

built up of a three-dimensional network of formula  $[\text{Bi}_6\text{O}_7\text{FCl}_3]_n$  with tunnels running parallel to **b**. A projection of this network is given in Fig. 2.

The author is much obliged to Professor Bengt Aurivillius for his stimulation and helpful interest, and to Drs Sten Andersson and Karin Aurivillius for valuable discussions and comments. This investigation forms part of a research program, on salts of heavy metals, financially supported by the Swedish Natural Science Research Council.

#### References

AURIVILLIUS, B. (1964a). *Acta Chem. Scand.* **18**, 1823–1830.

AURIVILLIUS, B. (1964b). *Acta Chem. Scand.* **18**, 1937–1957.  
 BANNISTER, F. A. & HEY, M. H. (1935). *Miner. Mag.* **24**, 49.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1965). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.  
 LECIEJEWICZ, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1304.  
 PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.  
 SILLÉN, L. G. & EDSTRAND, M. (1942). *Z. Kristallogr. (A)* **104**, 178–196.  
 STÅLHANDSKE, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1586–1589.  
 WERNER, P.-E. (1970). *Ark. Kem.* **31**, 513–516.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 1092

## Structure Cristalline de la Méthyl(diméthylglyoximato)eau-Cobalt(III)

PAR DARIA GINDEROW

Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

(Reçu le 20 septembre 1974, accepté le 29 novembre 1974)

$\text{CH}_3 \cdot \text{Co}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystallizes in space group *Pnma*, with cell constants  $a=13.136$ ,  $b=9.112$ ,  $c=12.114$  Å,  $Z=4$ . The structure was solved by the heavy-atom method. Refinement was carried out by the full-matrix least-squares procedure, with 946 observed reflexions; the final *R* value is 10%. The molecule has a symmetry plane which passes through the cobalt atom and the ligands  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3$ .

#### Introduction

La méthyl(diméthylglyoximato)eau-cobalt(III) fait partie de la série des méthylcobaloximes synthétisées et étudiées par Benlian & Hernandorena (1971). Nous avons entrepris l'étude cristallographique du composé pour examiner s'il y a une influence *trans* sensible du ligand  $\text{H}_2\text{O}$  sur le ligand  $\text{CH}_3$ .

#### Partie expérimentale

Les cristaux sont des aiguilles rouge-brun qui cristallisent dans l'eau. Le groupe spatial et les dimensions de la maille ont été déterminés par enregistrement en chambre de Weissenberg. Les valeurs des paramètres de la maille et les intensités des réflexions ont été mesurées au laboratoire de recherche Philips à Eindhoven sur le diffractomètre à quatre cercles PW 1100. Les intensités ont été mesurées avec la radiation du molybdène pour les angles  $\theta$  inférieurs à  $25^\circ$ .

Sur 1356 réflexions indépendantes, 946 réflexions répondant au critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été utilisées pour la détermination et l'affinement de la structure. Les intensités diffractées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés. Les données cristallographiques sont

les suivantes:  $\text{C}_9\text{N}_4\text{O}_5\text{H}_{19}\text{Co}$ ,  $M=322,21$ ; orthorhombique *Pnma*,  $a=13,136$  (5);  $b=9,112$  (3);  $c=12,114$  (4) Å;  $V=1450,1$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ ;  $D_m=1,45$ ;  $D_c=1,48$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu=12,53$  cm<sup>-1</sup> pour  $\lambda$  (Mo  $K\alpha$ ).

#### Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par la technique de l'atome lourd. L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser l'atome de cobalt ainsi que l'atome de carbone de la liaison  $\text{Co}-\text{CH}_3$  et l'atome d'oxygène de la liaison  $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$ , ceux-ci sont en position spéciale sur les plans de symétrie de la maille. Les positions des autres atomes ont été déterminées par des synthèses de Fourier successives.

L'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients de température a été réalisé par la méthode des moindres carrés (matrice complète). Pour tous les atomes avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, le facteur *R* est égal à 0,12 ( $R = \sum | \Delta F | / \sum | F_o |$ ).

