### Acta Cryst. (1970). B26, 1152

# Structure Cristalline d'un Sel Birubidique de l'EDTA

# PAR MICHEL COTRAIT

Département de Chimie Physique et Laboratoire de Cristallographie associés au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence, France

### (Reçu le 20 mai 1969)

Dirubidium ethylenediaminetetra-acetate dihydrate,  $Rb_2H_2Y.2H_2O$  ( $Y = C_{10}H_{12}O_8N_2$ ), crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1$  with cell dimensions a=12.52, b=8.11, c=7.62 Å,  $\beta=94.5^\circ$ , Z=2. The structure was solved by the heavy atom and refined by least-squares techniques. The final Rindex is 0.092. The structure is an ionic-type one; the cohesion of the crystal is due to hydrogen bonding between molecular ions  $H_2Y^{2-}$  and the water molecules. It is shown that the  $H_2Y^{2-}$  species belong to a zwitterion structure with the protonated N atoms, which are involved in trifurcated hydrogen bonds. The results are compared with those obtained from the dipotassium salt, in which the  $H_2Y^{2-}$  ion exists with a very different conformation.

La structure du sel birubidique de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) a été déterminée dans le cadre de l'étude générale du site de protonation et des liaisons hydrogène dans les acides aminopolycarboxyliques et leurs sels alcalins. Ces dernières années, nous avons montré (Novak, Cotrait, Joussot-Dubien & Lascombe, 1965; Novak, Cotrait, Joussot-Dubien, 1965 a, b) dans une série d'études par spectroscopie infrarouge que ces composés existent à l'état cristallin sous la forme d'ions bipolaires. Pour complèter ce travail, nous avons entrepris parallèlement l'étude cristallographique de l'acide EDTA et de ses sels.

## **Données expérimentales**

Le sel birubidique hydraté de l'EDTA,  $Rb_2H_2Y.2H_2O^*$ où Y répond à la formule brute  $C_{10}O_8N_2H_{12}$ , cristallise en plaquettes à partir de solutions aqueuses très concentrées.

Le groupe spatial et les dimensions de la maille ont été obtenus à partir des diagrammes de Bragg et de De Jong, la rotation du cristal s'effectuant autour de l'axe d'allongement b.

Les paramètres de la maille monoclinique sont:

$$a = 12,52 \pm 0,02$$
  $b = 8,11 \pm 0,02$   $c = 7,62 \pm 0,02$  Å  
 $\beta = 94^{\circ}5 + 0^{\circ}5$   $V = 771$  Å<sup>3</sup>

Groupe spatial  $P2_1$ ; nombre de molécules par maille: 2;  $d_{\text{théorique}}$ : 2,14;  $d_{\text{mesurée}}$ : 2,12.

Les intensités de 1214 réflexions indépendantes obtenues sur les rétigrammes de De Jong, avec la radiation Cu  $K\alpha$  ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité étalon. Aucune correction d'absorption ou de dispersion anormale n'a été effectuée.

Les facteurs de diffusion atomique employés ont été calculés à partir des coefficients de Brusentsev (1963).

#### Détermination de la structure

Les coordonnées des ions rubidium ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. La méthode de l'atome lourd doit être appliquée avec prudence car les vecteurs  $\mathbf{F}_{M}(hkl)$  et  $\mathbf{F}_{Rb}(hkl)$ , qui représentent les facteurs de structure de la molécule entière et des seuls ions rubidium respectivement, peuvent présenter des différences de phases notables. Pour un nombre important de réflexions, la contribution globale des ions  $Rb^+$ ,  $|F_{Rb}(hkl)|$  au facteur de structure observé  $F_o(hkl)$  est négligeable.

Les premières synthèses de Fourier ont été réalisées en attribuant aux facteurs  $F_o(hkl)$ , la phase  $\varphi_{\rm Rb}$  du terme  $F_{\rm Rb}(hkl)$ , seulement lorsque  $|F_{\rm Rb}(hkl)| > F_o(hkl)$ . Parmi les nombreux maximums observés sur les sections de densité électronique, seuls ceux qui paraissent expliquer les pseudo-atomes Rb\*C, Rb\*N, et Rb\*O de la fonction de Patterson ont été pris en considération. Nous avons pu mettre ainsi en évidence six atomes de la partie centrale de la molécule. Un nouveau calcul de densité électronique a été effectué en attribuant alors aux facteurs  $F_o(hkl)$  les phases  $\varphi$  déduites des résultats précédents. Cette fois, seules les réflexions pour lesquelles  $|F_o(hkl)| > 0,8 F_o(hkl)$  ont été prises en considération.

En opérant de la sorte, nous avons pu établir, après trois cycles d'approche successifs une hypothèse de structure. L'affinement de cette dernière par une méthode de 'moindres carrés' sur ordinateur IBM 1620 a pu être conduit jusqu'à une valeur du coefficient de reliabilité R égal à 0,128. Une pondération suivant la règle de Mills & Rollett (1961) a été introduite. L'affinement a ensuite été poursuivi sur IBM 360-44 en faisant intervenir des coefficients d'agitation thermique anisotrope  $\beta_{ij}$  des atomes. Le facteur de reliabilité final est R=0,092, en tenant compte de l'ensemble des réflexions.

Le Tableau 1 donne les coordonnées x/a, y/b, z/c et les coefficients  $\beta_{ij}$  d'agitation thermique des atomes.

<sup>\*</sup> On **repré**sente conventionnellement le tétraacide EDTA par la formule condensée  $H_4Y$ .



Fig. 1. (a) Projection de la structure parallèlement à l'axe [010]. (b) Projection de la structure parallèlement à l'axe [001].

Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure observés et calculés ainsi que la phase  $\varphi$ .

## Description de la structure

## 1. Configuration moléculaire

Les projections de la structure parallèlement aux axes [010] et [001] sont représentées sur la Fig.1. La structure est de type ionique, la cohésion du cristal étant assurée par les interactions entre les ions Rb<sup>+</sup>, les molécules d'eau et les molécules ioniques  $H_2Y^{2-}$ .

La molécule, dont la configuration générale est représentée sur la Fig. 2, possède un pseudo-axe de symé-

trie binaire perpendiculaire au plan moyen de la chaîne centrale N(1)-C(5)-C(6)-N(2) au milieu de la liaison C(5)-C(6). La molécule primitivement centrosymétrique (symétrie 2/m) a perdu son plan de symétrie par suite d'une légère torsion autour de l'axe C(5)-C(6). Cette torsion amène en particulier, les atomes N(1) et N(2) à se trouver d'un même côté du plan moyen de la chaîne centrale, les atomes C(5) et C(6) étant situés de l'autre côté.

