

## Structure Cristalline du Méthylphosphonate de Cuivre(II) Monohydraté, CuCH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

PAR C. HOUTTEMANE, J. C. BOIVIN ET D. J. THOMAS

*Laboratoire de Cristallographie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40,  
59650 Villeneuve d'Ascq, France*

ET M. WOZNIAK ET G. NOWOGROCKI

*Laboratoire de Physico-Chimie des Solutions, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 40,  
59650 Villeneuve d'Ascq, France*

(Reçu le 11 janvier 1979, accepté le 21 mai 1979)

### Abstract

The crystal structure of copper(II) methylphosphonate monohydrate, CuCH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, has been solved by the heavy-atom method. Two independent determinations have been performed on twinned and untwinned crystals, using respectively 2481 and 2549 intensity data which were, in the latter case, corrected for absorption. The unit cell is monoclinic, with dimensions:  $a = 8.530(2)$ ,  $b = 7.602(2)$ ,  $c = 7.321(2)$  Å,  $\beta = 90.11(3)^\circ$ ; the space group is  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ );  $2.45 < d_m < 2.48$ ,  $d_c = 2.46$  Mg m<sup>-3</sup>. In the case of the twinned crystal, the final  $R_f$  value ( $R_f = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ ) was 0.184 and all but the H atoms were located. In the case of the untwinned crystal, the  $R_F$  index ( $R_F = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ ) reached a value of 0.02 and the H atoms were located by means of Fourier maps. Cu is surrounded by five O atoms in a trigonal-bipyramidal arrangement. The pyramids are connected by a common edge to form Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> clusters in which the Cu–Cu distance is 3.139(5) Å. These clusters are associated with methylphosphonate tetrahedra to form infinite layers of polyhedra parallel to (100).

L'acide méthylphosphonique est le plus simple de la série des acides phosphoniques, caractérisés par la présence du groupement –PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, dont le rôle se révèle particulièrement important en biochimie. En effet, l'analogie entre acides aminophosphoniques et aminocarboxyliques ainsi que le caractère isoélectronique des motifs phosphonate et phosphate, expliquent l'aptitude des acides phosphoniques à interférer dans divers processus biologiques, tout en subissant peu de réactions de dégradation en raison de la stabilité remarquable de la liaison C–P. Leur affinité vis à vis de certains cations accroît encore l'intérêt pharmacologique (thérapeutique des intoxications par le béryllium, l'uranium; inhibition des dépôts calciques rénaux...).

En outre, leur importance industrielle est manifeste grâce à leurs propriétés séquestrantes.

L'évaluation de leurs propriétés acides et complexes, effectuée récemment (Wozniak, 1977), a mis en évidence certaines anomalies dans l'évolution de leur comportement en solution. L'étude a donc pour objectifs, non seulement de rechercher les motifs structuraux pouvant l'influencer, mais également, en apportant des éléments nouveaux, de compléter les études systématiques déjà entreprises par ailleurs (Darriet, Darriet, Cassaigne & Neuzil, 1975; Darriet, Cassaigne, Darriet & Neuzil, 1978; Fenot, Darriet, Garrigou-Lagrange & Cassaigne, 1978). Le caractère très hygroscopique de l'acide nous a incités à commencer les investigations sur l'un de ses sels. La présente publication rapporte les résultats structuraux obtenus sur le dérivé cuivrique.

### Partie expérimentale

Le sel de cuivre de l'acide méthylphosphonique est préparé par action d'un excès d'hydroxycarbonate de cuivre CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> sur l'acide CH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (Wozniak, 1977). L'évaporation lente de la solution, vers 313 K, permet d'obtenir des monocristaux. L'analyse élémentaire conduit à lui attribuer la formule CuCH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O: calc.% C 6,83; H 2,85; P 17,65; Cu 36,20; exp.% C 6,58; H 2,89; P 17,42; Cu 36,73.

La maille est de symétrie monoclinique et appartient au groupe spatial  $P2_1/c$ . Les paramètres cristallins, obtenus à l'aide d'une chambre de Weissenberg, sont affinés lors de la mesure des intensités. La densité est déterminée par la méthode de flottation.

