

The authors wish to acknowledge the receipt of a grant from Wheaton College that made possible the collection of intensity data by Dr Cynthia Day, Crystallitics Company, Lincoln, Nebraska, and a grant from the University of New Hampshire Research Office that provided for the use of the services of the University Computation Center.

References

- AHMED, F. R. (1973). *NRC Crystallographic Programs*. National Research Council of Canada, Ottawa.
- BEURSKENS, P. Y. & NOORDIK, J. H. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 187–188.
- BOUDREAU, S. M., BOUDREAU, R. A. & HAENDLER, H. M. (1983). *J. Solid State Chem.* **49**, 379–384.
- BOUDREAU, S. M. & HAENDLER, H. M. (1981). *J. Solid State Chem.* **36**, 190–194.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORXFLS3*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHEESEMAN, T. P., HALL, D. & WATERS, T. N. (1966). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1396–1406.
- DAVEY, G. & STEPHENS, F. S. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2577–2580.
- FREEMAN, H. C. (1966). *The Biochemistry of Copper*, edited by J. PEISACH, P. AISEN & W. E. BLUMBERG, p. 77. New York: Academic Press.
- GOEBEL, C. V. & DOEDENS, R. J. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2607–2609.
- GOULD, R. O., VAN DEN HARK, TH. E. M. & BEURSKENS, P. T. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 813–817.
- HAENDLER, H. M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 147–149.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEE, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- HARK, TH. E. M. VAN DEN, PRICK, P. & BEURSKENS, P. T. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 816–821.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLIN, K. D. & ZUBIETA, J. (1983). *Copper Coordination Chemistry – Biochemical and Inorganic Perspectives*. New York: Academic Press.
- LANGE, B. A. & HAENDLER, H. M. (1975). *J. Solid State Chem.* **15**, 325–332.
- MARTIN, S. A. & HAENDLER, H. M. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 62.
- SJÖBERG, B., ÖSTERBERG, R. & SÖDERQUIST, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1136–1141.
- SORENSEN, J. R. J. (1978). *Prog. Med. Chem.* **15**, 211–260.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TAKENAKA, A., OSHIMA, E., YAMADA, S. & WATANABE, T. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 503–514.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 982–984

Trioxalatoruthénate(III) de Potassium 4,5-Hydraté

PAR RENÉ FAURE, GÉRARD DUC ET JEAN-PIERRE DELOUME

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Lyon I, 43 boulevard du 11 novembre 1918,
69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 22 novembre 1985, accepté le 11 mars 1986)

Abstract. $K_3[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 4.5H_2O$, $M_r = 563.5$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.814$ (1), $b = 10.517$ (2), $c = 12.463$ (2) Å, $\alpha = 76.24$ (1), $\beta = 84.35$ (1), $\gamma = 85.51$ (1)°, $V = 861.9$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 2.17$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7114$ Å, $\mu = 1.69$ mm⁻¹, $F(000) = 556$, $T = 295$ K, $R = 0.050$ for 3778 unique reflections. Ru atoms are six-coordinated in an asymmetrical octahedron, by three oxalato groups with 2.019 (4) ≤ Ru–O ≤ 2.034 (3) Å. The water molecules are grouped in tunnels along the [100] axis; one molecule is statistically distributed around one $\bar{1}$ center. Each of the three K atoms is surrounded by O oxalic or aquo atoms with the shortest distances: 2.674 (3), 2.700 (4), 2.669 (4) Å.

Introduction. Avec l'acide oxalique, en solution aqueuse, le ruthénium(IV) dans ses trois ions les mieux connus ($[RuCl_6]^{2-}$, $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ et $[Ru_4O_6]^{4+}$) donne

lieu à des réactions qui font apparaître de nombreux composés intermédiaires (Deloume, 1984) encore mal caractérisés. Les chlorocomplexes cristallisés utilisés comme réactifs sont bien connus (Deloume, Faure & Thomas-David, 1979) et nous essayons d'isoler les produits finals des réactions auxquels pourrait appartenir le trioxalatoruthénate(III) de potassium.

Partie expérimentale. Le composé a été préparé selon la méthode décrite par Charonnat (1931). Une solution d'oxalate de potassium et de pentachloroaurate(III) de potassium est chauffée pendant deux heures en ampoule scellée à 403 K; maintenue ensuite à 273 K la solution laisse déposer les cristaux vert olive du composé.