L'affinement de la structure a été poursuivi avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope sans les atomes d'hydrogène, car ceux-ci ne sont pas repérables avec précision sur la série de densité électronique diffrérence. En fin d'affinement, nous avons utilisé un schéma de pondération de la forme:  $w = 5 - 0,125 | F_o | +$

Tableau 1. Coordonnées et paramètres d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) des atomes avec leurs déviations standards

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Co	1295 (1)	2500 (0)	939 (1)	33 (1)	73 (2)	32 (1)	0	-4 (1)	0
O(3)	9731 (6)	2500 (0)	997 (6)	42 (4)	90 (11)	55 (6)	0	-5 (4)	0
C(3)	2800 (8)	2500 (0)	942 (11)	38 (7)	152 (21)	64 (10)	0	1 (7)	0
N(1)	1301 (4)	1141 (6)	9763 (6)	37 (4)	79 (8)	58 (5)	3 (5)	-3 (4)	-4 (5)
N(2)	1291 (4)	1147 (7)	2115 (5)	40 (4)	116 (9)	45 (4)	-3 (5)	-6 (4)	17 (6)
O(1)	1318 (4)	9691 (6)	9935 (5)	55 (4)	78 (7)	82 (5)	3 (4)	-11 (4)	-11 (5)
O(2)	1297 (4)	9674 (6)	1985 (5)	61 (4)	97 (7)	90 (6)	3 (5)	-6 (4)	37 (6)
C(1)	1274 (6)	1672 (9)	8789 (7)	39 (5)	114 (12)	50 (6)	-1 (6)	7 (4)	-15 (6)
C(2)	1247 (6)	1694 (11)	3120 (8)	41 (5)	187 (15)	65 (7)	7 (7)	-4 (5)	24 (8)
C(4)	1241 (7)	780 (13)	7760 (8)	70 (6)	193 (15)	55 (7)	-4 (9)	1 (7)	-33 (9)
C(5)	1184 (8)	792 (17)	4157 (8)	78 (8)	312 (26)	45 (7)	6 (11)	-1 (6)	51 (11)

0,0094 $|F_o|^2$ . Dans ces conditions, la valeur finale du facteur *R* est de 0,10 (0,11 pour les 1356 réflexions indépendantes) et le facteur *R* pondéré, de la forme  $R_w = (\sum w|\Delta F|^2 / \sum wF_o^2)^{1/2}$  est de 0,13. Les facteurs de diffusion atomique ont été pris dans les tableaux publiés par Doyle & Turner (1968). Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques sont rassemblés dans le Tableau 1.\*

Le facteur *R* de 10% sur 946 réflexions est une valeur relativement élevée dont la cause est liée au grand nombre de réflexions d'intensité faible (821 réflexions avec  $F_o \leq 49,8$ ;  $F_o$  max étant égal à 498,4). En effet, comme le montrent les Tableaux 1, 4 et la Fig. 2, nous sommes en présence d'un complexe réticulaire; la majorité des atomes ont leurs coordonnées en *x* sensiblement égales au  $\frac{1}{8}$  du paramètre *a*, ce qui provoque des pseudo-extinctions auxquelles il faut ajouter celles dues aux atomes Co, O(3) et C(3) dont les coordonnées en *z* sont toutes égales au  $\frac{1}{11}$  du paramètre *c* (Tableau 2).

Tableau 2. Pseudo-extinctions du complexe réticulaire

$h+l=2n$ $k=2n$	$x = \frac{1}{8}$ , $F_o$ est faible si $z = \frac{1}{11}$ ,	$h=2, 6, 10$ $l=8$
$h+l=2n$ $k=2n+1$	$x = \frac{1}{8}$ $z = \frac{1}{11}$	$h=4, 8, 12$ $l=8$
$h+l=2n+1$ $k=2n$	$x = \frac{1}{8}$ $z = \frac{1}{11}$	$h=4, 8, 12$ $l=5, 11$
$h+l=2n+1$ $k=2n+1$	$x = \frac{1}{8}$ $z = \frac{1}{11}$	$h=2, 6, 10$ $l=5, 11$

### Description et discussion de la structure

La Fig. 1 représente une vue en perspective de la molécule. Celle-ci possède un plan de symétrie passant par O(3)-Co-C(3) et bissecteur des angles N(1)-Co-N(1'); N(2)-Co-N(2').

Le Tableau 3 donne les valeurs des distances et des angles.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30802: 11 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.

Les distances entre les différents atomes des ligands équatoriaux sont en accord avec les résultats publiés par Lenhart (1967) et Chiaroni & Pascard-Billy (1973).