### Détermination et affinement de la structure

La mesure des intensités n'a pu être menée à bien sur le monocristal ayant servi à l'étude photographique en

raison de ses dimensions. Un autre cristal a donc été sélectionné (0,566 × 0,14 × 0,010 mm); les intensités de 2932 réflexions ont été mesurées, à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles PW 1100 Philips, dans un demi-espace réciproque ( $\theta < 30^\circ$ ), en utilisant la radiation Mo  $K\alpha$ ; 2481 réflexions ont une intensité supérieure à  $3\sigma(I)$  et permettent le calcul d'une synthèse tridimensionnelle de Patterson. Celle-ci révèle la présence d'un miroir incompatible avec les éléments de symétrie du groupe spatial. La considération des intensités des réflexions confirme l'existence d'une symétrie incompatible avec le groupe de Laue  $2/m$  traduisant la présence d'une macle. L'affectation des pics de Patterson devient alors possible; elle laisse toutefois subsister une ambiguïté sur la valeur absolue de la coordonnée  $z$ . Il faut noter que l'adjonction d'un plan de macle aux éléments de symétrie du groupe et la présence d'un angle  $\beta$  très voisin de  $90^\circ$  engendrent un pseudo-groupe de Laue  $2mm$  sans qu'il soit possible de définir le véritable plan de macle ( $xOy$  ou  $yOz$ ). L'interprétation de la fonction de Patterson conduit à attribuer à l'atome de cuivre les coordonnées réduites  $x = 0,95$ ,  $y = 0,19$ ,  $z = \pm 0,94$ ; l'ambiguïté sur le signe de cette dernière ne pouvant être levée, la valeur positive a été initialement retenue. Le Tableau 1 rassemble les coordonnées des atomes non-hydrogènes affinées à l'aide d'un programme de moindres carrés calculant les résidus sur une fonction intensité tenant compte de la présence des deux cristaux. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Cromer & Waber (1965). L'indice résiduel  $R_I = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ , établi en affectant les atomes de coefficients d'agitation thermique anisotrope, vaut 0,18. Les atomes d'hydrogène n'ont pu être localisés.

Devant cette impossibilité, nous avons multiplié les essais de cristallisation. Ceux-ci ont permis d'isoler un monocristal de dimensions 0,61 × 0,195 × 0,02 mm. Une nouvelle étude diffractométrique a alors été entreprise. Sur 2956 réflexions mesurées dans un demi-espace réciproque avec  $\theta < 30^\circ$ , 2549 ont une intensité supérieure à  $3\sigma(I)$ .

La synthèse de Patterson révèle sans ambiguïté les atomes de cuivre. Des séries différence successives font apparaître les atomes de phosphore, d'oxygène et de carbone. A ce niveau, les résultats de l'affinement conduisent à un indice résiduel

Tableau 1. *Coordonnées réduites déduites de l'étude du cristal maclé*

	$x$	$y$	$z$
Cu	0,9492 (4)	0,1905 (4)	0,9400 (5)
P	0,8082 (8)	0,5511 (8)	0,8454 (10)
O(1)	0,8083 (22)	0,3953 (20)	0,9767 (24)
O(2)	0,8643 (21)	0,7241 (20)	0,9293 (28)
O(3)	0,7407 (22)	0,0606 (25)	0,8356 (32)
O(4)	0,0940 (23)	0,0155 (20)	0,8131 (29)
C	0,6026 (33)	0,5803 (41)	0,7663 (32)

$R_F = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o = 0,065$ , les atomes étant affectés d'agitation thermique anisotrope. Cependant, une nouvelle série différence contient encore des traînées parasites la rendant difficilement exploitable. Les intensités mesurées ont alors été corrigées de l'absorption ( $\mu = 5,03 \text{ mm}^{-1}$ ) à l'aide d'un programme utilisant la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965). Après réalisation des moyennes en plans équivalents, il demeure 1245 réflexions indépendantes. L'affinement des paramètres atomiques repris dans ces conditions voit la valeur de l'indice résiduel s'abaisser à 0,034. La série différence matérialise, cette fois nettement, les pics de densité correspondants aux atomes d'hydrogène. L'introduction de leurs coordonnées (les coefficients d'agitation thermique étant fixés à  $2 \text{ \AA}^2$ ) dans la procédure d'affinement conduit à un facteur  $R_F = 0,023$ , des corrections de dispersion anormale étant appliquées aux atomes de cuivre et de

Tableau 2. *Coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique déduits de l'étude du cristal non maclé*