Cristallisation dans l'eau; parallélépipède taillé $0,25 \times 0,50 \times 0,50$ mm; diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4; monochromateur en graphite; paramètres de

maille affinés par moindres carrés utilisant 25 réflexions ($20,64 \leq 2\theta \leq 64,58^\circ$); corrections de Lorentz et de polarisation, absorption ignorée. 4132 réflexions indépendantes examinées en balayage $\omega-\frac{2}{3}\theta$ pour $2 \leq 2\theta \leq 64^\circ$; $-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 10$. Réflexion de contrôle 248, variation maximale de 5,4% autour de la valeur moyenne. Réflexion observée si $I > 1,5\sigma(I)$ et $I > 1,3 I_{\text{fond}}$. Patterson et atome lourd. Affinements sur F . Hydrogènes aqueux non localisés. Itérations finales sur les x, y, z, β_{ij} ; $wR=0,07$ avec $w=(a+b|F_o|)^{-2}$; $S=0,69$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0,03$; série-différence finale: $-0,5 \leq \Delta\rho \leq 0,5$ e \AA^{-3} . f pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Calculs effectués à l'aide de notre bibliothèque classique de programmes (Quagliéri, Loiseleur & Thomas-David, 1972).

Discussion. Les coordonnées atomiques affinées sont dans le Tableau 1.* L'ion complexe $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ est schématisé sur la Fig. 1 (ORTEP, Johnson, 1965). L'atome de ruthénium est coordonné par six atomes d'oxygène provenant de trois oxalates. Les principaux paramètres de l'octaèdre de coordination sont dans le Tableau 2. Les longueurs des liaisons Ru—O (Ru—O moyen = 2,028 Å) sont similaires de celles obtenues pour d'autres complexes octaédriques du ruthénium(III): 2,029 (Bernhard, Burgi, Hauser, Lehmann & Ludi, 1982), 2,04 Å (Deloume, Duc, Faure & Thomas-David, 1985).

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42903: 22 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.

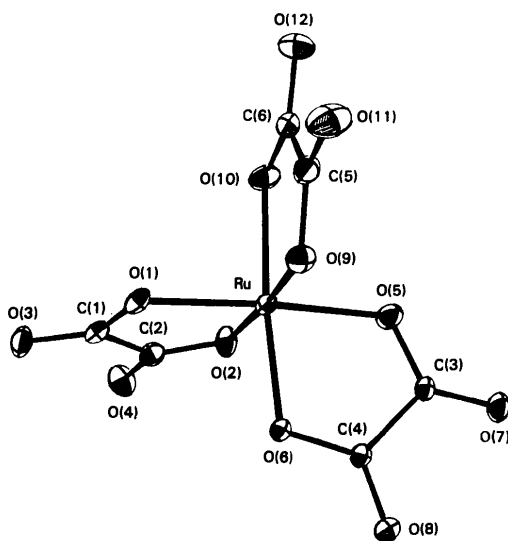


Fig. 1. Vue de l'ion $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ avec une probabilité de 25% pour les ellipsoïdes.

Tableau 1. Coordonnées relatives affinées et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalente

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Ru	0,16502 (4)	0,18738 (3)	0,20132 (3)	2,0 (1)
K(1)	0,2511 (1)	-0,2455 (1)	-0,0488 (1)	2,8 (1)
K(2)	-0,4484 (1)	0,1315 (1)	0,5972 (1)	3,2 (1)
K(3)	0,7017 (2)	0,6758 (1)	0,1742 (1)	3,2 (1)
O(1)	0,1597 (4)	0,1717 (3)	0,0425 (3)	2,6 (1)
O(2)	0,3064 (5)	0,0077 (3)	0,2124 (3)	3,1 (1)
O(3)	0,2164 (6)	0,0276 (4)	-0,0622 (4)	3,6 (1)
O(4)	0,3694 (6)	-0,1470 (3)	0,1176 (4)	3,8 (1)
O(5)	0,1587 (5)	0,1903 (4)	0,3630 (4)	3,3 (1)
O(6)	-0,0935 (5)	0,1012 (3)	0,2543 (3)	2,6 (1)
O(7)	-0,0493 (5)	0,1567 (4)	0,5163 (4)	3,6 (1)
O(8)	-0,3162 (5)	0,0726 (4)	0,3987 (3)	3,4 (1)
O(9)	0,0235 (4)	0,3675 (3)	0,1760 (3)	2,9 (1)
O(10)	0,4038 (4)	0,2986 (3)	0,1558 (3)	3,2 (1)
O(11)	0,0812 (7)	0,5780 (3)	0,1265 (4)	4,8 (1)
O(12)	0,4825 (6)	0,5062 (4)	0,1173 (5)	4,7 (1)
C(1)	0,2199 (6)	0,0594 (4)	0,0246 (5)	2,2 (1)
C(2)	0,3063 (6)	-0,0364 (4)	0,1255 (5)	2,6 (1)
C(3)	-0,0073 (6)	0,1545 (4)	0,4204 (5)	2,5 (1)
C(4)	-0,1556 (6)	0,1057 (4)	0,3540 (4)	2,4 (1)
C(5)	0,1375 (7)	0,4636 (4)	0,1464 (5)	2,8 (1)
C(6)	0,3619 (6)	0,4228 (4)	0,1388 (5)	2,8 (1)
O(13)	0,8396 (6)	0,8154 (3)	0,3005 (4)	4,0 (1)
O(14)	0,3923 (9)	0,3536 (6)	0,4389 (5)	6,7 (2)
O(15)	0,3271 (9)	0,6554 (5)	0,3271 (5)	6,2 (2)
O(16)	-0,2435 (9)	0,4543 (9)	0,3521 (7)	10,2 (3)
O(17)*	0,070 (3)	0,479 (3)	0,496 (3)	14,3 (4)

