

Pour une symétrie ternaire, l'axe A_3 est un axe principal (X_3), de révolution, de la quadrique représentative. Celle-ci possède aussi un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe principal. L'expansion thermique étant isotrope dans le plan ($hk0$), il est intéressant de tracer l'ellipsoïde dans un plan contenant l'axe A_3 , par exemple ($h0l$) (Fig. 1). Les coefficients, suivant les axes principaux de la quadrique, sont les suivants: $\alpha_1 = \alpha_2 = (58 \pm 6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_3 = (9 \pm 5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. L'expansion thermique est donc maximale dans le plan ($hk0$) et minimale suivant l'axe A_3 (Fig. 2).

Les liaisons N—H...Cl sensiblement perpendiculaires à l'axe A_3 doivent donc subir une forte contraction, lors de l'abaissement de température. Ce phénomène est vérifié, bien que limité, dans certains cas, par la diminution d'encombrement des ions (+)Co(en) $_3^{3+}$.

Par contre, les liaisons N—H...Cl sensiblement parallèles à l'axe A_3 doivent peu se contracter, mais

l'augmentation du volume de l'ion (—)Cr(en) $_3^{3+}$ entraîne parfois le renforcement de certaines d'entre elles. Les liaisons O—H...O, en moyenne parallèles à l'axe A_3 , subissent bien une expansion minimale: leur réseau n'est pas renforcé à 123 K.

L'influence de l'expansion thermique, plus ou moins contrariée par la variation de volume des cations, intervient donc uniquement pour augmenter la cohésion entre molécules complexes.

Références

- BROUTY, C., WHULER, A., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1920–1926.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2069–2076.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* B32, 194–198.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2877–2885.

Acta Cryst. (1978). B34, 429–431

Structure Cristalline du Bis(oxalato)béryllate de Potassium: $\text{K}_2[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

PAR MOHSEN JABER,* RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 27 juillet 1977, accepté le 14 septembre 1977)

Crystals of potassium bis(oxalato)beryllate, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, are orthorhombic, space group $Pnma$, with $a = 13.355$ (2), $b = 8.917$ (2), $c = 6.621$ (1) Å and $Z = 4$. Mo $K\alpha$ intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses. An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final R of 0.027 for the 1030 actually measured reflexions. S_4 symmetry is nearly approached within experimental errors by the $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ anion, but its true symmetry, assigned by the space group, is C_s ; one of the oxalato groups and the Be atom lie on the mirror plane [4(c) positions] situated through the C—C bond of the other oxalato group. Each of these oxalato groups contributes by means of two O atoms to a tetrahedral coordination of the Be atom with Be—O bonds: 1.620 (4), 1.627 (4) and two of 1.620 (3) Å. The K atoms are each surrounded by eight O atoms with K—O bonds in the range: 2.729 (1)–2.918 (1) Å.

Introduction

L'étude systématique par spectroscopie Raman et infrarouge des complexes du béryllium avec l'acide oxalique, en fonction du rapport $[\text{Be}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ et du pH, établit l'existence de trois oxalates complexes en solution aqueuse (Jaber, Bertin & Thomas-David, 1977). Elle a permis de confirmer la formation de l'espèce

$[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ identifiée par plusieurs auteurs (Mathieu & Poulet, 1962; Bruin, Kairaitis & Temple, 1962; Dragulescu, Tribunescu & Menessy, 1965; Sekine & Sakairi, 1967; Couturier & Faucherre, 1970; Duc, Bertin & Thomas-David, 1977). Mais certains parmi eux ne signalaient plus sa présence en solution aqueuse (Dragulescu, Tribunescu & Menessy, 1967). A l'état solide, le seul composé que nous ayons pu isoler jusqu'à présent sous forme de monocristaux a pour formule $\text{K}_2[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

* Boursier du CNRS libanais.

Résultats expérimentaux

Les monocristaux de $K_2[Be(C_2O_4)_2]$ ont été obtenus à température ambiante par évaporation lente à l'air de solutions contenant de l'acide oxalique 0,2 M et du chlorure de béryllium (produits Merck), amenées à pH = 4 par addition de KOH, et pour des rapports $[Be^{2+}]/[C_2O_4^{2-}]$ pouvant aussi bien être égaux à $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ ou 1. Au pH indiqué, la concentration de l'ion $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ est maximale comme le montrent les courbes de répartition des différentes espèces en solution aqueuse (Jaber *et al.*, 1977).

Les clichés obtenus au moyen de chambres de Weissenberg et de précession révèlent la symétrie orthorhombique; l'extinction systématique des ordres: $0kl$ pour $k + l = 2n + 1$ et $h0l$ pour $h = 2n + 1$, ou par permutation des axes $[010]$ et $[001]$: $0kl$ pour $k + l = 2n + 1$ et $hk0$ pour $h = 2n + 1$, détermine l'appartenance soit au groupe $Pna2_1$, soit au groupe $Pnma$. Au cours de la détermination de la structure, le groupe $Pnma$ s'est imposé. Les paramètres habituels ont pour valeur: $a = 13,355$ (2), $b = 8,917$ (2), $c = 6,621$ (1) Å; $V = 788,5$ Å³; $M_r = 263,3$; $D_m = 2,20$, $D_c = 2,22$ g cm⁻³; $Z = 4$; $F(000) = 520$; $\mu = 12,1$ cm⁻¹ pour $\lambda(Mo K\alpha)$.