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
Cu	0,95010 (3)	0,19022 (3)	0,05970 (3)	1,178
P	0,81665 (5)	0,55020 (5)	0,15566 (5)	0,873
O(1)	0,82282 (16)	0,39702 (16)	0,01936 (17)	1,494
O(2)	0,86263 (16)	0,72426 (16)	0,06560 (18)	1,585
O(3)	0,76461 (16)	0,06515 (19)	0,16408 (19)	1,658
O(4)	0,08070 (15)	0,00770 (16)	0,17767 (16)	1,395
C	0,61819 (23)	0,57466 (32)	0,23039 (31)	2,193
H(1)	0,5423 (40)	0,5965 (45)	0,1274 (48)	2
H(2)	0,6142 (40)	0,6688 (48)	0,3228 (48)	2
H(3)	0,7728 (41)	0,0770 (47)	0,2809 (51)	2
H(4)	0,4178 (40)	0,9680 (48)	0,2056 (48)	2
H(5)	0,7930 (42)	0,9698 (51)	0,1313 (50)	2

Tableau 3. *Distances interatomiques (\AA) et angles ( $^\circ$ )*

Code de symétrie			
(i)	$2 + x, y, z$	(iv)	$\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \bar{z}$
(ii)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(v)	$x, \bar{y}, z$
(iii)	$2 - x, y, \bar{z}$	(vi)	$2 - x, \bar{y}, \bar{z}$
Cu—O(1)	1,933 (2)	P—O(4)	1,533 (2)
Cu—O(2 <sup>III</sup> )	1,955 (2)	P—C	1,790 (2)
Cu—O(3)	1,999 (2)	O(3)—H(3)	0,86 (4)
Cu—O(4 <sup>I</sup> )	1,978 (2)	O(3)—H(5 <sup>v</sup> )	0,80 (5)
Cu—O(4 <sup>II</sup> )	2,313 (2)	C—H(1)	0,96 (3)
P—O(1)	1,534 (2)	C—H(2)	0,96 (4)
P—O(2)	1,529 (2)	C—H(4 <sup>IV</sup> )	0,96 (4)
Cu—Cu <sup>VI</sup>	3,1387 (5)	O(4 <sup>II</sup> )—O(1)	3,497 (2)
O(4 <sup>I</sup> )—O(1)	3,865 (2)	O(4 <sup>II</sup> )—O(3)	2,884 (2)
O(4 <sup>I</sup> )—O(4 <sup>II</sup> )	2,945 (1)	O(4 <sup>II</sup> )—O(2 <sup>III</sup> )	2,962 (2)
O(4 <sup>I</sup> )—O(3)	2,733 (2)	O(1)—O(2 <sup>III</sup> )	2,906 (2)
O(4 <sup>I</sup> )—O(2 <sup>III</sup> )	2,750 (2)	O(1)—O(3)	2,781 (2)
H(3)—O(3)—H(5 <sup>v</sup> )	107 (7)	O(1)—Cu—O(4 <sup>I</sup> )	162,4 (5)
O(1)—P—O(4)	109,7 (1)	O(1)—Cu—O(4 <sup>II</sup> )	110,5 (1)
O(1)—P—O(2)	111,5 (1)	O(4 <sup>I</sup> )—Cu—O(4 <sup>II</sup> )	86,31 (4)
O(2)—P—O(4)	112,2 (1)	O(3)—Cu—O(2 <sup>III</sup> )	170 (1)
C—P—O(1)	108,1 (2)	O(1)—Cu—O(3)	90,03 (5)

phosphore suivant les données de Cromer & Liberman (1970).

Un cycle ultime effectué en rejetant neuf réflexions situées sur des traînées de diffusion ou affectées d'extinction secondaire abaisse la valeur de  $R_F$  à 0,017\* ( $\{R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,019\}$ ). Une série différence ne montre plus alors que quelques résidus inférieurs aux contributions des atomes d'hydrogène et situés sur les axes interatomiques des éléments les plus lourds.

L'ensemble des coordonnées est répertorié dans le Tableau 2. Le Tableau 3 rassemble les distances interatomiques et les angles les plus significatifs.

### Description de la structure

La comparaison des résultats obtenus avec les deux cristaux (Tableaux 1 et 2) montre certaines disparités que les écarts types dix fois plus élevés dans le cas du cristal maclé ne suffisent pas à expliquer. Une part de celles-ci est vraisemblablement due, dans ce dernier cas, à l'impossibilité d'effectuer des corrections d'absorption. Il n'en reste pas moins qu'une telle étude fournit une description acceptable de la structure. Ce travail illustre, par ailleurs, l'importance des effets de l'absorption même en l'absence d'éléments de numéro atomique élevé et l'intérêt de les corriger pour localiser les atomes légers.

