,00248 (87)	0,00515 (177)	0,00290 (109)
C(3A)	0,01009 (262)	0,00487 (124)	0,01177 (424)	0,00139 (136)	0,00319 (254)	-0,00023 (172)
O'(3A)	0,01658 (223)	0,00384 (83)	0,03411 (412)	0,00310 (106)	0,00903 (240)	0,00484 (144)
C(3B)	0,00686 (237)	0,00306 (107)	0,02068 (453)	0,00092 (120)	0,00180 (248)	0,00253 (163)
O'(3B)	0,01122 (220)	0,00514 (98)	0,05552 (544)	-0,00060 (109)	0,00357 (268)	0,00728 (173)
O(3B)	0,01021 (174)	0,00359 (75)	0,01884 (297)	0,00235 (85)	0,00303 (183)	0,00296 (111)
N(1)	0,01770 (263)	0,00581 (97)	0,01854 (396)	0,00522 (127)	0,00903 (262)	0,00294 (152)
H ₂ O	0,01747 (241)	0,00794 (92)	0,02362 (373)	0,00478 (119)	0,01037 (238)	0,00675 (148)
N(2)	0,01288 (244)	0,00672 (105)	0,02991 (461)	0,00214 (123)	0,01182 (276)	0,00590 (172)
N(3)	0,01407 (231)	0,00395 (85)	0,01774 (370)	0,00253 (111)	0,00854 (238)	0,00296 (136)

relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) revue par Forsyth & Wells (1959):

$$f_{0j} = A \exp \left\{ \frac{-a \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\} + B \exp \left\{ \frac{+b \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\} + C.$$

Les constantes A, B, C, a, b ont été calculées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anomale ont été appliquées au niobium:

$$f_j = f_{0j} + \Delta f' + i \Delta f''.$$

Les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *SFSL5* (Prewitt, 1966). La fonction minimisée est $\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2$, où F_o et F_c sont les facteurs de structures observés et calculés et ω une pondération définie de la façon suivante:

$$\begin{aligned} F_c < B_1: \omega &= \frac{1}{16} \\ B_1 < F_c < B_2: \omega &\text{ croît linéairement de } \frac{1}{16} \text{ à } 1 \\ B_2 < F_c < B_3: \omega &= 1 \\ B_3 < F_c < B_4: \omega &\text{ décroît linéairement de } 1 \text{ à } \frac{1}{16} \\ F_c > B_4: \omega &= \frac{1}{16}. \end{aligned}$$

Les bornes B_1, B_2, B_3, B_4 valent respectivement 10, 15, 70 et 200 e⁻.

L'affinement des coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes y compris ceux des 3 atomes d'azote et de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, pour lesquels nous avons utilisé les mêmes facteurs de diffusion, nous a donné un facteur de fiabilité $R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ de 0,065.

En effet, il était impossible de faire la distinction entre les 3 atomes d'azote et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau d'après les hauteurs relatives des 4 pics sur les sections de la série différence. Le nombre de répartitions à étudier était de 4, la molécule d'eau pouvant occuper chacune des 4 positions notées (1), (2), (3), (4) dans le Tableau (1a). L'ambiguïté a été levée en cherchant systématiquement l'environnement de chacune de ces 4 positions [Tableau 1(b)]: on constate que la position (2) est située à 2,85 Å de la position (3) et à 3,09 Å de la position (1). Il est très peu probable que la position (2) soit occupée par un ion NH₄⁺: s'il en était ainsi, deux ions NH₄⁺ seraient au contact, ce qui correspondrait à une répulsion électrostatique très forte; par contre, si la position (2) est occupée par la

Tableau 3. Environnement des ions NH₄⁺ et de la molécule d'eau

<i>J</i>	<i>I:N(1)</i>				<i>D</i>		<i>I:H₂O</i>				
	EQ	TX	TY	TZ			EQ	TX	TY	TZ	<i>D</i>
O'(3B)	1	1	0	1	2,819 Å		N(2)	1	0	0	2,858 Å
O(3A)	1	0	0	0	2,823		O(4)	1	0	0	2,882
O'(2B)	1	0	0	1	2,917		O(1A)	1	1	0	3,018
H ₂ O	1	1	0	0	3,062		N(1)	1	1	0	3,062
O'(2A)	1	0	0	1	3,080		O'(1A)	2	0	0	3,110
O'(2B)	2	0	1	1	3,084						
O(3B)	1	1	0	1	3,190						
<i>I:N(2)</i>											
<i>J</i>	EQ	TX	TY	TZ	<i>D</i>		<i>J</i>	EQ	TX	<i>D</i>	
O'(3B)	2	1	1	1	2,729		O'(1A)	1	1	1	2,911
H ₂ O	1	0	0	0	2,858		O(2A)	2	0	1	2,921
O(1B)	1	0	0	0	2,936		O(4)	1	0	0	2,932
O'(3A)	2	1	1	1	3,012		O'(2A)	1	1	0	2,976
O'(2A)	1	1	0	0	3,049		O'(1B)	2	0	0	2,984
							O'(1A)	2	0	0	3,047
							O(1B)	1	0	0	3,080