Les distances interatomiques, les angles de liaisons et leurs écarts types sont rassemblées dans le Tableau 3 et représentées sur la Fig. 3. Les distances C-N sont en moyenne de  $1,48 \pm 0,02$  Å, si l'on excepte la liaison

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope

	x a	у/Ь	z/c	$\beta_{11}$	β22	β <sub>33</sub>	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$
Rb(1)	0,0401	0,3843	0,0806	0,0049	0,0088	0,0069	0,0009	0,0017	+0,0010
Rb(2)	0,4746	-0,0006	0,8989	0,0050	0,0092	0,0086	-0,0009	0,0039	-0,0007
O(1)	0,2334	0,1945	0,8837	0,0094	0,0189	0,0144	-0,0098	0,0190	-0,0027
O(2)	0,3868	0,3290	0,8783	0,0047	0,0101	0,0088	-0,0063	0,0032	-0,0026
O(3)	0,5203	0,6788	0,7142	0,0039	0,0140	0,0102	-0,0024	-0,0185	-0,0024
O(4)	0,5826	0,5671	0,4767	0,0059	0,0162	0,0068	0,0013	-0,0091	0,0044
O(5)	0,0426	1,2098	0,4070	0,0065	0,0121	0,0057	0,0051	0,0016	-0,0032
O(6)	0,0567	1,0472	0,1807	0,0067	0,0108	0,0089	0,0013	0,0097	-0,0044
O(7)	0,1720	0,6756	0,0260	0,0032	0,0127	0,0086	-0,0079	-0,0107	0,0023
O(8)	0,3448	0,7272	-0,0162	0,0038	0,0136	0,0062	-0,0006	-0,0044	0,0022
C(1)	0,2922	0,3072	0,8275	0,0037	0,0120	0,0069	0,0013	-0,0015	-0,0036
C(2)	0,2456	0,4320	0,7002	0,0033	0,0092	0,0094	-0,0032	-0,0009	-0,0005
C(3)	0,4113	0,4913	0,5557	0,0024	0,0098	0,0068	-0,0021	-0,0032	0,0041
C(4)	0,5106	0,5928	0,5862	0,0029	0,0121	0,0062	0,0051	-0,0056	-0,0020
C(5)	0,2743	0,7130	0,5893	0,0025	0,0064	0,0035	0,0030	-0,0022	-0,0020
C(6)	0,2005	0,6695	0,4352	0,0027	0,0062	0,0027	-0,0028	0,0035	-0,0042
<b>C</b> (7)	0,1482	0,9677	0,4354	0,0035	0,0059	0,0057	0,0020	-0,0021	-0,0031
C(8)	0,0778	1,0848	0,3290	0,0041	0,0087	0,0059	0,0007	-0,0015	0,0027
C(9)	0,2637	0,8582	0,2114	0,0029	0,0121	0,0023	-0,0083	-0,0039	0,0087
C(10)	0,2584	0,7412	0,0609	0,0032	0,0096	0,0021	-0,0019	+0,0070	-0,0010
N(1)	0,3261	0,5627	0,6637	0,0034	0,0093	0,0035	-0,0025	0,0019	-0,0015
N(2)	0,1770	0,8197	0,3296	0,0037	0,0076	0,0045	0,0029	0,0025	-0,0016
W(1)	0,0385	1,1758	0,7455	0,0039	0,0114	0,0067	-0,0013	-0,0014	0,0008
W(2)	0 7208	0.8151	0 7615	0.0020	0 0113	0,0080	0006	0.0013	



Fig.2. Projection de la molécule sur le plan moyen de la chaîne centrale N(1), C(5), C(6), N(2). Les valeurs entre parenthèses représentent les distances en Å, des atomes à ce plan.

# MICHEL COTRAIT

Tableau 2	Facteurs	de	structure	observés.	calculés	et	phases.
I abroad D	A MCHCHID	ac	51. 4011.0	00000.000,	caremes	•••	process