### Environnement du phosphore (Fig. 1)

Les figures ont été réalisées à l'aide d'un programme dérivé de ORTEP (Johnson, 1965), adapté au laboratoire pour un ordinateur Hewlett-Packard 9825 A (Nowogrocki, 1976).

\* 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 34495: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

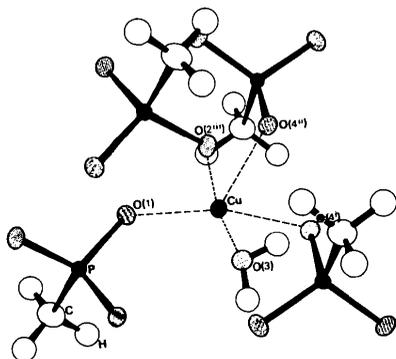


Fig. 1. Environnement des atomes de cuivre et de phosphore; les ellipsoïdes sont tracés à un niveau de probabilité de 50%.

L'atome de phosphore se situe au centre d'un tétraèdre déformé dont les sommets sont occupés par trois atomes d'oxygène et un atome de carbone. Les distances phosphore—oxygène sont sensiblement équivalentes. Cette identité des valeurs pourrait surprendre, l'un des atomes d'oxygène étant lié à deux atomes de cuivre, les deux autres ne participant qu'à une seule liaison avec le métal (Fig. 2). Toutefois, la formation par ces deux derniers d'une liaison hydrogène avec une molécule d'eau contribue, sans doute, à l'égalisation des distances P—O.

Les valeurs moyennes des angles de liaison O—P—O ( $111^\circ$ ) et C—P—O ( $109^\circ$ ) sont plus proches que celles rencontrées dans l'aminométhylphosphonate de zinc ( $112,6$  et  $106,1^\circ$ ) (Fenot, Darriet, Garrigou-Lagrange & Cassaigne, 1978) et de l'acide aminométhylphosphonique ( $115,8$  et  $106,9^\circ$ ) (Darriet, Darriet, Cassaigne & Neuzil, 1975). Notons que, comme dans ces composés, la liaison P—O a une longueur intermédiaire entre les valeurs classiques des simples et doubles liaisons (1,70 et 1,40 Å). Une interprétation de ce phénomène a été proposée par Cruickshank (1961).

Le groupement  $PO_3C$  a une symétrie très proche de  $C_{3v}$ , il est en position décalée par rapport au groupement  $CH_3$ .

### Environnement du cuivre (Fig. 1)

Il est constitué par cinq atomes d'oxygène et peut être envisagé comme dérivant d'une pyramide dont le sommet serait occupé par l'atome O(4<sup>II</sup>) et dont les atomes O(1), O(2<sup>III</sup>), O(3), O(4<sup>I</sup>) constitueraient la base carrée fortement gauchie [équation du plan moyen de base\* Cu, O(1), O(2<sup>III</sup>), O(3), O(4<sup>I</sup>):  $-0,2724X - 0,4829Y - 0,8322Z + 3,3426 = 0$ . Distances des

\*  $X, Y, Z$  sont rapportées à des coordonnées orthogonales obtenues par la transformation

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & 0 & c \cos \beta \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \sin \beta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

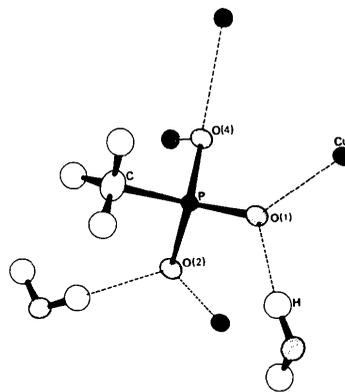


Fig. 2. Environnement des atomes d'oxygène du groupement phosphonate.

atomes à ce plan: Cu 0,074; O(1) -0,145; O(2<sup>III</sup>) 0,088; O(3) 0,328; O(4<sup>I</sup>) -0,279 Å]. Cependant, la présence d'un groupement CuO<sub>3</sub> pratiquement plan conduit plutôt à décrire cet environnement comme une bipyramide à base triangulaire. Quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène appartenant à des groupements phosphoniques différents [O(1), O(2<sup>III</sup>), O(4<sup>I</sup>), O(4<sup>II</sup>)], tandis que le cinquième O(3), situé en position axiale, correspond à l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Aucun des atomes [Cu, O(1), O(4<sup>I</sup>), O(4<sup>II</sup>)] définissant le plan équatorial moyen d'équation:  $0,7942X - 0,4152Y + 0,4436Z + 6,7891 = 0$  ne s'en écarte de plus de 0,06 Å\* [Cu -0,053; O(1) 0,025; O(4<sup>I</sup>) 0,022; O(4<sup>II</sup>) 0,007 Å].

