

metal distance are the shortening of the average Ni–N distance from 2.19 Å in the propionate compound to 2.16 Å in the present compound and the elongation of the Ni–O(water) distance from 2.07 Å in the propionate compound to 2.16 (1) Å in the present compound. Other structural parameters show no discernible trends.

References

AHLGRÉN, M., TURPEINEN, U. & HÄMÄLÄINEN, R. (1978). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **32**, 189–194.

CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

NAHRINGBAUER, I., LUNDGREN, I.-O. & ANDERSEN, E. K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 508–510.

STEWART, J. M. (1976). The XRAY system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 279–281

Furanne-2,5-dicarboxylate Acide de Potassium

PAR S. JAULMES

*Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V,
4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France*

G. CASSANAS

*Laboratoire de Physique Industrielle Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie, avenue Charles Flahault,
34060 Montpellier CEDEX, France*

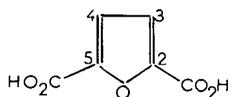
ET P. LARUELLE

*Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V,
4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France*

(Reçu le 19 janvier 1981, accepté le 20 juillet 1981)

Abstract. C₆H₃O₅[−].K⁺, monoclinic, *B2/b*, *a* = 9.759 (2), *b* = 6.6952 (9), *c* = 11.193 (2) Å, *γ* = 114.49 (1)°, *Z* = 4, *d*_o = 1.95 (1), *d*_c = 1.94 Mg m^{−3}. The structure has been solved by the heavy-atom method and refined by least-squares procedures to a final *R* value of 0.0486 for 1057 reflexions. K⁺ is surrounded by seven O atoms. C₆H₃O₅[−] anions lying along twofold axes are linked into infinite chains by very short hydrogen bonds of length O···H···O = 2.459 (2) Å. The two carboxylic groups are slightly twisted out of the furan ring plane.

Introduction. Cette étude porte sur le sel monopotassique de l'acide furanne-2,5-dicarboxylique.



0567-7408/82/010279-03\$01.00

La plupart des anions de type HOOC–R–COO[−] (dérivés des diacides HOOC–R–COOH) sont à l'état cristallin liés entre eux en chaînes infinies par des liaisons hydrogène intermoléculaires plus ou moins fortes, et plus ou moins symétriques.

Speakman (1972) distingue deux types de structures: les sels acides de type *A*₂ dans lesquels les groupements carboxyliques et carboxylates sont 'équivalents' et où la liaison hydrogène est symétrique, et les sels acides de type *B*₂ où la liaison n'est pas symétrique, les distances C–O étant différentes pour les groupements COOH et COO[−].

L'étude des spectres infrarouge et Raman (Cassanas & Bardet, 1981) du sel acide cristallisé étudié montre que cette liaison hydrogène est forte et symétrique et que l'atome d'hydrogène de la liaison O···H···O est situé sur un élément de symétrie de la structure (axe binaire, centre de symétrie ou miroir plan). Les résultats

spectroscopiques sont en faveur d'une structure de type A_2 dans la classification de Speakman (1972).

La détermination, par les rayons X, de la structure cristalline de ce sel acide a été entreprise dans le but d'une part de préciser la géométrie et la symétrie de l'anion, d'autre part d'évaluer la longueur de la liaison $O \cdots H \cdots O$.

Le composé a été préparé en solution aqueuse saturée en ajoutant, dans une solution de potasse, une quantité stœchiométrique d'acide furanne-2,5-dicarboxylique jusqu'à atteindre le pH de 3,1. L'évaporation lente de la solution à température ambiante donne ensuite les cristaux sous forme de fines aiguilles transparentes. Le cristal utilisé pour cette étude a pour dimensions $0,15 \times 0,15 \times 0,65$ mm.

Les extinctions systématiques observées pour les réflexions hkl obéissent à la condition $h + l = 2n + 1$ et pour les réflexions $hk0$ à la condition $k = 2n + 1$, ce qui conduit à deux groupes d'espace possibles: Bb et $B2/b$.

Le groupe $B2/b$ a été retenu pour plusieurs raisons: la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité montre que le groupe d'espace est centrosymétrique (Tableau 1); la non-coïncidence des fréquences Raman et infrarouge et les règles de sélections montrent que la maille possède un centre de symétrie; un essai de doublage de fréquence optique par génération du second harmonique s'est avéré négatif et a donc confirmé ce choix.

Le coefficient d'absorption linéaire étant faible ($\mu = 0,76 \text{ mm}^{-1}$), il n'a pas été nécessaire de faire des corrections d'absorption. Les intensités de 1057 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex. On utilise un balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle a donné les coordonnées x , y et z de l'atome de potassium. La structure a ensuite été résolue par la méthode de l'atome lourd: la densité électronique calculée avec les phases du potassium permet de

localiser les positions de tous les atomes de la molécule. Les positions des deux atomes d'hydrogène ont été ensuite déterminées à partir des sections de Fourier des différences ($F_o - F_c$). L'affinement a été réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). On a donné à tous les atomes d'hydrogène un facteur d'agitation thermique isotrope fixe de $2,0 \text{ \AA}^2$. Nous avons affiné alternativement l'ensemble des paramètres de la structure, excepté les coordonnées d'un atome d'hydrogène, puis les coordonnées de cet atome. Après avoir répété plusieurs fois ce processus, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique ne varient plus et le facteur R a la valeur $0,0486$ pour 1057 réflexions* (R pondéré = $0,0353$ pour les 1057 réflexions).