1 0	0	70.94	7.12	180.00	-9	0 5	26.62	25.69	0.00		•				-106-6?	2	1 9	25.85	30.46	44 .35
2 0 3 0 5 0 6 0 7 0 8 0	00000	4.02 118.69 15.87 20.26 31.84 8.04	1.66 116.12 19.62 23.18 29.84 9.90	0.0 0.0 180.00 0.0 180.00 -180.00	-11 -12 0 1 2	0 5 0 5 0 6 0 6 0 6	7.90 20.79 16.30 77.81 33.35 52.50 10.78	9.26 20.88 10.56 61.84 28.92 46.65 9.65	0.0 0.0 180.00 180.00 -180.00 180.00	1234567	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	3333333	89.05 20.23 92.72 60.14 64.37 15.51 9.02 14.54	23.00 88.81 52.66 61.59 19.46 11.13 13.74	-151.52 -138.22 163.66 -110.49 -179.58 -101.27 52.18	3 -1 -2 -4 -5	1 9 1 9 1 9 1 9	9.16 9.40 18.22 13.15 8.64	14.16 11.83 21.45 15.60 13.27	33.84 14.66 43.78 65.31 -60.42
10 00 11 00 12 00 13 00 14 00 15 00 14 00 15 00 14 00 15 00 16 00 17 00 18 00 19 00 10		29.16 19.49 16.87 25.24 R4.84 3.35 11.62 4.35 20.49 30.67 6.36 40.18 29.63 10.18	30,554 19,68 15,76 17,66 27,57 92,03 3,77 13,56 20,31 28,73 5,54 42,01 30,682 9,76	180.00 180.00 180.00 180.00 -180.00 0.0 0.0 180.00 0.0 180.00	* 5678901-23*56789	,	20.75 4.29 4.12 10.38 6.70 17.18 7.27 81.56 8.04 75.83 37.03 10.85 9.01 4.25 34.79	21.85 2.01 4.79 9.85 5.50 22.20 8.24 64.21 8.08 64.53 31.62 9.73 10.73 6.37 34.16	180.00 180.00 180.00 0.0 0.0 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	9 10 11 12 13 -2 -3 -5 -6 -7 -9 -10			4.62 27.35 12.22 28.39 16.24 97.72 91.61 51.19 74.19 41.99 29.11 42.61 4.27 31.47 28.32	7.88 23.09 11.31 30.99 18.05 96.66 87.10 49.67 67.80 35.32 30.35 40.00 5.12 74.22 27.22	-36.09 42.14 32.44 57.68 -20.15 162.90 -118.47 147.58 -104.41 65.95 -109.74 87.23 -23.31 52.45 33.60	1 2 3 5 6 7 9 10 11 12 13 14 5 0 1		69.48 83.03 64.72 29.96 13.78 19.43 24.52 18.28 17.07 22.51 21.14 13.13 12.64 60.75 5.38	103.63 77.69 103.63 75.72 35.77 16.39 22.22 22.53 17.94 15.41 20.49 14.33 14.31 174.73 8.23	-141,71 -13,30 -138,42 -152,45 -152,45 -152,45 -135,18 74,96 89,89 94,93 94,93 94,93 94,93 31,96 -125,62 39,29 -84,04 -77,33
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		35.05 11.89 39.31 10.28 19.89 9.88 137.07 23.70 91.50 5.36 57.32 20.09 41.68 27.02 28.36	31.07 8.23 39.92 12.22 23.62 14.06 132.89 27.97 97.09 3.68 61.44 43.49 25.64 43.49 25.64	180.00 0.0 180.00 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 180.00 -180.00 0.0 180.00 180.00	-10 -11 -12 0 1 2 3 4 5 6 7 8 -1 -2 -3	6667777777777777	3.68 15.53 18.55 19.79 28.93 29.56 26.62 8.60 8.50 13.12 6.19 24.41 17.41 16.94	6.32 19.97 17.17 19.77 27.44 23.84 11.16 7.85 15.83 9.47 27.30 16.09 16.56	0.0 0.0 180.00 180.00 180.00 180.00 0.0 -179.99 0.0 180.00 180.00 180.00 180.00 180.00	-11 -12 -13 ~14 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9		3 3 3 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	24.43 13.26 14.96 13.60 73.71 15.55 67.74 6.45 3.92 4.13 32.38 13.57 37.03 9.65	21.54 13.75 15.69 15.51 61.57 15.29 59.78 9.81 3.04 2.61 27.70 14.56 34.64 7.76	6.95 51.01 31.99 61.89 -107.61 -62.03 -114.06 154.53 -36.11 -104.53 52.66 -32.70 71.80 53.64	2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 -1 2	2 1 2 1 2 2 1 1 2 2 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 1 1 2 2 2 1 1 2 2 2 1 1 2 2 2 1 1 1 1	60.62 61.70 21.20 22.84 23.89 26.12 42.14 30.52 31.34 28.91 46.01 28.75 22.55 48.47	69.27 66.39 20.97 20.41 24.64 26.42 42.84 28.62 27.37 28.24 42.70 27.12 21.91 52.73	-46,43 -124,98 -5,79 153,69 119,19 84,85 124,24 73,18 134,21 40,91 135,96 32,80 170,22 -116,52 -33,19
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		16.37 8.10 13.46 23.90 46.20 4.35 15.40 5.02 83.83 14.53 41.82 7.67 83.10 12.62	14.49 6.43 11.06 25.00 49.07 0.12 14.71 4.40 93.33 17.53 39.37 7.07 69.68 12.94	180.00 180.00 180.00 180.00 180.00 180.00 180.00 180.00 179.99 0.0 180.00 179.99 0.0 180.00 100.00 100.	-4 -5 -67 -8 -9 -10 1 2 3 4 5 6	0 77007770088 00880088	48.78 10.58 11.32 10.81 11.02 16.74 13.22 17.58 18.25 12.59 12.39 20.02 6.36 21.06	43.93 7.21 14.50 11.98 12.32 19.44 16.19 17.30 19.66 14.33 14.33 22.76 3.05 26.27	180.00 -0.00 180.00 0.0 -180.00 180.00 180.00 180.00 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0	-11 -2 -3 -4 -5 -6 -7 -8 -9 -10 -11 -12		***********	1.21 29.84 31.96 77.84 37.27 74.47 15.34 61.18 20.75 36.12 39.59 14.57 28.80 11.38	11.24 31.66 26.95 70.15 33.69 64.66 17.27 58.36 19.59 34.49 39.59 16.94 30.71 12.24	-0.03 70.99 -157.45 -117.42 -176.64 -100.70 82.60 -120.33 84.07 -69.74 102.53 -101.00 53.80 7.54	-3 -5 -6 -7 -8 -9 -11 -12 -12 -13 0 1 2	2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1	44.21 84.71 51.43 57.73 56.22 30.49 31.38 25.63 27.40 14.54 19.36 17.20 45.39 40.20	52.88 106.53 54.35 57.39 44.64 30.20 28.01 20.81 24.04 13.91 21.27 17.42 15.28 40.16	-129 A8 -31.86 -151.32 -9.00 -166.80 -35.14 166.05 -16.05 103.49 148.22 126.69 -15.95 -140.00 -47.72
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		60.23 16.08 33.88 12.49 63.41 23.47 68.97 43.86 69.30 16.51 62.37 18.95 38.70 42.69 24.84	55.95 19.97 32.54 15.22 62.49 19.34 71.80 44.29 72.01 16.90 60.39 16.35 37.88 42.90 26.50	180.00 0.0 180.00 180.00 180.00 0.0 -0.00 0.0 -179.99 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0	-1 -23 -5 67 d 0 13 -1 24	0 8 0 8 0 8 0 8 0 8 0 8 0 8 0 8 0 8 0 9 0 9 0 9 0 9 0 9 0 9	30.07 17.01 3.82 36.33 11.62 16.41 6.03 15.23 13.83 6.36 24.57 16.64 5.02 14.73	30.20 17.15 0.62 37.22 12.09 19.85 4.67 16.44 10.50 32.88 22.04 8.40 20.58	1 × 0 • 00 1 × 0 • 00 1 × 0 • 00 1 × 0 • 00 1 × 0 • 00 0 • 0 1 × 0 • 00 1 × 000 1	-13 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 2 -1		4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	16.21 40.29 33.97 19.92 28.18 44.18 17.80 52.40 4.65 55.56 19.78 31.47 12.22 17.11 40.18	20.06 33.71 29.49 15.62 22.80 40.22 19.02 46.50 6.73 53.50 22.16 34.51 13.14 20.13 34.13	80.00 -115.49 -53.19 116.27 -99.52 88.89 -22.08 '3.62 -32.70 84.43 3.37 82.14 -70.05 65.99 -133.04	3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 -1 -2 -3	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	22.12 30.56 54.45 65.25 56.45 34.13 41.68 38.73 32.75 29.44 14.87 11.26 47.92 96.00 51.26	20.30 30.23 57.72 57.88 49.64 32.87 36.36 36.79 30.90 24.64 15.07 10.75 48.14 109.22 55.55	-151,21 125,76 79,69 152,44 51,88 148,08 51,39 133,49 58,17 146,54 2,60 178,94 -108,64 -65,52 -121,44