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). EQ = 1 pour la position (*x, y, z*); EQ = 2 pour la position (*ȫ, ȳ, ȳ*). 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.

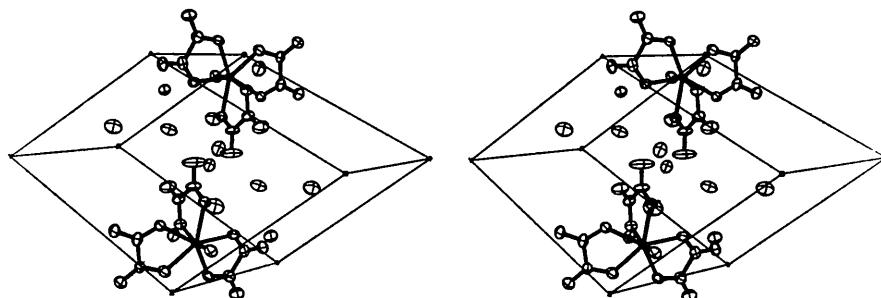


Fig. 1. Disposition des atomes dans la maille (vue stéréoscopique).

molécule d'eau, il est raisonnable de supposer que les deux ions NH_4^+ voisins forment des liaisons hydrogène avec celle-ci, ce qui explique la proximité des trois positions. Pour confirmer la position de la molécule d'eau nous avons étudié la structure du sel de rubidium isotype du sel d'ammonium. L'ion Rb^+ , qui a un rayon ionique très voisin de celui de l'ion NH_4^+ , occupe des positions voisines de celles de NH_4^+ à l'intérieur de la maille; la distinction entre les ions Rb^+ et la molécule d'eau est très aisée. Comme nous n'avons pas pu obtenir de cristaux suffisamment gros pour réaliser un enregistrement sur monocristal, nous avons utilisé le diffractogramme de poudre du sel de rubidium pour la détermination de la structure. Nous avons représenté dans le Tableau 1(c) les intensités observées et calculées de chaque raie, dans les 4 répartitions et le facteur de qualité $R' = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ correspondant. Il en ressort très nettement que la molécule d'eau occupe la position (2).

Par la suite, nous avons attribué à tous les atomes des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Nous n'avons pas cherché à localiser les atomes d'hydrogène. Les valeurs finales des paramètres atomiques sont indiquées dans le Tableau 2. Aucun de ces paramètres ne s'est déplacé de plus du sixième de son écart type au

cours du dernier cycle d'affinement. Les écarts-type ont été calculés à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice des équations normales. Les valeurs finales des facteurs de fiabilité sont $R_1 = 0,046$; $R_2 = \{\sum \omega [F_o - |F_c|]^2 / \sum \omega |F_o|^2\}^{1/2} = 0,060$. Les résidus sur la dernière série différence sont tous inférieurs à $0,5 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$, en valeur absolue.

Discussion

La structure cristalline de l'oxotrioxalatoniobate d'ammonium se compose d'ions NH_4^+ , $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ et de molécules d'eau de cristallisation. Les ions ammonium s'intercalent entre les anions complexes plus volumineux. L'environnement des atomes d'azote est donné dans le Tableau 3. Les contacts les plus courts correspondent très probablement à des liaisons hydrogène. Les distances correspondantes sont conformes aux valeurs données par Pimentel & MacClellan (1960) pour la distance N-H...O. La molécule d'eau est entourée de deux atomes d'oxygène et de deux atomes d'azote formant un tétraèdre déformé. L'empilement des différents motifs à l'intérieur de la maille est représenté sur la Fig. 1, obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965).