Tableau 3. Valeurs des distances interatomiques et des angles avec leurs déviations standards

Co—O(3)	2,055 (8) Å	N(2)—Co—C(3)	90,1 (3)°
Co—C(3)	1,978 (11)	N(1)—Co—N(2)	98,2 (3)
Co—N(1)	1,888 (6)	N(1)—Co—N(1')	82,0 (3)
Co—N(2)	1,884 (7)	N(2)—Co—N(2')	81,7 (3)
N(1)—O(1)	1,339 (8)	C(3)—Co—O(3)	178,0 (3)
N(2)—O(2)	1,351 (9)	Co—N(1)—C(1)	116,7 (5)
N(1)—C(1)	1,275 (11)	Co—N(1)—O(1)	122,0 (5)
N(2)—C(2)	1,316 (11)	O(1)—N(1)—C(1)	121,3 (6)
C(1)—C(4)	1,489 (13)	Co—N(2)—C(2)	116,9 (5)
C(2)—C(5)	1,503 (15)	Co—N(2)—O(2)	124,2 (5)
C(1)—C(1')	1,509 (12)	O(2)—N(2)—C(2)	119,0 (7)
C(2)—C(2')	1,468 (15)	N(1)—C(1)—C(4)	124,6 (7)
O(1)···O(2)	2,484 (9)	N(1)—C(1)—C(1')	112,3 (7)
		C(4)—C(1)—C(1')	123,1 (7)
N(1)—Co—O(3)	91,7 (3)°	N(2)—C(2)—C(5)	124,6 (8)
N(2)—Co—O(3)	88,4 (3)	N(2)—C(2)—C(2')	112,3 (8)
N(1)—Co—C(3)	89,8 (3)	C(5)—C(2)—C(2')	123,2 (9)

Tableau 4. Plan moyen

L'équation du plan moyen calculée avec les atomes Co, N(1), N(2), C(1), C(2) est égale à:  $x - 0,0015z - 1,6715p = 0$ . Le système d'axe est orthonormé avec *x* parallèle à *a* et *z* parallèle à *c*.

Distances au plan moyen

Co	0,028 (1) Å	O(1)	0,042 (5) Å
N(1)	0,020 (6)	O(2)	0,028 (6)
N(2)	0,020 (6)	C(4)	-0,055 (9)
C(1)	-0,014 (8)	C(5)	-0,124 (11)
C(2)	-0,039 (8)	O(3)	-2,027 (7)
		C(3)	2,006 (11)

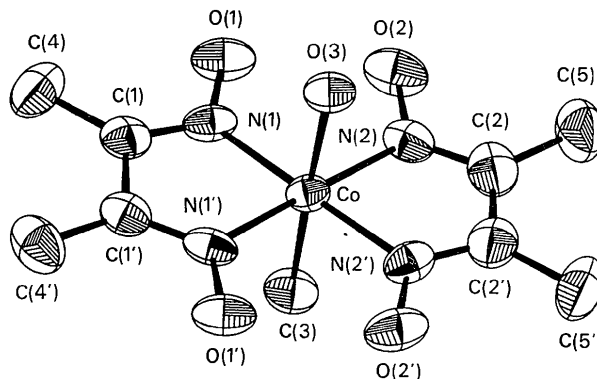


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule.

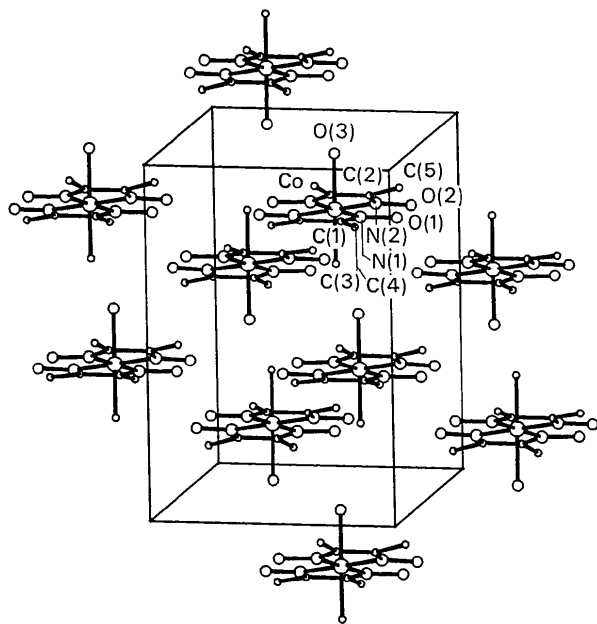


Fig. 2. Maille cristalline de la méthyl(diméthylglyoximate)eau-cobalt(III); projection vue suivant *c*, *b* étant l'axe horizontal et *a* l'axe vertical.