* Taux d'occupation 0,5.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$)

Coordination du ruthénium			
Ru—O(5)	2,019 (4)	Ru—O(1)	2,029 (4)
Ru—O(6)	2,024 (3)	Ru—O(2)	2,033 (3)
Ru—O(9)	2,027 (3)	Ru—O(10)	2,034 (3)
O(1)—Ru—O(2)	80,3 (1)	O(5)—Ru—O(10)	94,1 (1)
O(1)—Ru—O(5)	175,6 (1)	O(6)—Ru—O(9)	90,9 (1)
O(1)—Ru—O(6)	94,5 (1)	O(6)—Ru—O(10)	171,1 (1)
O(1)—Ru—O(9)	94,7 (1)	O(9)—Ru—O(10)	81,1 (1)
O(1)—Ru—O(10)	90,0 (1)	Ru—O(1)—C(1)	115,1 (3)
O(2)—Ru—O(5)	97,4 (2)	Ru—O(2)—C(2)	114,1 (3)
O(2)—Ru—O(6)	89,8 (1)	Ru—O(5)—C(3)	114,0 (3)
O(2)—Ru—O(9)	175,0 (1)	Ru—O(6)—C(4)	113,6 (2)
O(2)—Ru—O(10)	98,5 (1)	Ru—O(9)—C(5)	114,8 (3)
O(5)—Ru—O(6)	81,6 (1)	Ru—O(10)—C(6)	114,2 (3)
O(5)—Ru—O(9)	87,6 (2)		
Coordonnées oxalato			
C(1)—O(1)	1,282 (5)	C(1)—O(3)	1,210 (7)
C(2)—O(2)	1,275 (7)	C(2)—O(4)	1,232 (5)
C(3)—O(5)	1,309 (5)	C(3)—O(7)	1,206 (7)
C(4)—O(6)	1,283 (6)	C(4)—O(8)	1,215 (5)
C(5)—O(9)	1,284 (5)	C(5)—O(11)	1,208 (5)
C(6)—O(10)	1,285 (6)	C(6)—O(12)	1,214 (5)
C(2)—C(1)	1,547 (7)	C(4)—C(3)	1,555 (6)
C(6)—C(5)	1,556 (6)		
O(1)—C(1)—O(3)	125,3 (4)	O(6)—C(4)—C(3)	115,6 (4)
O(2)—C(2)—O(4)	124,8 (5)	O(9)—C(5)—C(6)	114,7 (3)
O(5)—C(3)—O(7)	125,7 (4)	O(10)—C(6)—C(5)	115,1 (3)
O(6)—C(4)—O(8)	124,9 (4)	O(3)—C(1)—C(2)	120,8 (4)
O(9)—C(5)—O(11)	124,6 (4)	O(4)—C(2)—C(1)	119,4 (5)
O(10)—C(6)—O(12)	125,0 (5)	O(7)—C(3)—C(4)	120,4 (4)
O(1)—C(1)—C(2)	113,8 (5)	O(8)—C(4)—C(3)	119,4 (5)
O(2)—C(2)—C(1)	115,8 (4)	O(11)—C(5)—C(6)	120,7 (4)
O(5)—C(3)—C(4)	114,0 (5)	O(12)—C(6)—C(5)	119,9 (4)
Principales distances potassium—oxygène			
K(1)—O(10 ^{iv})	2,674 (3)	K(2)—O(8 ^{iv})	2,767 (3)
K(1)—O(11 ⁱ)	2,733 (4)	K(3)—O(13)	2,669 (4)
K(1)—O(4)	2,739 (4)	K(3)—O(12)	2,673 (4)
K(2)—O(2 ⁱⁱⁱ)	2,700 (4)	K(3)—O(11 ^v)	2,770 (4)
K(2)—O(8)	2,742 (4)		

Code de symétrie: (i) $x, y-1, z$; (ii) $1-x, \bar{y}, -z$; (iii) $\bar{x}, \bar{y}, 1-z$; (iv) $\bar{x}-1, \bar{y}, 1-z$; (v) $1+x, y, z$.