Tableau 4. Distances et angles dans l'ion $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Nb-O	O-C
Nb-O(1A)	2,122 (7) Å
Nb-O(1B)	2,150 (13)
Nb-O(2A)	2,114 (12)
Nb-O(2B)	2,157 (10)
Nb-O(3A)	2,126 (10)
Nb-O(3B)	2,137 (8)
Nb-O(4)	1,710 (10)
O'-C	C-C
O'(1A)-C(1A)	1,227 (12)
O'(1B)-C(1B)	1,196 (26)
O'(2A)-C(2A)	1,216 (22)
O'(2B)-C(2B)	1,232 (20)
O'(3A)-C(3A)	1,204 (21)
O'(3B)-C(3B)	1,212 (14)
Nb-O-C	O-C'-O'
Nb-O(1A)-C(1A)	122,0 (0,9)°
Nb-O(1B)-C(1B)	121,5 (0,9)
Nb-O(2A)-C(2A)	122,0 (0,9)
Nb-O(2B)-C(2B)	120,0 (0,9)
Nb-O(3A)-C(3A)	117,2 (0,9)
Nb-O(3B)-C(3B)	117,7 (0,9)
O-C-C	O'-C-C
O(1A)-C(1A)-C(1A)	113,0 (1,3)°
O(1B)-C(1B)-C(1B)	111,1 (1,3)
O(2A)-C(2A)-C(2B)	112,0 (1,3)
O(2B)-C(2B)-C(2A)	113,6 (1,3)
O(3A)-C(3A)-C(3B)	112,7 (1,3)
O(3B)-C(3B)-C(3A)	116,1 (1,3)
O(A)-Nb-O(B)	
O(1A)-Nb-O(1B)	72,0 (0,7)
O(2A)-Nb-O(2B)	72,4 (0,7)
O(3A)-Nb-O(3B)	74,5 (0,7)

La structure de l'ion $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ est représentée sur la Fig. 2. Le niobium est heptacoordonné et le polyèdre de coordination est une bipyramide pentagonale. Ce polyèdre présente toutefois des déformations appréciables par rapport à la bipyramide pentagonale idéale de symétrie D_{5h} . En effet, les 5 atomes en position équatoriale s'écartent significativement d'un plan moyen (écart moyen: 0,04 Å) et les deux liaisons Nb-O axiales font

des angles de 7 et 10° avec la normale au plan moyen (Fig. 3). Les deux oxygènes en position axiale sont pratiquement équidistants du plan. Le niobium est situé à 0,18 Å au-dessus du plan moyen, du côté de l'oxygène O(4).

De cette façon l'interaction stérique entre l'oxygène O(4) et les 5 oxygènes en position équatoriale est faible. L'angle O-Nb-O est légèrement plus grand dans le

Tableau 5. *Plans moyens*

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

$$M = \begin{vmatrix} 9,200 & -4,170 & -4,190 \\ 0,000 & 12,913 & -1,777 \\ 0,000 & 0,000 & 6,186 \end{vmatrix}.$$

d_m est la déviation maximum (Å) au plan. Le coefficient χ_0^2 est égal à $\sum d_i^2/\sigma_i^2$ où 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 Shomaker, Wasserman, Marsh & Bergman (1959). Les angles diédres sont les suivants:

Plan	N	Plans		D	d_m	χ	P
		2-4	α				
2	4	0,2423	0,8719	-0,4256	1,1234	0,060	93
2	5	O(1B), O(1A), O(2B), O(2A), O(3B)	-0,3244	0,8983	-0,2963	1,4967	0,040
3	6	O(1B), C(1B), O'(1B), C(1A), O'(1A), O(1A)	-0,1172	0,8841	-0,4525	0,5455	0,020
4	6	Nb, O(2B), C(2B), O'(2B), C(2A), O'(2A), O(2A)	-0,1097	0,8826	-0,4572	0,4805	0,006
5	7	Nb, O(3B), C(3B), O'(3B), C(3A), O'(3A), O(3A)	-0,6083	0,0968	0,7878	4,1636	0,140
6	6	O(3B), C(3B), O'(3B), C(3A), O'(3A), O(3A)	-0,6398	-0,0038	0,7685	3,6956	0,020