Les intensités de 3206 réflexions indépendantes, dont 1030 répondant aux critères classiques de validité, ont été mesurées sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) à

partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,05 × 0,25 × 0,25 mm). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption a été négligée. Pour ces 3206 réflexions examinées et avec l'indexation correspondant au groupe $Pna2_1$, nous avons remarqué que la moyenne des intensités pour lesquelles l'indice l est pair est 4,5 fois plus élevée que celle des intensités pour lesquelles cet indice est impair.

Détermination de la structure

Nous avons d'abord supposé que le groupe était $Pna2_1$. Le motif asymétrique est constitué par une formule. La distribution des intensités selon la parité de l'indice l et le fait que le pic le plus élevé de la fonction de Patterson a pour coordonnées $(0,0,\frac{1}{2})$ laissent à penser que les atomes de potassium sont répartis le long de $[001]$ avec une pseudo-périodicité de $c/2$. La fonction de Patterson suggère de placer un atome de potassium en $(0,4; -0,3; 0,0)$ et donc un autre en $(0,4; -0,3; 0,5)$. Les positions de tous les atomes sauf celle du béryllium ont été révélées par deux synthèses Fourier. L'indice $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ valait 0,32, les atomes étant munis d'un facteur d'agitation thermique isotrope égal à 2 Å². L'affinement en isotropie conduit en quatre itérations à un indice R de 0,08. L'atome de béryllium a été localisé sans ambiguïté par un pic de la série-différence consécutive, ayant une valeur nettement plus élevée que les pics résiduels.

Un modèle de la structure a montré à ce stade la présence manifeste de centres de symétrie et de miroirs. Nous avons désormais considéré que le groupe spatial était $Pnma$. Dans ces conditions le motif asymétrique est constitué d'un groupement oxalato et de l'atome de béryllium sur le miroir [positions 4(c)], et d'un atome de potassium et d'un demi-groupement oxalato en positions générales 8(d). Après quatre itérations d'affinement en isotropie suivies de quatre autres en anisotropie le R final vaut 0,027, $R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma wF_o^2]^{1/2}$ valant 0,032. La pondération utilisée était du type $w = (a + b|F_o|)^{-2}$. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale, seules effectuées, ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les coordonnées atomiques affinées sont groupées dans le Tableau 1.*

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et déviations standard

	Position de Wyckoff	x	y	z
K	8(d)	3953,0 (3)	-22,6 (6)	3108,0 (6)
O(1)	4(c)	47 (1)	$\frac{1}{4}$	3172 (4)
O(2)	4(c)	1233 (1)	$\frac{1}{4}$	769 (3)
O(3)	4(c)	2653 (1)	$\frac{1}{4}$	3182 (3)
O(4)	4(c)	1682 (2)	$\frac{1}{4}$	5938 (3)
C(1)	4(c)	919 (2)	$\frac{1}{4}$	2619 (4)
C(2)	4(c)	1803 (2)	$\frac{1}{4}$	4124 (4)
O(5)	8(d)	4090 (1)	892 (2)	-2911 (2)
O(6)	8(d)	2972 (1)	1111 (1)	-411 (2)
C(3)	8(d)	3574 (1)	1633 (2)	-1774 (3)
Be	4(c)	2452 (3)	$\frac{1}{4}$	768 (6)

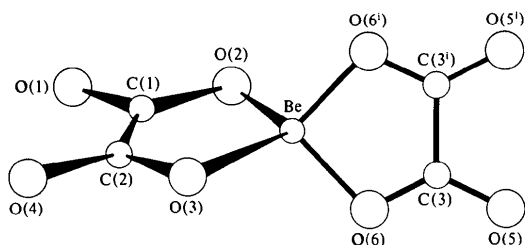


Fig. 1. Anion bis(oxalato)béryllate.

Description de la structure

Deux groupements oxalato et l'atome de béryllium forment l'anion complexe bis(oxalato)béryllate

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33026: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

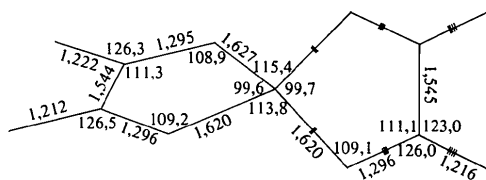


Fig. 2. Distances (Å) et angles (°) de liaison principaux.