La valeur de quatre distances Cu—O est proche de la somme des rayons ioniques, la cinquième, appartenant au plan équatorial étant beaucoup plus grande comme c'est le cas dans les arrangements b.p.t. de Cu<sub>5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Shannon & Calvo, 1973), Cu<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> (Gebert & Kihlborg, 1969), Cu<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Poulsen & Calvo, 1968) et Cu<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>OH (Toman, 1977, 1978).

Les distances O—O sont proches de 2,80 Å, sauf pour deux d'entre elles O(4<sup>II</sup>)—O(1) et O(4<sup>I</sup>)—O(1) situées dans le plan équatorial qui présentent des valeurs plus élevées en raison de la fermeture de l'angle O(4<sup>II</sup>)—Cu—O(4<sup>I</sup>).

#### Liaisons hydrogène

La Fig. 2 représente l'environnement des atomes d'oxygène d'un groupement phosphonique. Les distances oxygène de l'eau—oxygène du groupement phosphonique et les valeurs des angles O—H—O (Tableau 4) montrent l'existence de liaisons hydrogène. Chaque molécule d'eau est reliée à deux atomes d'oxygène de deux groupements phosphoniques différents. La valeur moyenne des distances oxygène—oxygène (2,739 Å) est très voisine de celle trouvée entre les atomes d'oxygène de l'eau et ceux du groupement PO<sub>3</sub> dans l'aminométhylphosphonate de zinc (2,74 Å).

Sur les trois atomes d'oxygène d'un groupement phosphonique, deux sont liés à un atome de cuivre et à un atome d'hydrogène tandis que le troisième est lié à deux atomes de cuivre.

#### Enchaînement tridimensionnel

Les bipyramides CuO<sub>3</sub> sont liées deux à deux par une arête O(4<sup>I</sup>)—O(4<sup>II</sup>) (2,94 Å) du plan équatorial

\* Voir la note précédente.

Tableau 4. *Liaisons hydrogène*

O <sub>H2O</sub> ...O <sub>phosphonique</sub>	∠OHO
2,662 (2) Å	173 (2)°
2,816 (2)	177 (2)

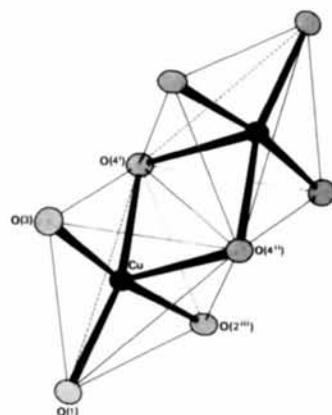


Fig. 3. Configuration spatiale d'un cluster Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

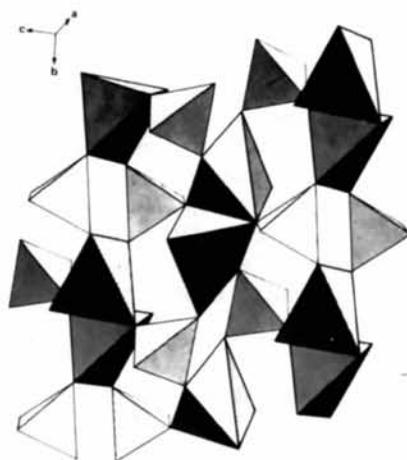


Fig. 4. Enchaînement des clusters Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et des tétraèdres CPO<sub>3</sub> dans un feuillet.

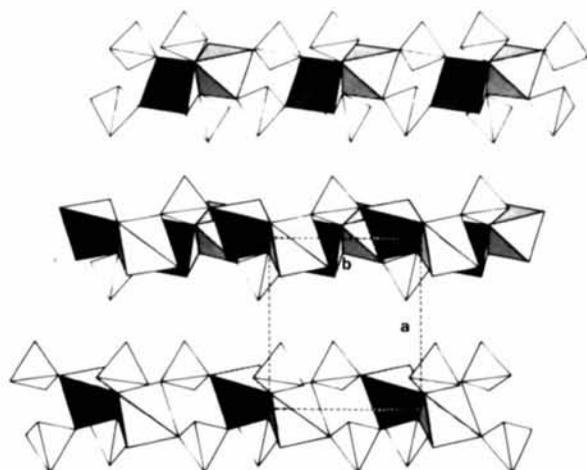


Fig. 5. Vue perspective de la structure selon l'axe c.