-13 0 1 0 2 0 3 0 4 0 5 0 6 0 7 0 8 0 9 0 10 0 11 0 12 0 13 0 -1		23.17 32.94 102.88 9.91 79.58 7.20 67.86 29.09 74.02 4.32 58.49 21.83 3.68 10.98	24.02 34.46 108.05 13.27 80.89 7.00 60.40 31.20 64.78 6.99 54.14 21.39 5.50 12.61 18.02	180.00 0.0 -180.00 180.00 180.00 180.00 180.00 180.00 0.0 180.00 180.00 180.00 180.00 179.99 -0.00	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13		13.67 6.70 70.86 74.16 88.87 73.12 28.73 59.23 38.21 56.81 29.74 34.77 17.00	12.88 8.36 79.77 87.53 90.70 78.27 27.86 63.81 34.11 48.65 28.29 32.67 18.65 12.02	-83.01 -168.53 152.66 -130.40 161.91 -117.94 136.20 -115.67 131.49 -107.10 142.17 -62.76 70.41	-2 -3 -5 -7 -8 -10 -11 0 12 3	111111111111111111111111111111111111111	55 555 5555 66 6 6	40.53 31.09 59.83 14.85 52.99 19.78 24.53 10.55 22.83 18.70 18.32 15.51 47.68 10.51	36.51 30.27 54.38 10.71 50.22 15.90 12.38 22.91 17.14 16.92 16.56 39.66 11.82	-102.70 -142.82 -106.50 -176.74 -115.06 127.21 -106.97 100.46 -96.05 87.51 123.73 -05.70 70.99 -13.05	-4 -5 -7 -7 -8 -9 -10 -11 -12 -13 -14 1 2 3 4	22222222222223333	57.34 58.09 64.33 7.58 36.63 48.21 49.43 32.26 14.80 13.55 15.16 17.03 37.64 60.22 39.74	62,52 61,31 69,60 10,44 34,87 47,53 45,10 26,97 15,44 12,61 14,89 14,30 41,18 67,01 37,51	-40.466 -115.999 -34.38 -136.69 -6.55 -153.70 -1.75 151.50 58.63 173.08 48.78 -48.93 157.21 31.48 33.48
	3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 4 4	1347, 67,46 24,31 57,12 6,36 122,57 11,25 49,35 4,22 36,46 9,84 30,80 19,89 55,44 8,54	62-53 25-35 54-82 7-47 109-40 13-11 52-78 6-22 39-02 10-42 30-79 20-17 51-01 8-03	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 180.00 180.00 180.00 180.00	14 15 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 2 1		10.83 14.54 15.16 112.26 18.32 97.48 13.43 85.57 3.71 66.07 13.64 25.75 21.41 4.51	12.02 18.50 18.05 116.74 19.92 85.25 12.71 77.94 6.54 59.20 13.75 23.07 18.57 6.69 21.83	91.36 166.41 -125.72 -160.96 -112.98 87.42 -114.69 127.30 -103.59 79.49 -99.56 117.29 -0.25 70.16	45 67 8 9 10 1 1 - 23 4 5 6	111111111111111111111111111111111111111		55.25 4.65 59.20 33.07 34.84 14.14 7.22 31.02 11	48.57 3.42 54.56 33.68 36.01 16.50 18.16 8.50 26.03 12.53 40.01 17.56 32.45 36.18	63.60 -18.65 58.94 -21.96 65.10 -36.83 65.41 -52.17 -121.11 -155.99 -142.93 -137.82 -137.82 -132.00 -121.70	567 8910 111 12 13 -1 -2 -3 -4	222 22222222222222222222222222222222222	39,29 44,47 51,43 34,89 26,75 17,43 16,38 13,59 23,60 31,57 24,29 38,89	37.48 45.53 47.00 32.59 21.93 16.64 18.54 19.52 22.09 30.56 27.17 40.56	30.45 133.99 32.64 41.98 35.23 118.65 12.28 -176.75 9.21 -31.53 -129.64 -124.00 -55.31
1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	***********	82.23 3.52 45.04 5.88 52.53 18.62 52.53 10.35 11.22 10.35 11.22 6.36 13.09 28.09	69.42 1.40 59.08 U.84 44.41 16.39 50.06 17.34 8.84 12.20 3.22 14.74 29.05 14.74	180.00 180.00 180.00 180.00 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0 180.00 0.0 180.00	-1 -2 -3 -4 -5 -6 -7 -8 -9 -10 -11 -12 -13 -14		20.43 28.66 37.83 6.39 54.93 40.77 15.41 61.63 12.22 41.64 28.66 42.96 13.36 15.27	21.00 33.28 44.50 7.13 57.57 40.67 15.73 59.43 13.08 34.95 26.44 38.74 13.84 19.84 19.84	-163.78 109.49 62.74 -6.19 65.77 12.17 66.05 -32.45 71.30 -35.01 81.25 -102.84 98.26 -83.13	-7 -8 10 -11 -12 1 2 3 4 5 6 7		66666777777777	26.82 31.02 20.44 16.21 12.18 15.48 50.87 14.54 50.63 12.28 50.63 12.28 28.32 22.87	28.28 35.84 23.54 18.16 12.40 18.79 42.76 13.16 39.72 7.52 49.28 11.00 29.19 22.37	-178.73 -110.55 133.39 -112.35 92.83 -84.31 69.61 -33.05 82.58 18.30 64.00 -53.78 56.65	-5 -6 -7 -8 -9 -10 -11 -12 -13 -14 0 1 2 3	2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2 3	62.19 17.79 40.63 30.00 26.22 29.96 25.01 15.33 13.39 14.90 51.46 56.81 86.56 40.50	60.55 15.19 40.96 29.65 25.76 27.47 22.12 14.55 14.83 16.13 48.43 50.10 61.47 38.55	-121.57 -80.84 -140.63 -28.17 -111.38 -30.05 169.25 19.08 166.70 3.00 148.26 23.41 125.12 61.39
-3 0 -5 0 -5 0 -6 0 -7 0 -10 0 -11 0 -12 0 -11 0 -12 0 -13 0 1 0 2 0 -13 0 -13 0 -12 0 -13 0 -	00000000000000000000000000000000000000	35.36 10.95 33.04 19.75 25.85 40.24 4.35 15.90 4.12 11.79 72.95 84.91	8.80 36.28 22.15 25.24 42.47 0.29 17.17 1.95 31.72 11.14 63.18 6.22 70.62	180.00 0.0 0.0 180.00 0.0 180.00 180.00 180.00 180.00 180.00 180.00	0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13		20.64 109.90 26.72 100.70 37.41 85.75 8.95 27.31 15.44 10.58 15.86 11.94 11.52	22.42 118.40 33.15 90.19 34.52 81.10 7.72 25.31 15.60 9.04 15.12 11.15 10.84	-117.08 -110.58 150.51 -87.42 -148.42 -111.96 79.41 -66.25 87.53 115.89 63.91 -1.25 22.59	8 -1 -2 -3 -5 -6 -7 -6 -7 -9 -10 0 2 3		77777777788	8.99 9.68 19.88 25.40 4.62 20.99 11.66 27.45 16.21 18.53 15.41 32.83 33.56	11.15 7.92 17.84 23.30 1.46 23.80 12.48 27.10 19.40 20.93 15.57 32.74 33.44 21.28	72.59 -62.13 133.38 -127.79 169.66 -100.41 -158.22 -97.86 -132.41 -131.47 -111.75 83.78 74.16 -4.03	4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 -1 -2 -3 -5	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	49-13 54-02 83-03 55-63 24-98 24-84 22-94 3.87 10-86 11-82 14-00 39-32 40-11 45-29	46.37 58.23 74.55 48.81 20.01 12.2.05 19.97 5.61 10.79 11.43 15.20 35.45 34.79 40.04	142.03 46.62 142.25 48.42 148.67 -1.34 150.72 52.95 -147.36 -44.62 18.62 160.37 -34.51 -106.80
3 5 7 8 9 10 -1 -2 -5 -5 -7	555555555555555555555555555555555555555	31.44 60.59 11.58 12.96 4.35 10.67 R.81 7.90 47.41 67.41 64.47 8.74 24.04 15.13 4.19 4.17	28.11 52.25 8.99 15.89 4.74 14.87 7.86 41.55 59.27 7.53 22.53 17.87 2.89	0.0 -180.00 180.00 180.00 180.00 180.00 0.0 180.00 -180.00 -180.00 180.00 0.0 -180.00 180.00	14 -1 -2 -3 -4 -5 -7 -8 -9 -10 -11 -12 -13 -14		16.73 77.59 51.57 57.08 33.11 49.21 32.65 38.80 16.38 31.72 12.74 18.22 9.09 17.04	20.45 83.35 51.47 55.29 31.38 46.79 32.91 33.99 13.22 30.53 13.60 19.24 10.72 18.26	83.95 161.25 -118.98 71.66 -81.73 100.04 83.48 31.66 84.82 40.70 37.53 67.95 -26.69 68.81	- - - - - - - - - - - - - - - - - - -	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	8 A B A B B B B B B B B B B B B B B B B	26.23 8.15 9.89 7.15 22.73 40.60 13.05 19.67 21.41 3.68 16.28 6.25 10.13 18.43	24.25 9.64 11.28 11.02 24.65 36.75 16.05 24.63 23.16 4.94 18.11 4.64 17.24 20.64	63,36 39,01 74,94 20,39 -29,91 82,60 -102,26 110,70 -90,62 168,10 -117,08 163,37 -115,03 36,84	-5 -6 -7 -8 -9 -10 -11 -12 -13 0 1 2 3 4	22222222222222222	25.76 28.09 43.55 30.06 31.08 41.12 27.27 16.80 14.97 66.99 59.11 46.74 47.13 57.66	24.05 27.76 42.59 27.49 29.25 36.82 24.08 15.91 13.83 57.70 54.75 44.00 51.40	-10.81 -90.06 -92.16 -69.19 -128.92 -34.22 -27.62 -124.02 -27.62 -162.56 46.52 135.46 75.94