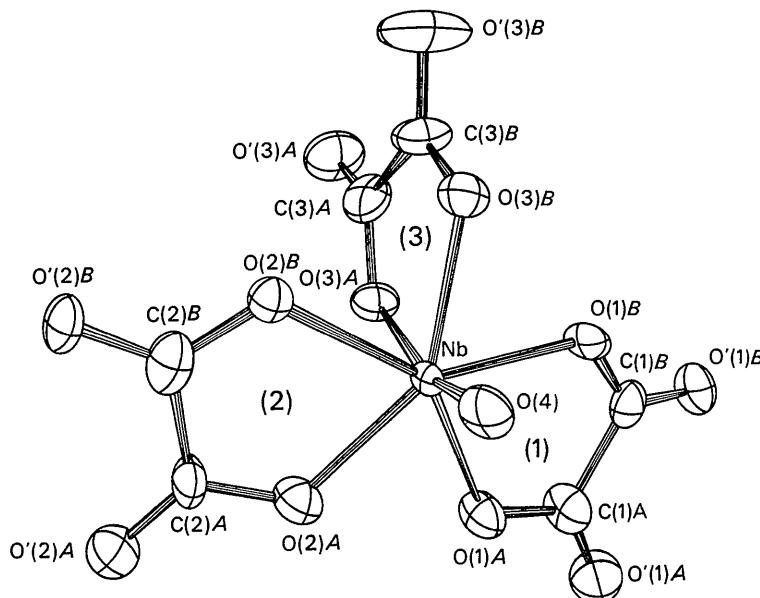


Fig. 2. L'ion $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$: géométrie et nomenclature des atomes.

groupement oxalique (3), ce qui entraîne simultanément une légère contraction des deux angles Nb-O-C de ce même groupement (Tableau 4).

Les liaisons Nb-O sont de deux sortes: d'une part, la liaison multiple Nb-O(4) formée avec l'oxygène en position terminale, d'autre part, les liaisons formées avec les atomes d'oxygène appartenant aux 3 groupements

oxaliques, dont la longueur vaut 2,13 Å. La longueur de la liaison multiple Nb-O est inférieure à celle trouvé par Flynn & Stucky (1969) dans l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$: 1,71 Å au lieu de 1,77 Å mais elle est voisine de celles trouvées par Pinsker (1966) ou par Kamenar & Prout (1970).

Les distances et angles formés par les six atomes de

Tableau 6. Facteurs de structure calculés et observés $10|F_c|\text{et}|F_o|$.

H	K	L	F _C	F _O	H	K	L	F _C	F _O	H	K	L	F _C	F _O	H	K	L	F _C	F _O
-2	14	0	211	145	-8	4	0	-228	251	5	4	0	259	254	-5	10	1	-271	269
-7	13	0	-223	226	-8	3	0	-214	214	4	4	0	193	205	-6	10	1	-174	168
-6	13	0	-311	332	-6	3	0	-352	351	3	4	0	228	251	-7	10	1	-256	267
-5	13	0	-248	251	-6	3	0	-530	542	2	4	0	279	294	-6	9	1	-201	207
-2	13	0	-293	293	-4	3	0	-384	404	1	4	0	-526	544	-3	9	1	-234	252
-1	13	0	-249	218	-3	3	0	-321	316	0	3	0	-479	420	-2	9	1	-182	186
-1	12	0	-257	267	-2	3	0	-464	414	1	5	0	-394	341	-1	9	1	-186	191
-7	12	0	-250	247	-1	3	0	-671	509	3	3	0	-150	172	0	9	1	-190	198
-3	12	0	-250	247	-1	2	0	-1088	896	3	3	0	-256	287	1	9	1	-359	367
-4	12	0	-238	237	-2	2	0	-507	522	4	3	0	-241	243	3	9	1	-253	232
-5	11	0	264	290	-3	2	0	-276	298	5	3	0	216	228	4	9	1	-194	197
-4	11	0	271	223	-2	2	0	-131	144	7	2	0	-165	170	3	8	1	173	161
-1	11	0	46	94	-8	1	0	316	324	5	2	0	-247	243	1	8	1	258	243
-1	10	0	413	394	-7	1	0	211	211	4	2	0	-391	410	0	8	1	283	265
-2	10	0	391	390	-5	1	0	327	342	3	2	0	-560	576	-1	8	1	320	335
-3	10	0	209	197	-4	1	0	524	518	2	2	0	-715	736	-2	8	1	241	228
-10	9	0	271	205	-3	1	0	1123	1016	1	2	0	-343	393	-3	8	1	577	555
-6	9	0	134	148	-2	1	0	281	257	C	2	0	-675	674	-4	8	1	478	477
-2	9	0	154	157	-1	1	0	76	100	1	1	0	-777	777	0	9	1	496	494
-7	9	0	258	239	-2	2	0	-370	314	2	1	0	-211	242	6	8	1	357	312
-1	9	0	209	221	-1	2	0	-291	274	3	1	0	-466	427	-7	8	1	294	293
-2	9	0	-223	224	0	12	0	-255	250	4	1	0	-624	599	-8	8	1	218	224
-3	9	0	-261	242	0	11	0	-111	156	7	1	0	-267	271	-9	8	1	216	207
-4	9	0	-319	321	3	11	0	-231	234	8	1	0	-242	223	-6	7	1	269	282
-5	9	0	-372	361	2	10	0	174	159	6	0	0	375	373	-5	7	1	325	354
-6	9	0	-274	276	0	10	0	493	464	5	0	0	-297	271	-3	7	1	303	322
-7	8	0	-232	216	0	9	0	392	396	4	0	0	-498	483	-2	7	1	363	375
-8	7	0	-247	231	1	9	0	423	415	3	0	0	-506	497	-1	7	1	359	370
-6	7	0	-195	192	2	9	0	291	295	2	0	0	-552	510	0	7	1	387	407
-7	7	0	-147	176	3	9	0	416	431	1	0	0	-1125	862	1	7	1	316	317
-2	7	0	-219	222	4	9	0	233	227	-2	14	1	-178	164	2	7	1	238	241
-3	7	0	-444	444	1	8	0	230	245	2	13	1	-201	192	1	7	1	354	353
-1	7	0	-102	221	0	8	0	-666	248	-2	13	1	-245	250	4	7	1	407	411
-2	6	0	530	514	7	7	0	-532	541	-2	13	1	321	303	5	7	1	226	244
-3	6	0	270	244	5	7	0	-252	242	-2	13	1	-240	240	1	6	1	251	269
-4	6	0	331	327	2	7	0	-145	347	-3	13	1	211	191	0	6	1	283	287
-5	6	0	321	311	3	7	0	-275	276	-1	13	1	165	161	-1	6	1	365	361
-6	6	0	450	469	4	7	0	-463	475	C	13	1	166	158	-2	6	1	152	155
-7	6	0	424	426	5	7	0	-241	253	-2	12	1	175	186	-4	6	1	531	511
-8	6	0	337	337	6	6	0	-227	231	-3	12	1	159	165	-5	6	1	206	158
-9	6	0	238	264	5	6	0	-327	338	-5	12	1	173	171	-6	6	1	-209	202
-5	5	0	211	222	4	6	0	-279	249	-8	11	1	-201	195	-7	6	1	-390	378
-5	5	0	523	235	3	6	0	-201	212	-7	11	1	-197	186	-6	6	1	-397	367
-5	5	0	242	240	6	6	0	240	255	-6	11	1	-124	108	-9	6	1	-270	252
-3	5	0	310	310	0	5	0	-347	364	-5	11	1	-420	395	-7	5	1	-247	225
-2	4	0	-317	287	1	5	0	-227	279	-4	5	0	-506	509	-1	5	1	-280	293
-2	4	0	-287	275	2	5	0	-312	339	-10	10	1	-208	209	-6	5	1	-281	287
-4	4	0	-245	257	3	5	0	-462	333	-10	10	1	-346	380	-6	5	1	-261	376
-5	4	0	-294	308	4	5	0	-167	160	-3	10	1	-213	189	-9	5	1	-481	478
-7	4	0	-222	205	6	4	0	391	391	-4	10	1	-351	363	-2	5	1	-166	136