(Fig. 3). L'isolement des groupes  $\text{Cu}_2\text{O}_8$  ainsi formés (le plus proche atome de cuivre d'un groupement voisin est situé à 3,77 Å) et la distance relativement faible entre les atomes de cuivre qu'ils contiennent (3,139 Å) conduisent à les considérer comme des clusters. La cohésion entre ces clusters (Fig. 4) est assurée par des tétraèdres  $\text{CH}_3\text{PO}_3$ , l'ensemble constituant des feuillets suivant le plan (100). La Fig. 5 représente une vue de la structure selon l'axe  $c$ ; elle montre qu'il existe, dans chaque feuillet, un plan moyen contenant les bipyramides compris entre deux plans constitués par les tétraèdres. Ces derniers pointent le sommet occupé par le groupement  $\text{CH}_3$  vers le centre de la cavité délimitée par quatre groupements  $\text{CH}_3$  du feuillet adjacent, la distance entre les plans moyens dans lesquels se répartissent les atomes de carbone valant 2,016 Å.

Les liaisons hydrogène sont localisées dans les feuillets; la cohésion entre ces derniers doit donc être faible et permet d'envisager l'intercalation de molécules non polaires. En revanche, l'accumulation de groupements hydrophobes  $\text{CH}_3$  de part et d'autre de l'espace disponible pour l'intercalation explique, vraisemblablement, l'insolubilité anormale de ce phosphonate dans l'eau.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 2037–2041

***trans*-Bis(ethylenediamine)hydrogendiacetatocobalt(III) Diperchlorate Monohydrate –  
A Crystal Structure Containing Symmetrically Hydrogen-Bonded  
*trans*-Co(en)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Cations**

BY JACQUES ROZIÈRE AND CLAUDE BELIN

*Laboratoire des Acides Minéraux LA 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,  
place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France*

(Received 14 December 1978; accepted 30 May 1979)

**Abstract**

The title compound,  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{CoN}_4\text{O}_4^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ , crystallizes in space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 2$ ;  $a = 8.640$  (2),  $b = 8.711$  (2),  $c = 14.995$  (4) Å and  $\alpha = 91.77$  (2),  $\beta = 97.42$  (2),  $\gamma = 114.82$  (2)°. Diffraction data were measured over four octants using a four-circle automated diffractometer and monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation. The structure was solved by heavy-atom and Fourier techniques, then refined by least squares to  $R = 0.049$  and  $R_w = 0.051$  for 1899 independent observed reflections within  $2\theta = 50^\circ$  and for 29 independent (non-hydrogen) atoms with anisotropic thermal

0567-7408/79/092037-05\$01.00

**Références**

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5486–5504.  
 DARRIET, M., CASSAIGNE, A., DARRIET, J. & NEUZIL, E. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2105–2110.  
 DARRIET, M., DARRIET, J., CASSAIGNE, A. & NEUZIL, E. (1975). *Acta Cryst.* B31, 469–471.  
 FENOT, P., DARRIET, J., GARRIGOU-LAGRANGE, C. & CASSAIGNE, A. (1978). *J. Mol. Struct.* **43**, 49–60.  
 GEBERT, E. & KIHLEBORG, L. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 221–231.  
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 NOWOGROCKI, G. (1976). Programme non publié.  
 POULSEN, S. J. & CALVO, C. (1968). *Can. J. Chem.* **46**, 917–927.  
 SHANNON, R. D. & CALVO, C. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1338–1345.  
 TOMAN, K. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2628–2631.  
 TOMAN, K. (1978). *Acta Cryst.* B34, 715–721.  
 WOZNIAC, M. (1977). Thèse, Lille.

parameters and 24 H atoms with isotropic thermal parameters set at 5 Å<sup>2</sup>. The asymmetric unit consists of two non-equivalent centrosymmetric complex cations *A* and *B* of formula  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^+$ , two perchlorate anions and a water molecule. Two non-equivalent infinite chains of cations, *A* and *B*, are formed through symmetrical hydrogen bonds.

**Introduction**

The reaction of a trivalent transition-metal chloride with concentrated aqueous solutions of hydrochloric acid and various amine ligands such as ethylene-  
 © 1979 International Union of Crystallography