Tableau 2. Principales distances de liaison (Å)

Be—O(2)	1,627 (4)	C(3)—C(3 ⁱ)	1,545 (4)
Be—O(3)	1,620 (4)	K—O(3)	2,842 (1)
Be—O(6)	1,620 (3)	K—O(1 ⁱⁱ)	2,813 (1)
C(1)—O(1)	1,222 (3)	K—O(5 ⁱⁱⁱ)	2,729 (1)
C(1)—O(2)	1,295 (4)	K—O(2 ^{iv})	2,836 (1)
C(2)—O(3)	1,296 (3)	K—O(5 ^v)	2,765 (2)
C(2)—O(4)	1,212 (3)	K—O(6 ^{iv})	2,918 (1)
C(1)—C(2)	1,544 (4)	K—O(4 ^{vi})	2,768 (1)
C(3)—O(5)	1,216 (2)	K—O(6)	2,858 (1)
C(3)—O(6)	1,296 (2)		

Tableau 3. Principaux angles de liaison (°)

O(2)—Be—O(3)	99,6 (2)	C(1)—C(2)—O(4)	122,5 (2)
O(2)—Be—O(6)	115,4 (2)	C(1)—C(2)—O(3)	111,0 (2)
O(3)—Be—O(6)	113,8 (2)	O(4)—C(2)—O(3)	126,5 (3)
O(6)—Be—O(6 ⁱ)	99,7 (2)	C(2)—O(3)—Be	109,2 (2)
Be—O(2)—C(1)	108,9 (2)	Be—O(6)—C(3)	109,1 (2)
O(2)—C(1)—O(1)	126,3 (3)	O(6)—C(3)—O(5)	126,0 (2)
O(2)—C(1)—C(2)	111,3 (2)	O(6)—C(3)—C(3 ⁱ)	111,1 (1)
O(1)—C(1)—C(2)	122,4 (3)	O(5)—C(3)—C(3 ⁱ)	123,0 (1)

$[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ qui possède la symétrie C_s . Un des groupements oxalato: C(1), C(2), O(1), O(2), O(3), O(4), et l'atome de béryllium sont situés sur le plan de symétrie, qui passe au milieu de la liaison C—C de l'autre groupement (Fig. 1). Chaque groupement oxalato agit comme coordinat bidentate. L'atome de béryllium est ainsi entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène. Les distances de liaison Be—O sont égales, mais les angles O—Be—O diffèrent de ceux du tétraèdre régulier (Fig. 2; Tableaux 2 et 3).

Le groupement oxalato traversé par le miroir peut être considéré comme plan (Tableau 4). L'angle entre ce plan et le miroir contenant l'autre groupement est voisin de 90° [$89,3(2)^\circ$].

Tableau 4. Distances (Å) au plan moyen défini par les atomes O(5), O(6), C(3), O(5ⁱ), O(6ⁱ), C(3ⁱ)

O(5)	0,003	O(1)	-1,311
O(6)	0,002	O(2)	-1,199
C(3)	-0,005	O(3)	1,279
O(5 ⁱ)	0,003	O(4)	1,537
O(6 ⁱ)	0,002	C(1)	-0,690
C(3 ⁱ)	-0,005	C(2)	0,853
K	2,536	Be	0,009

Tableau 5. Code de symétrie

(i)	x ,	$\frac{1}{2}-y$,	z	(iv)	$\frac{1}{2}-x$,	\bar{y} ,	$\frac{1}{2}+z$
(ii)	$\frac{1}{2}+x$,	y ,	$\frac{1}{2}-z$	(v)	x ,	y ,	$1+z$
(iii)	$1-x$,	\bar{y} ,	\bar{z}	(vi)	$\frac{1}{2}-x$,	$y-\frac{1}{2}$,	$z-\frac{1}{2}$

Compte-tenu de l'ensemble des valeurs des distances et angles de liaison obtenues, on peut dire que l'ion bis(oxalato)béryllate se rapproche de la symétrie S_4 . Les deux groupements oxalato se correspondent bien en distances et angles de liaison mais le plan du groupement C(3), O(5), O(6), C(3ⁱ), O(5ⁱ), O(6ⁱ) ne joue pas parfaitement le rôle de miroir vis à vis des atomes de l'autre groupement oxalato (Tableau 4).

Cernant les atomes de potassium, chacun est entouré par huit atomes d'oxygène avec des distances de liaison assez homogènes de 2,729 (1) à 2,918 (1) Å.

Le code de symétrie est explicité dans le Tableau 5.

Références

- BRUIN, H. J., KAIRAITIS, D. & TEMPLE, R. B. (1962). *Aust. J. Chem.* **15**, 457–466.
- COUTURIER, Y. & FAUCHERRE, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1323–1330.
- DRAGULESCU, C., TRIBUNESCU, P. & MENESSY, I. (1965). *Rev. Roum. Chim.* **10**, 407–420.
- DRAGULESCU, C., TRIBUNESCU, P. & MENESSY, I. (1967). *Rev. Roum. Chim.* **12**, 31–36.
- DUC, G., BERTIN, F. & THOMAS-DAVID, G. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 196–198.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JABER, M., BERTIN, F. & THOMAS-DAVID, G. (1977). *Can. J. Chem.* Sous presse.
- MATHIEU, J. & POULET, J. (1962). *J. Chem. Phys.* **59**, 369–374.
- SEKINE, T. & SAKAIRI, M. (1967). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 261.