# STRUCTURE CRISTALLINE D'UN SEL BIRUBIDIQUE DE L'EDTA

Tableau 2 (suite)

н	ĸ	L	F 085	FCALC	PH1	н	ĸ	FOAS	F CALC	° PH1	н	κι	F 085	F CALC	PF 1	н	۲	L F	OBS	F CALC	PHI
6789012127-7-7-7-7-7-1-1-1-1	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	\$	$\begin{array}{c} \mathbf{x}_{4,4,6,0} \\ \mathbf{x}_{4,4,5,1} \\$		$\begin{array}{c} 127, 41 \\ -127, 41 \\ -73, 134, 00 \\ -73, 134, 00 \\ -73, 134, 00 \\ -139, 430 \\ -13$	***************************************	3 2 3 3 3 3 3 5 7 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	$\begin{array}{c} 48.83\\ 450.15\\ 70.25\\ 7$	$ \begin{array}{c} 45, 45 \\ 45, 45 \\ 105974 \\ 45, 407 \\ 105974 \\ 105$	$\begin{array}{c} -1602, 234\\ -1602, 234\\ -1612, 214, 1617\\ -1612, 214, 1617\\ -1612, 214, 1617\\ -1612, 214, 1617\\ -1614, 2147\\ -1614,$		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	20.086 15.3993 11.3.15.313 21.11.3.15.3.15.313 21.11.3.15.3.15.313 21.11.	$ \begin{array}{c} \mathbf{r}_{0} \mathbf{r}_{1} \mathbf{r}_{1} \mathbf{r}_{2} \mathbf{r}$	-163,499 -153,495 133,455 133,455 133,455 133,455 133,455 133,455 133,455 133,455 134,455 144,455 -200,4	8917145678901234567812345678123456780123456712345670123456701234567012512514570125125456	555555555555555555555555555555555555555	111111111111222222222222222222222222222	4.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0	$\begin{array}{c} 25.156\\ 26.0346\\ 26.0346\\ 26.0346\\ 26.0346\\ 26.0346\\ 27.1618\\ 26.0346\\ 27.1618\\ 26.0376\\ 27.1618\\ 26.0376\\ 27.1618\\ $	$\begin{array}{c} -44.36\\ -45.07\\ 119.070$
	`~~~~~~~					-         0 2 3 4 3 4 5 5 5 1 1 2 1 2 1 2 1 2 1 4 5 4 1 8 7 0 1 2 3 4 3 4 5 4 5 8 5 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1		$\begin{array}{c} 4 \\ 4 \\ 4 \\ 5 \\ 5 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1$	32.00 16.13 14.10 14	-56,000 770,000 780,000 880,031 840,733 840,73		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	100000 10000000 1000000 1000000 1000000 10000000 1000000 1000000 1000000 10000000 100000000	5)+028 5)		ماسيمه ومصليان فيلف فليف مسيدويه فلنكب فيقاب لمصيب ويسهيك فيقفك فصيب وموليك		0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2	134-0-10 134-0-	10400 104000 104000 104000 104000 104000 104000 104000 104000 1	$\begin{array}{c} 138,28\\ 138,48,48\\ 138,48,48\\ 148,18,48\\ 148,18,48\\ 148,18,18\\ 148,18\\ 14$

1156

,

Tableau 2 (suite)