8	-4	1	291	320	2	1	-1	91	199	-3	7	2	-153	349	1	2	2	-888	903
8	-3	1	204	298	4	1	-1	659	671	-2	7	2	-605	570	0	2	2	-351	377
6	-3	1	147	184	5	1	-1	405	434	-1	7	2	-216	221	-1	2	2	-172	146
5	-3	1	446	490	6	1	-1	195	201	-2	7	2	-253	254	-4	2	2	-413	423
4	-3	1	474	505	7	1	-1	222	235	1	7	2	-276	252	-5	2	2	-221	244
3	-3	1	151	350	9	1	-1	274	279	2	7	2	-170	171	-9	2	2	-219	210
2	-3	1	157	194	-7	13	0	201	184	3	7	2	-246	233	-2	7	2	-276	279
1	-3	1	367	381	-6	13	0	286	273	4	7	2	-297	265	-8	1	2	-461	472
-1	-3	1	725	694	-5	13	0	-279	213	2	7	2	-107	139	-7	1	2	-559	555
-1	-2	1	995	1019	-4	13	0	-192	181	-1	6	2	-373	303	-6	1	2	-469	499
-2	-2	1	747	737	-3	13	0	-216	200	-2	6	2	-247	242	-5	2	2	-273	284
-2	-2	1	740	737	-2	13	0	-221	210	-2	6	2	-247	242	-5	2	2	-273	284
-2	-2	1	180	187	-2	13	0	-227	239	-4	5	0	-509	509	-1	5	2	-797	800
-3	-2	1	184	181	-1	13	0	-279	172	-5	6	2	-320	297	-1	6	2	-796	806
-7	-1	1	-259	259	0	13	0	-274	181	-6	6	2	-364	364	0	1	2	-276	282
-6	-1	1	-231	224	1	12	0	-274	261	-7	6	2	-293	253	-3	6	2	-403	427
-3	-1	1	-461	474	-1	10	0	242	347	5	6	2	-206	185	-4	6	2	-895	911
-4	-1	1	250	256	-2	10	0	273	300	6	6	2	-161	167	-5	5	2	-267	270
5	-1	1	256	256	-3	10	0	216	158	3	6	2	-302	277	-2	6	2	-1077	1065
6	-1	1	321	334	-1	10	0	408	369	2	6	2	-247	242	-10	1	2	191	198
2	-1	1	260	294	-5	10	0	244	224	1	6	2	-193	188	-6	10	2	301	300
2	-1	1	-231	250	-6	10	0	239	210	-3	4	2	-312	313	-1	10	2	359	378
3	-1	1	-370	417	-7	10	0	213	191	-4	4	2	-194	182	-2	10	2	364	379
4	-1	1	-176	196	-9	9	2	-244	266	-7	4	2	-254	253	-3	10	2	-2	