La liaison Co-C de 1,978 (11) Å est légèrement plus courte que 2,04 Å, valeur trouvée par Lenhert (1967). La distance de la liaison Co-H<sub>2</sub>O de 2,055 (8) Å correspond à l'ordre de grandeur donné par Sutton (1965), 2,06 à 2,11 Å pour cette liaison.

Le Tableau 4 donne le calcul du plan moyen des ligands équatoriaux. L'ensemble des atomes de ces ligands sont orientés parallèlement au plan (100) de la maille.

Tableau 5. Distances intermoléculaires entre des atomes de la molécule (*x, y, z*) et ceux correspondant aux transformations de coordonnées indiquées

La dernière colonne donne la somme des rayons de van der Waals correspondants.

	<i>d</i> (Å)	<i>R</i> <sub>1</sub> + <i>R</i> <sub>2</sub>
O(3)···O(1 <sup>i</sup> )	2,675 (7)	2,8
O(1)···C(5 <sup>ii</sup> )	3,443 (12)	3,4
O(2)···C(4 <sup>i</sup> )	3,374 (11)	3,4
O(2)···C(4 <sup>ii</sup> )	3,393 (11)	3,4
C(3)···C(4 <sup>i</sup> )	3,919 (13)	4,0
C(3)···C(5 <sup>ii</sup> )	3,932 (16)	4,0
C(5)···C(5 <sup>i</sup> )	3,991 (16)	4,0

Transformations de coordonnées:

i	- <i>x</i>	- <i>y</i>	- <i>z</i>
ii	$\frac{1}{2}$ - <i>x</i>	- <i>y</i>	$\frac{1}{2}$ + <i>z</i>

### Cohésion cristalline

La cohésion cristalline est essentiellement assurée par des forces de van der Waals (Tableau 5). La Fig. 2 représente la projection des molécules dans le cristal suivant l'axe *c*.

### Conclusion

Le résultat obtenu par diffraction des rayons X, concorde avec la théorie de l'influence *trans* de ligands (Hartley, 1973; Appleton, Clark & Manzer, 1973). Cette théorie stipule que si une liaison métal-*A* (Co-CH<sub>3</sub>) en position *trans* par rapport à un ligand *L* (H<sub>2</sub>O) a une liaison inhabituellement courte comparée à la somme des rayons covalents ou par rapport à des longueurs de liaisons 'normales' trouvées dans d'autres structures cristallines, c'est que l'influence *trans* due au ligand *L* (H<sub>2</sub>O) est faible.

Les principaux programmes utilisés pour les calculs ont été les suivants:

- pour l'affinement: une modification de *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962);
- pour les calculs de distances et du plan moyen, la série des programmes NRC (Ahmed, Hall, Pippy & Huber, 1966);
- pour les dessins, *ORTEP* (Johnson, 1965).

L'auteur remercie M. D. Benlian et Mlle G. Hernandezorena qui lui ont proposé cette étude et fourni les cristaux, M A. Rimsky pour tout l'intérêt qu'il a porté à ce travail ainsi que M E. Keulen auquel il est redevable des mesures sur le diffractomètre PW 1100.

### Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed., Appendix, p. 52.
- APPLETON, T. G., CLARK, H. C. & MANZER, L. E. (1973). *Coord. Chem. Rev.* **10**, 335-422.
- BENLIAN, D. & HERNANDORENA, G. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272**, 2001-2003.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CHIARONI, A. & PASCARD-BILLY, C. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, 781-787.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 390-397.
- HARTLEY, F. R. (1973). *Chem. Soc. Rev.* **2**, 163-179.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-3794.
- LENHERT, P. G. (1967). *Chem. Commun.* pp. 980-982.
- SUTTON, L. E. (1965). *Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Supplement. London: The Chemical Society.