н	ĸ	L	FORS	F CALC	PHI	н	ĸ	ι	F 085	FCALC	PH ]	н	ĸ	ι	F 085	F CALC	PHI	н	ĸ	ι	F DBS	F CALC	PHI
-4	6	•	7.89	7.68	148.07	8	7	0	28.11	27.32	-63.26	•	7	2	23.87	25.14	-65+41	-7	7	3	15.59	15.97	103.42
-5	6	4	15.87	17.87	135.18	9	7	0	20.38	21.16	75.86	7	1	2	14.31	15.21	31.50	-8	7	3	13.51	13.77	-153.41
-6	6	4	15.47	14.91	103.00	0	7	1	30.99	34.85	-56 -13	8	7	2	12.52	12.97	-55.15	0	7		30.59	28.04	-52.81
-7	6		10.89	13.20	106.18	1	7	1	12.66	14.52	37.85	-1	7	2	21.42	23.83	73.45	1	7		21.90	21.41	21.83
0	6	5	17.27	18.59	-134.88	2	7	1	37.25	36.19	+62.05	-2	7	2	32.48	32.75	-83.97	2	7		19.88	17.60	-29.95
1	6	5	33.60	32.39	-23.06	3	7	ı	27.87	28.55	38.10	-3	7	ž	19.77	21.98	49.13	3	7	4	6.58	5.66	3.08
2	6	5	31.20	31.40	-131.09	4	7	1	40.31	40.12	-65.19	-4	7	2	13.06	11.73	-94.45	4	7	4	5.97	6.73	119.86
3	6	5	31.28	29.89	-27,39	5	7	1	34.08	34.78	37.13	-5	7	2	10.73	16.73	111.98	5	7		5.28	4.05	-138.94
4	6	5	17.81	18.34	-110.23	6	7	1	30.16	33.05	-58.80	-6	7	2	12.28	12.52	-168-25	6	7	4	11.14	13.32	110.90
5	6	5	24.90	21.86	-31.88	7	7	1	23.45	23.85	49-14	-7	7	2	13.56	14.77	179.32	-1	,	4	20.91	26.00	16.81
-1	6	5	38.52	39.20	-14.63	6	7	1	17.00	18.32	-63.80	-8	7	ž	18.41	17.99	1 39 . 69	-2	7	4	42.21	30.17	-47.27
-2	6	5	23.76	24.87	-155.01	-1	7	1	21.00	22.02	10.37	ō	7	3	45.80	46.29	-46.61	-3	7	4	27.34	24.83	24.40
-3	6	5	23.76	22.11	-7.47	-2	7	1	7.81	6.11	-126.04	i	7	i	27.60	27.80	31.43	-4	7	4	29.71	28.48	-53.27
-4	6	5	19.36	17.24	167.53	-3	7	1	8.47	9.79	-150-41	;	7	· .	41.41	39.72	-55.70	-5	7	4	18.04	19.77	31.76
-5	6	5	15.96	14.38	6.40	-4	7	1	13.54	14.84	168-61	3	7	ŝ	12.07	12.65	46.94	-6	7	4	22.60	24.42	-74.68
0	6	6	25.13	24.62	-125.45	-5	7	1	8.07	8.55	147-65		7		25.74	25.22	-68.58	-7	7	4	14.92	15.90	61.88
ı	6	6	29.91	28.62	-54.80	-6	7	1	16.97	19.17	142.53	5	7	ŝ	9.51	9.85	55.18	0	7	5	16.17	14.80	8.05
-1	6	6	30.22	29.93	-37.57	~7	7	1	17.83	15.41	178.48	Å	7	÷.	10.58	12.08	-41.90	1	7	5	9.30	9.35	-33.36
						-8	7	ī	29.08	29.11	137.07	ī	7	i	2.72	4.30	128-16	,	7	خ	10.23	10.39	-129.23
						0	7	2	25.71	28.20	-54.09	-1	7	3	12.10	11.51	38.91	4	7	5	18.49	17.98	138.19
1	7	0	6.39	9.29	55.11	1	7	2	20.89	23.73	31.13	-2	7	j,	29.50	28.89	-57.14	-1	7	5	17.59	17.59	-44.19
2	7	0	28.56	31.91	-36.20	2	7	2	44.15	46.65	-49.89	-3	7	5	16-25	14-90	67.13	-2	7	5	26.89	25.15	-20.05
3	7	0	13.32	16.54	-37.18	3	7	ž	38.37	35.88	30.20		ż		29.31	10.85	-78.28	-3	7	5	13.94	14+68	17.66
4	7	0	13.51	16.84	-62.55	4	7	2	25.90	26.90	-49.29		7		26.99	24-04	74.40	-4	7	5	29.76	27.66	-37.47
5	7	0	7.99	8.04	46.38	5	7	2	17.05	17.60	13.30	-6	ż	í	22.60	21.15	-91.58	-5	7	5	12.15	14.35	15.31
7	7	0	24.97	26.91	23.90			-				•		-									

N(2)-C(9) anormalement courte; les angles C-N-C sont en moyenne de  $111^{\circ}5\pm3^{\circ}$ . Les distances C-C des groupements C-C plans, sont en moyenne de

1,51  $\pm$  0,02 Å et les distances C-O de 1,245  $\pm$  0,015 Å, si l'on exclut les liaisons très courtes C(4)-O(3) et C(8)-O(6)\*. Les angles O-C-O sont en moyenne de 125°  $\pm$  2°. Les angles O-C-C sont de 119°5  $\pm$  2° pour les angles internes O<sub>i</sub>-C-C, et de 115°5  $\pm$  2°5 pour les angles externes O<sub>e</sub>-C-C. Soulignons qu'il y a accord satisfaisant entre nos valeurs et celles trouvées pour la plupart des nombreux aminoacides, dont la structure a été déterminée jusqu'à ce jour (Marsh & Donohue, 1967).

ment plans; les équations des plans moyens et les écarts en Å des atomes à ce plan sont donnés ci-dessous:

*	Voir	plus	loin	(§	2–2).
---	------	------	------	----	-------

- Groupement O(1), C(1), O(2), C(2), N(1) 0,3273x - 0,5663y - 0,7561z + 5,189 = 0O(1) -0,028 C(1) 0,026 N(1) -0,027 O(2) -0,009 C(2) 0,024
- Groupement O(5), C(8), O(6), C(7), N(2) 0,8333x - 0,5505y - 0,2413z - 4,408 = 0O(5) -0,026 C(8) 0,023 N(2) 0,021O(6) 0,002 C(7) 0,024
- Groupement O(3), C(4), O(4), C(3), N(1) 0,2940x - 0,7447y + 0,5970z - 0,849 = 0O(3) 0,078 C(4) 0,004 N(1) -0,155 O(4) -0,052 C(3) 0,124
- Groupement O(7), O(8), C(10), C(9), N(2) 0,3853x - 0,7586y + 0,5225z + 3,066 = 0O(7) -0,158 C(9) -0,014 N(2) 0,117O(8) 0,188 C(10) -0,143

Les écarts au plan moyen ne sont pas significatifs



Fig. 3. Distances et angles interatomiques pour l'ion  $H_2Y^{2-}$ .

(test de Pearson négatif) pour les deux premiers groupements; les deux autres, en revanche, ne sont qu'approximativement plans.

### 2. Etude du site de protonation; discussion

Les deux types de formule (I) et (II) peuvent être envisagées pour molécule ionique  $H_2Y^{2-}$ , suivant le site de protonation envisagé. La formule (I) est celle d'un acide polycarboxylique normal, alors que la formule (II) est celle d'un ion bipolaire:



Un examen attentif des résultats cristallographiques montre d'une manière très nette, que l'ion  $H_2Y^{2-}$  est un ion bipolaire représenté par la formule (II). En effet:

1. Les angles C-N-C, en moyenne de 111°5 correspondent, sans aucun doute à des atomes d'azote quaternaires et impliquent donc la présence de groupements NH<sup>+</sup>.

2. Les distances C–O, de 1,245 Å en moyenne, sont celles qui sont habituellement trouvées dans les sels d'acides carboxyliques R–COO–M<sup>+</sup>. Toutefois, les distances C(4)–O(3) et C(8)–O(6), beaucoup plus courtes, (elles sont proches des distances des groupements cétoniques C=O) laisseraient croire à la présence de groupe-O

ments acides  $-C \subset II$  n'en est rien, l'absence des liai-OH.

sons adjacentes C-O voisines de 1,30 Å excluant l'existence de tels groupements; d'ailleurs l'écart à la valeur moyenne n'est pas très significatif.