Tableau 6 (suite)

H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD					
-6	7	3	-149	177	3	2	3	247	224	1	-7	3	564	557	5	7	-3	187	208	-5	6	4	217	227	2	0	4	285	265
-1	7	3	206	221	2	2	1	324	322	0	-7	3	314	335	7	6	-3	334	331	-6	6	4	191	206	1	0	4	331	298
1	7	3	184	196	1	2	3	501	500	-1	-7	3	319	314	6	6	-3	227	204	-7	6	4	295	293	-5	0	4	150	136
2	7	3	203	207	0	2	3	501	207	-2	-7	3	305	409	5	6	-3	201	198	-6	6	4	181	173	-6	0	4	-167	159
3	7	3	251	249	-1	2	3	883	849	-3	-7	3	330	326	4	6	-3	385	394	-9	6	4	233	234	-9	0	4	-172	167
6	6	3	-201	196	-2	2	3	704	676	-2	-6	3	241	253	8	4	-3	269	278	-10	6	4	222	217	-2	3	4	-343	384
-1	6	3	-273	245	-4	2	3	-152	159	-1	-6	3	269	219	7	4	-3	320	329	-10	6	4	252	256	-3	3	4	-343	400
-3	6	3	-150	162	-6	2	3	-104	104	-1	-6	3	211	174	5	6	-3	285	498	-2	5	4	397	388	-6	4	4	416	438
-4	6	3	-364	264	-2	2	3	-211	224	-6	-6	3	194	218	5	6	-3	285	498	-2	5	4	297	296	-3	2	4	-140	153
-5	6	3	-510	224	-4	1	3	-237	222	-6	-5	3	-253	255	4	4	-3	-445	473	-1	5	4	489	465	-4	1	4	567	575
-6	6	3	-270	294	-1	1	3	-187	370	-5	-5	3	-340	342	4	3	-3	156	156	0	5	4	386	355	-4	0	4	355	371
-7	6	3	-241	297	-7	1	3	-246	233	4	-5	3	-314	326	6	3	-3	-319	316	1	5	4	325	309	-1	0	4	454	490
-8	6	3	-227	247	-6	1	3	-358	375	3	-5	3	-466	465	7	3	-3	-278	282	2	5	4	290	249	0	0	4	503	522
-9	6	3	-206	212	-5	1	3	-341	345	2	-5	3	-270	282	8	3	-3	-325	336	3	5	4	202	191	-2	9	4	360	350
-6	6	3	-266	255	-1	3	3	-261	657	1	-5	3	-572	585	9	2	-3	178	185	2	4	4	229	221	-1	-9	4	208	209
-7	5	3	-149	196	-1	1	3	-199	211	0	-5	3	-336	339	7	2	-3	306	312	-3	4	4	-139	124	1	-9	4	241	236
-6	5	3	-152	162	0	1	3	-251	255	-1	-1	3	-162	154	5	2	-3	439	449	-4	4	4	135	127	5	-8	4	-159	150
-5	5	3	-146	156	0	0	3	-261	230	-2	-5	3	-413	420	4	2	-3	746	734	-5	4	4	242	209	1	-8	4	-206	214
-4	5	3	-212	196	3	0	3	-193	195	-3	-5	3	-317	372	4	1	-3	311	379	-2	4	4	209	200	-1	-8	4	-224	209
-1	5	3	-124	330	2	0	3	-241	276	-4	-5	3	-251	279	2	0	-3	370	292	-7	6	4	-205	196	-4	-8	4	224	209
-2	5	3	-552	564	1	0	3	-241	276	-2	-5	3	-323	364	6	1	-3	387	387	-8	4	4	-192	173	-4	-7	4	-314	306
-1	5	3	-514	518	0	-1	3	-235	244	-1	-5	3	-163	144	7	1	-3	443	450	-9	4	4	-223	200	-3	-7	4	-405	412
-2	5	3	-214	203	-4	1	3	-267	269	0	-6	3	-404	504	8	1	-3	371	374	-6	3	4	-446	454	-2	-7	4	-322	313
-3	5	3	-184	189	-5	0	3	-532	559	1	-5	3	-371	370	9	1	-3	218	196	-3	3	4	-366	358	-1	-7	4	-255	239
-4	5	3	-219	217	-1	0	3	-500	540	-2	-4	3	-319	351	-5	10	4	232	213	-2	3	4	-268	287	0	-7	4	-275	291
3	4	3	-302	295	-1	-1	3	-134	177	3	-5	3	-251	247	-6	10	4	197	192	-1	3	4	-401	381	2	-1	4	-315	285
2	4	3	-222	218	-1	0	3	-251	245	-6	-3	3	-240	258	-9	9	4	-300	304	0	3	4	-356	348	3	-7	4	-192	164