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36314: 8 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.

Tableau 2. Coordonnées des atomes et coefficients de température isotrope équivalents (\AA^2) avec leurs écarts types entre parenthèses

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
K	0	0,25	0,23594 (5)	2,62 (5)
O(1)	0	0,25	0,4817 (1)	1,9 (1)
C(2)	0,1226 (2)	0,3090 (3)	0,5540 (1)	1,8 (1)
C(3)	0,0795 (2)	0,2881 (3)	0,6699 (1)	2,1 (1)
C(6)	0,2680 (2)	0,3849 (3)	0,4905 (1)	1,8 (1)
O(7)	0,2703 (1)	0,3990 (2)	0,38149 (9)	2,6 (1)
O(8)	0,3829 (1)	0,4335 (2)	0,5585 (1)	2,6 (1)
H(1)	0,148 (4)	0,314 (6)	0,739 (4)	2,0
H(3)	0,5	0,5	0,5	2,0

Tableau 1. Répartition statistique des E

	Centro-symétrique	Expérimental	Non-centro-symétrique
Mod ($E^2 - 1$)	0,968	0,9101	0,736
Mod E	0,798	0,812	0,886
Limites de E			
0,7	48,4%	51,4%	61,3%
1,0	31,7	32,9	36,8
2,0	4,6	3,3	1,8
2,5	1,2	1,5	0,2
3,0	0,3	0,8	0,0

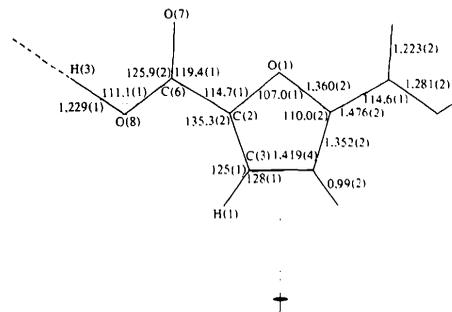


Fig. 1. Longueurs de liaisons (\AA) et angles de valence ($^\circ$) avec leurs écarts types entre parenthèses.

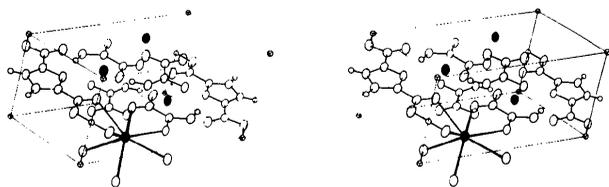


Fig. 2. Vue stéréoscopique (ORTEP, Johnson, 1965) de la maille cristalline montrant la disposition des molécules (les atomes en noir représentent les atomes de potassium).

Tableau 3. Distances K—O (Å) avec leurs écarts types entre parenthèses, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille

K—O(1)	2,751 (1)	K—O(8)	2,815 (1) × 2
K—O(7)	2,812 (1) × 2	K—O(7)	2,903 (1) × 2

Discussion. Les valeurs finales des coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 2. La Fig. 1 indique la numérotation des atomes, les angles de valence et les distances interatomiques. La Fig. 2 donne la vue stéréoscopique. L'ion K^+ est entouré par sept atomes d'oxygène (Tableau 3), parmi lesquels deux appartiennent à la même molécule et les cinq autres à cinq molécules différentes. Dans ce composé comme dans le furanne-3,4-dicarboxylate acide de potassium (Jaulmes, 1978), les atomes du cycle furanne sont dans le même plan; l'angle dièdre entre les plans O(1) C(2) C(3) et C(4) C(5) O(1) est égal à $0,2 \pm 0,2^\circ$. La trace de ce plan sur le plan xOy fait un angle de $19,0 \pm 0,2^\circ$ avec l'axe des x . Les deux groupements carboxyliques sont légèrement hors du plan du furanne: les angles

dièdres entre les plans CO_2^- et le plan furanne sont égaux à $4,0 \pm 0,2^\circ$. L'axe binaire est un axe de symétrie pour le cycle furannique. Les longueurs des liaisons C—C et C—O dans le cycle (Fig. 1) sont presque identiques à celles que nous avons trouvées dans le furanne-3,4-dicarboxylate acide de potassium (Jaulmes, 1978); les distances C—O des groupements carboxyliques et carboxylates sont équivalentes, confirmant ainsi l'appartenance du cristal à un sel acide de type A_2 dans la classification de Speakman (1972).

Les molécules de ce cristal sont liées les unes aux autres d'une part par les liaisons de l'ion K^+ avec les atomes d'oxygène, d'autre part par une forte liaison hydrogène intermoléculaire. La distance $O \cdots H \cdots O$ égale à 2,459 Å est très courte et l'hydrogène est au centre de la liaison (Fig. 1), coïncidant avec un centre de symétrie cristallographique.

Nous remercions M. D. Dagron qui a isolé et taillé le cristal utilisé pour ce travail et M. A. Mazurier qui a effectué nos mesures diffractométriques.

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 CASSANAS, G. & BARDET, L. (1981). *Spectrochim. Acta.* A paraître.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 116–119.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SPEAKMAN, J. C. (1972). *Structure and Bonding*, Tome 12, pp. 141–199. Berlin: Springer Verlag.