3. Les quatre branches N-C-C $\sim_{O_i}^{O_e}$  sont planes; les



Fig. 4. Liaisons hydrogène intramoléculaires NH+····OOC et liaisons avec les molécules d'eau.

groupements COO sont repliés de façon que l'un des atomes d'oxygène, que nous désignons ici par  $O_i$ , soit le plus près possible de l'atome d'azote, probablement protoné. Les distances  $N...O_i$  de  $2,62\pm0,02$  Å en moyenne, sont très courtes et ne peuvent s'expliquer que par des liaisons chélatées entre chaque groupement NH<sup>+</sup> et les groupements COO<sup>-</sup> adjacents.

Une liaison du même type a été mise en évidence



Fig. 5. Entourage des ions rubidium.

dans l'acide nitrilotriacétique, ion bipolaire de formule (HOOC.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH+CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>: le groupement COO<sup>-</sup> est chélaté par liaison hydrogène au groupement NH<sup>+</sup>, la distance N...O<sub>t</sub> étant alors égale à 2,63 Å (Stanford, 1967). Rappelons que la valeur moyenne de la distance NH<sup>+</sup>...<sup>-</sup>O, établie à partir d'un grand nombre d'acides aminés, est de 2,83 ± 0,12 Å pour les liaisons linéaires intermoléculaires (Wallwork, 1962).

4. Les distances entre atomes d'oxygène appartenant à des molécules ioniques  $H_2Y^2$ - voisines sont trop grandes (dO...O > 3,5 Å) pour que des liaisons hydrogène intermoléculaires du type sel-acide COO<sup>-</sup>... HOOC, puissent être envisagées.

Il y a accord complet entre la présente étude cristallographique et les études antérieures par spectroscopie infrarouge (Novak, Cotrait, Joussot-Dubien & Lascombe, 1965). Dans ces dernières, nous avions montré que l'ion  $H_2Y^{2-}$  est un ion bipolaire et avions évoqué la possibilité des liaisons hydrogène chelatées entre chaque groupement NH<sup>+</sup> et les groupements COOvoisins.

### 3. Etude des liaisons hydrogène

La position des atomes d'hydrogène ne pouvant être précisée, on ne peut qu'émettre des hypothèses sur la force des interactions entre chaque groupement NH<sup>+</sup> et les groupements COO<sup>-</sup> voisins.

Le réseau des liaisons hydrogène ainsi que les distances correspondantes sont représentés sur la Fig.4. Aux liaisons hydrogène fortes intramoléculaires  $NH^+...^-OOC$ , déjà citées, s'ajoute une troisième liaison hydrogène plus faible, de type intermoléculaire. Pour le groupement N(1)H<sup>+</sup>, cette dernière assez forte, s'effectue avec un groupement COO<sup>-</sup> d'une molécule voisine (distance N(1)...O=2,74 Å). Elle est plus faible pour le second groupement N(2)H<sup>+</sup> lié à une molécule d'eau W(1) (distance N(2)...O=2,96 Å.) Chaque atome d'hydrogène serait donc entouré par l'atome d'azote et trois atomes d'oxygène chargés négativement. Ainsi chaque groupement NH<sup>+</sup> se trouve-til engagé dans un système de liaisons hydrogéne non linéaires, de type trifide.

Les deux molécules d'eau W(1) et W(2) sont très dissemblables. La première W(1) joue un rôle important dans la cohésion cristalline. Elle réunit une molécule (I) à son homologue (I+b) par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène très fortes de 2,61 et 2,67 Å respectivement. Rappelons que pour un grand nombre de sels hydratés, les distances O-H...-O sont comprises entre 2,62 et 2,88 Å (Wallwork, 1962). La molécule W(1)est également liée à un ion Rb+(1) et au groupement N(2)H<sup>+</sup> d'une molécule voisine. La 2ème molécule d'eau W(2) n'est liée à aucun ion Rb<sup>+</sup>. Elle établit un pont par liaison hydrogène, assez lâche, entre la molécule (I) et son homologue (I'+b+c) (distances W(2)...-O respectivement égales à 2,76 et 2,94 Å).

# 4. Entourage des ions rubidium

L'assemblage des ions H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> autour des ions rubi-

dium se fait de telle sorte que le centre de chacun d'eux soit équidistant des ions  $\hat{Rb}^+(1)$  et  $Rb^+(2)$ . Chaque ion  $H_2Y^{2-}$  ayant une certaine rigidité par suite des liaisons intramoléculaires NH+...-OOC, il en résulte que cet assemblage est très irrégulier, ainsi qu'on peut le constater sur la Fig. 5,

L'ion Rb+(1) hydraté, est pentaccordonné: les liaisons Rb<sup>+</sup>...-O assez fortes, sont comprises entre 2,69 et 2,90 Å. En revanche, l'ion Rb+(2) hexacoordonné n'est pas hydraté: les distances Rb<sup>+</sup>...<sup>-</sup>O s'échelonnent entre 2,79 et 3,06 Å. Dans un grand nombre de structures ioniques l'ion Rb+ est coordonné à huit ou neuf atomes d'oxygène chargés négativement, avec des distances Rb<sup>+</sup>...-O comprises entre 2,76 et 3,10 Å (Golic & Speakman, 1965; Gurr, 1963).

5. Configuration de l'ion  $H_2Y^{2-}$  dans le sel bipotassique

La structure du sel birubidique Rb<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y.2H<sub>2</sub>O mérite d'être comparée à celle du sel bipotassique K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y.2H<sub>2</sub>O (Cotrait, 1965). Ce dernier cristallise dans le système monoclinique, groupe  $P2_1/n$ . Les paramètres de la maille sont les suivants:

$$a = 9,64 \pm 0,02 \text{ Å}$$
  
 $b = 18,72 \pm 0,03$   
 $c = 8,90 \pm 0,02$   
 $\beta = 93^{\circ}9 + 0^{\circ}4$ 

et il y a quatre molécules par maille.

La configuration de la molécule ionique  $H_2Y^{2-}$  est représentée sur la Fig.6. L'ion H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> possède un axe

110,2

Tableau 3. Distances et angles interatomiques dans l'ion H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>