1	4	3	-436	425	1	-1	0	-267	302	5	3	3	-300	364	-8	9	4	-244	234	2	4	4	186	176	6	-6	4	182	196
0	4	3	-299	307	-2	-1	0	-347	353	4	-3	3	-390	392	-3	9	4	-220	192	3	3	4	-170	161	-1	-6	4	-370	370
-1	4	3	-264	216	-3	-1	0	-275	274	1	-3	3	-272	270	1	8	4	-169	151	4	2	4	-236	210	2	-6	4	-156	134
-2	4	3	-134	179	4	-1	0	-232	216	1	-3	3	-325	316	-2	5	4	-274	240	2	4	4	-223	202	4	-6	4	-449	459
-4	4	3	471	493	9	-1	0	-291	304	0	-5	3	-171	149	1	10	4	-187	204	-10	1	4	185	182	4	-4	4	361	491
-5	4	3	215	242	-6	1	0	-249	241	-2	-5	3	-187	203	-2	8	4	-229	232	0	2	4	-145	175	-4	-5	4	260	282
-6	4	3	281	309	-6	1	0	-249	242	-2	-5	3	-250	529	-3	8	4	-265	256	-1	2	4	-300	297	-3	-5	4	210	228
-7	4	3	284	326	-6	0	3	-214	189	1	-7	3	-322	298	-4	8	4	-284	277	-2	2	4	-621	605	-2	-8	4	290	295
-8	4	3	194	271	-1	-1	0	-252	275	2	-2	3	-475	457	-5	8	4	-362	363	-5	2	4	-256	268	-1	-5	4	310	320
-9	4	3	215	207	-2	-2	0	-337	346	6	-1	3	-191	189	-6	8	4	-316	302	-6	2	4	-237	244	0	-5	4	417	410
-10	4	3	258	212	-3	-3	0	-225	235	4	-1	3	-193	189	-7	8	4	-214	175	-7	2	4	282	296	1	-4	4	562	599
-9	3	3	212	212	-3	-3	0	-195	217	3	-1	3	-300	303	-8	8	4	-267	239	-9	2	4	302	296	2	-5	4	262	266
-7	3	3	195	197	-1	-1	0	-441	472	2	-1	3	-255	250	-9	8	4	-345	316	10	2	4	-227	227	3	-5	4	260	264
-6	3	3	296	306	0	-1	0	-323	290	-1	-6	3	-304	306	-10	1	4	-204	204	1	1	4	185	182	-1	-6	4	177	174
-5	3	3	577	645	1	-1	0	-307	318	-0	-3	3	-354	366	-10	7	4	-274	270	-1	1	4	315	331	1	-6	4	279	273
-4	3	1	811	817	-2	-1	0	-187	178	-3	-1	3	-301	302	-1	7	4	-247	230	-7	1	4	315	331	1	-6	4	279	273
-3	3	761	770	-9	-1	0	-271	248	7	-5	3	-235	235	0	7	4	-311	315	-7	1	4	491	498	0	-4	4	340	339	
-2	3	3	571	493	4	0	3	306	307	7	-5	3	-224	224	2	3	4	-346	238	-6	1	4	476	497	-1	-4	4	306	306
-1	3	3	612	612	-6	0	3	-252	242	4	-9	1	-257	281	2	7	4	-233	229	-5	1	4	476	497	-1	-4	4	556	559
0	3	3	345	315	-7	-1	0	-194	173	-1	-5	3	-343	375	-3	7	5	-443	451	-3	3	5	-340	336	-3	6	6	234	190
-1	2	3	674	621	-9	-1	0	-166	199	-1	-5	3	-303	324	-2	7	5	-278	280	-2	2	5	-424	411	-1	5	6	256	237
-2	2	3	674	446	-10	7	5	-131	138	-9	-1	5	-229	218	-1	7	5	-295	284	-5	1	5	-330	329	-2	5	6	275	249
-3	2	3	353	366	-11	7	5	-147	129	-8	0	5	-191	176	0	7	5	-269	266	8	4	5	-314	311	-5	5	6	188	184
-2	1	4	115	141	-10	6	5	-205	205	-6	0	5	-497	514	1	5	5	-362	362	8	5	5	-301	248	-4	5	6	132	140
-3	1	4	297	305	-7	6	5	-267	252	0	0	5	-173	242	2	5	5	-296	293	6	3	5	-225	205	-7	2	6	179	175
-2	1	4	147	178	-8	5	5	-177	164	-6	2	5	-212	242	2	5	5	-226	227	10	1	5	-240	226	-3	1	6	313	305
-1	1	4	-252	272	-11	4	5	254	270	-7	3	5	-357	356	3	5	5	-226	220	9	1	5	-268	226	-6</				