Les longueurs et angles de liaison des coordinats oxalato sont dans le Tableau 2. La liaison C—O est longue (moyenne: 1,29 Å) lorsqu'il y a coordination avec le ruthénium alors qu'elle n'est que de 1,21 Å dans le cas contraire. L'angle O—C—C vaut en moyenne 120,1° lorsque l'oxygène n'est pas coordonné, alors qu'il mesure seulement 114,8° lorsque l'oxygène coordine le ruthénium par formation de cycles de chélation. En conséquence, l'angle O—C—O est grand: 125,1°.

Concernant l'entourage des atomes de potassium, les plus courtes distances entre atomes de potassium et d'oxygène, sont voisines de la somme des rayons ioniques (2,73 Å) (Tableau 2).

Les molécules d'eau sont groupées dans des tunnels parallèles à l'axe [100].

Références

- BERNHARD, P., BURGI, H. B., HAUSER, J., LEHMANN, A. & LUDI, A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3936–3941.
 CHARONNAT, R. (1931). *Ann. Chim. Phys.* **16**, 123–250.
 DELOUME, J. P. (1984). Thèse No. 84–21, Univ. de Lyon.
 DELOUME, J. P., DUC, G., FAURE, R. & THOMAS-DAVID, G. (1985). *Rev. Chim. Minér.* **22**, 728–738.
 DELOUME, J. P., FAURE, R. & THOMAS-DAVID, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 558–561.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 QUAGLIÉRI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS-DAVID, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583–2590.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 984–987

μ -Dichromato(VI)-O,O'-bis(ethylenediamine)copper(II): Structure, Thermochemistry and Magnetic Susceptibility

BY GEOFFREY B. JAMESON*

Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, DC 20057, USA

AND NIKOLAOS SEFERIADIS AND HANS RUDOLF OSWALD*

Institute of Inorganic Chemistry, University of Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich, Switzerland

(Received 1 November 1985; accepted 5 February 1986)

Abstract. $[\text{Cu}\{\text{Cr}_2\text{O}_7\}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]$, $M_r = 399.73$, monoclinic, $C2/c$, $a = 16.166$ (2), $b = 5.6830$ (9), $c = 15.106$ (2) Å, $\beta = 109.45$ (1)°, $V = 1309$ Å³, $D_m = 2.032$ (3), $D_x = 2.028$ g cm⁻³, $Z = 4$ (Cu at 1, O on 2), $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 32.38$ cm⁻¹, $F(000) = 804$, $T = 291$ K, final refinement on F [1321 data with $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$, $2\theta_{\text{max}} = 60.0^\circ$]: $R = 0.036$, $wR = 0.040$. The copper is tetragonally coordinated, ethylenediamine forming the square plane [Cu—N 2.015 (4), 2.008 (4) Å] and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ occupying the axial sites [Cu—O 2.525 (3) Å] giving rise to infinite —Cu—O—Cr—O—Cr—O—Cu— chains parallel to c . Magnetic-susceptibility data in the range 1.7 to 80 K are well fit by the Curie–Weiss expression $\chi_m = 0.4122/(T + 0.198)$, indicating little coupling of electron spins. On heating, the compound loses ethylenediamine and oxygen in three well defined steps to yield polycrystalline CuCr_2O_4 and Cr_2O_3 . The intermediates, empirical formulae $\text{Cu}(\text{en})\text{Cr}_2\text{O}_7$ and CuCr_2O_5 , are X-ray amorphous.

Introduction. As part of our study of the thermal decomposition of different copper–chromium coordination compounds we have prepared crystals of the title compound, $(\mu\text{-Cr}_2\text{O}_7\text{-O,O'})\text{Cu}(\text{en})_2$, (I), and examined their magnetic and thermal decomposition behaviour. This complex was first obtained by Parravano & Pasta (1907).

Experimental. After saturation of a chromic acid solution with copper hydroxide carbonate, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, a stoichiometric amount of ethylenediamine was added. The precipitation starts slowly with formation of dirty-yellow to brownish very thin lamellae with a metallic, gold-like lustre. By recrystallization from hot water larger, more prismatic crystals of identical colour and texture could be grown for structure determination. They were washed with cold water, alcohol and ether, and dried in air.

Preliminary precession and Weissenberg photographs established symmetry and systematic absences consistent with the monoclinic space groups Cc or $C2/c$. Data collection: Picker FACS-I diffractometer

* To whom correspondence should be addressed.