Distance	lÅ	$\sigma(l)$ Å	Angle	α°	<i>σ</i> (α)°
C(1)—O(1)	1,248	0,021	O(1)-C(1)-O(2)	123,2	1,6
C(1) - O(2)	1,257	0,023	O(3) - C(4) - O(4)	124,4	1,6
C(4) - O(3)	1,212	0,021	O(5)-C(8)-O(6)	125,3	1,5
C(4) - O(4)	1,247	0,022	O(7)-C(10)-O(8)	127,3	1,4
C(8)—O(5)	1.252	0,020			
C(8) - O(6)	1,209	0,023	O(2)-C(1)-C(2)	117,4	1,5
C(10)-O(7)	1,232	0,019	O(3)-C(4)-C(3)	121,4	1,5
C(10)–O(8)	1,235	0,018	O(6)-C(8)-C(7)	117,3	1,4
			O(7)-C(10)-C(9)	118,4	1,3
C(1)-C(2)	1,519	0,024	O(1)-C(1)-C(2)	118,5	1,6
C(3) - C(4)	1,507	0,023	O(4) - C(4) - C(3)	113,4	1,5
C(7) - C(8)	1,532	0,022	O(5) - C(8) - C(7)	116,5	1,4
C(9)-C(10)	1,492	0,023	O(8)-C(10)-C(9)	113,5	1,3
C(5)-C(6)	1,537	0.019	C(2)-N(1)-C(3)	108,7	1,1
	-,		C(2) - N(1) - C(5)	111,0	1,1
N(1)-C(2)	1,487	0,020	C(3) - N(1) - C(5)	114,7	1,2
N(1) - C(3)	1,464	0,019	C(6) - N(2) - C(7)	114,1	1,2
N(1) - C(5)	1,491	0,018	C(6)-N(2)-C(9)	110,2	1,1
			C(7)-N(2)-C(9)	111,3	1,1
N(2)-C(6)	1,489	0.017	C(1) - C(2) - N(1)	109,3	1,3
N(2) - C(7)	1,490	0,019	C(4) - C(3) - N(1)	106,8	1,2
N(2) - C(9)	1,449	0,021	C(4) - C(6) - N(1)	111,3	1,1
	•		C(8) - C(7) - N(2)	110,3	1,2
			C(10)-C(9)-N(2)	110,2	1,2
			C(5) - C(6) - N(2)	110.2	1.2



C(5) - C(6) - N(2)

Fig. 6. Configuration de l'ion  $H_2Y^2$  dans le sel dipotassique.

de symétrie binaire, pratiquement parallèle à l'axe [001] (axe de croissance du cristal) passant par le milieu de la liaison C(5)-C(6). Il en résulte entre autres que les

quatre branches C-C< sont situés d'un même côté.

d'un plan perpendiculaire à l'axe 2 et contenant la liaison C(5)-C(6).

Le passage pour l'ion  $H_2Y^{2-}$ , d'une symétrie du type 2/m dans le sel birubidique à une symétrie du type 2 dans le sel bipotassique est a priori assez surprenante. Elle devrait toutefois pouvoir s'expliquer par le pouvoir polarisant plus élevé pour l'ion K<sup>+</sup> que pour l'ion Rb<sup>+</sup>. C'est ainsi que dans le sel bipotassique, l'un des ions K<sup>+</sup> hexacoordonné, est lié à trois oxygènes appartenant à un même ion  $H_2Y^{2-}$ , alors que chaque ion  $Rb^+$  est lié à des oxygènes appartenant à des molécules différentes.

Ici encore, la configuration générale de l'ion H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> est compatible avec une formule de type ion bipolaire. En effet:

1. Les angles C-N-C voisins de 110° correspondent certainement à des atomes d'azote protonés NH+.

2. Dans les branches N-C-C
$$\subset_{\Omega}^{O}$$
 approximative-

ment planes, les groupements COO- sont repliées de façon que l'un des atomes d'oxygène soit le plus près possible de l'atome d'hydrogène d'un groupement NH+.

Chaque groupement NH<sup>+</sup> est engagé dans des liaisons d'hydrogène intramoléculaires de type trifide, avec les groupements COO- voisins puisque:

1. L'atome N(1) est proche des atomes d'oxygène O(2), O(3) et O(6).

2. L'atome N(2) est proche des atomes d'oxygène O(7), O(2) et O(6).

Ainsi, dans les deux sels alcalins bihydratés de l'EDTA, l'ion  $H_2Y^{2-}$  est un ion bipolaire, où les atomes d'azote sont protonés. L'hydrogène du groupement NH<sup>+</sup> est engagé, dans les deux cas, dans des liaisons hydrogène de type trifide. Dans le cas du sel de Rubidium, l'une des liaisons est intermoléculaire, alors qu'elles sont toutes trois, intramoléculaires dans le sel de potassium. L'ion  $H_2Y^{2-}$  de symétrie 2/m dans le sel birubidique possède une symétrie 2 dans le sel bipotassique.

### References

BRUSENTSEV, F. A. (1963). Soviet Phys. Cryst. 8, 263.

- COTRAIT, M. (1969). C. R. Acad. Sci. Paris, 268C, 1848.
- GOLIC, L. & SPEAKMAN, J. C. (1965). J. Chem. Soc. p. 2551. GURR, G. E. (1963). Acta Cryst. 16, 690.
- MARSH, R. E. & DONOHUE, E. (1967). Advanc. Protein Chem. 22, 235.
- MILLS, O. S. & ROLLETT, J. S. (1961). Computing Methods in X-ray Crystal Analysis, p. 117. Oxford: ePrgamon Press.
- NOVAK, A., COTRAIT, M., JOUSSOT-DUBIEN, J. & LASCOMBE, J. (1965). Bull. Soc. chim. Fr. p. 1440.
- NOVAK, A., COTRAIT, M. & JOUSSOT-DUBIEN, J. (1965a). Bull. Soc. chim. Fr. p. 1808.
- NOVAK, A., COTRAIT, M. & JOUSSOT-DUBIEN, J. (1965b). Bull. Soc. chim. Fr. p. 2536.

STANFORD, R. H. (1967). Acta Cryst. 23, 825.

WALLWORK, S. C. (1962). Acta Cryst. 15, 758.

Acta Cryst. (1970). B26, 1161

## The Crystal and Molecular Structure of Molybdenum(V) Oxytribromide

# BY MICHAEL G. B. DREW AND I. B. TOMKINS

Department of Chemistry, The University, Whiteknights Park, Reading, Berkshire, England

## (Received 29 July 1969)

Crystals of molybdenum(V) oxytribromide are tetragonal, a = 11.360, c = 3.948 Å, with four formula units of MoOBr<sub>3</sub> per unit cell. There is considerable doubt as to the correct structure, but a disordered model has been refined in space group  $P4_2/mnm$ , using 149 non-zero reflexions, to an R value of 0.072. This structure consists of non-planar Mo<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> units joined by -Mo-O-Mo- bonds into infinite chains. The oxygen atoms are not equidistant from two molybdenum atoms, the Mo-O distances being 1.65 and 2.31 Å.

## Introduction

Oxytrichlorides and oxytribromides of the heavier metals in group VA, group VIA and group VIIA are well established (Canterford, Colton & Tomkins, 1968). These compounds can be divided into two general groupings: the first with MoOCl<sub>3</sub>, TcOCl<sub>3</sub> and ReOBr<sub>3</sub> have metal-oxygen stretching frequencies in the range 1000-1020 cm<sup>-1</sup> and it has been assumed that they contain a terminal M-O bond. A single-crystal X-ray structure analysis of MoOCl<sub>3</sub> by Drew & Tomkins (1970) has shown that the structure is a chlorinebridged polymer with terminal Mo-O bonds. The second group contains such compounds as WOCl<sub>3</sub>, WOBr<sub>3</sub>, MoOBr<sub>3</sub>, NbOCl<sub>3</sub> and TcOBr<sub>3</sub>. They have metal-oxygen stretching frequencies in the range 732