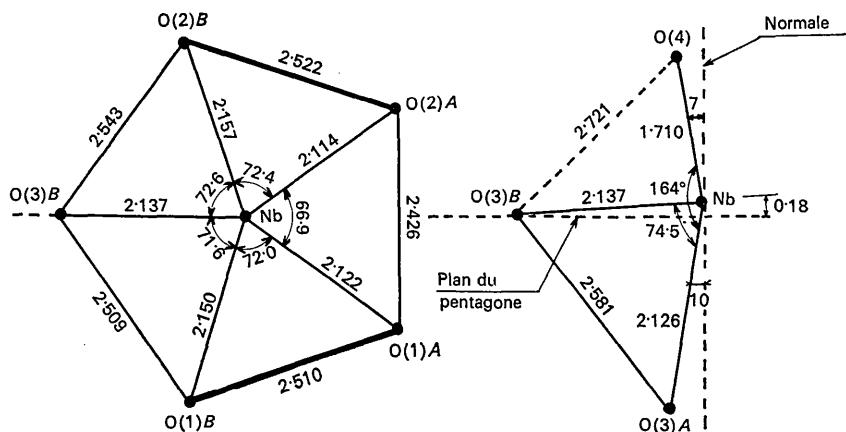


Fig. 3. Caractéristiques du polyèdre de coordination.

- HOARD, J. L. & MARTIN, W. J. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 11.
International Tables for X-ray Crystallography (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 213. Birmingham: Kynoch Press.
JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*, Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
KAMENAR, B. & PROUT, C. K. (1970). *J. Chem. Soc. A*, **14**, 2379.
KRISHNAMURTY, K. V. & HARRIS, G. M. (1961). *Chem. Rev.* **61**, 213.
KROGMAN, K. (1966). *Z. anorg. allgem. Chem.* **346**, 188.
KROGMAN, K. (1968). *Z. anorg. Chem.* **358**, 97.
MACDONALD, T. R. R. & SPINK, J. M. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 944.
MATHERN, G., WEISS, R. & ROHMER, R. (1969). *Chem. Commun.*, p. 70.
MATTES, R. & KROGMAN, K. (1964). *Z. anorg. Chem.* **332**, 247.
MOORE, F. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
MULLER, M. (1970). Thèse, Univ. de Strasbourg.
PIMENTEL, G. C. & MACCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*, p. 289. New York: Freeman.
PINSKER, Z. G. (1966). *Kristallografia*, **11**, 741.
PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5, A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
RUSS, F. (1902). *Z. anorg. Chem.* **31**, 42.
SELBIN, J. (1964). *J. Chem. Educ.* **41**, 86.
SELBIN, J. (1966). *Angew. Chem.* **15**, 736.
SHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
VAN NIEKERK, J. N. & SCHOENING, F. R. L. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 499.
VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
VISWAMITRA, M. A. (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 1408.
VLASOV, L. G., LAPITSKY, A. V., SALIMOV, M. A. & STRIZHKOV, B. V. (1962). *Zh. Neorg. Khim.* **7**, 2533; *Russ. J. Inorg. Chem.* **7**, 1314.
WENDLING, E. (1967). *Bull. Soc. chim. Fr.* **1967**, 8.