

Structure Cristalline du Tétrakisoxalatohafniate de Potassium Pentahydraté [K₄Hf(C₂O₄)₄·5H₂O]

PAR D. TRANQUI

CNRS, Laboratoire de Cristallographie, BP 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

ET P. BOYER, J. LAUGIER ET P. VULLIET

Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires, 85 X, 38041 Grenoble Cédex, France et
Université Scientifique et Médicale, Grenoble, France

(Reçu le 17 février 1977, accepté le 30 mars 1977)

The crystal structure of tetrapotassium tetrakisoxalatohafniate(IV) pentahydrate, K₄Hf(C₂O₄)₄·5H₂O, has been determined by three-dimensional X-ray analysis. The compound is monoclinic, space group *P*2₁/*c* with *a* = 10.640, *b* = 12.350, *c* = 15.940 Å, β = 94.27° and *Z* = 4. From 4846 independent reflexions, the structure was solved by the heavy-atom method and refined to a conventional residual of 2.4% by means of least-squares methods. O atoms of the HfO₈ group are located at the vertices of a distorted dodecahedron. However, the departure of the inner coordination group from the $\bar{4}2m$ ideal symmetry is significantly smaller than that observed in Na₄Zr(C₂O₄)₄·3H₂O. The eight complexed O atoms can be unambiguously divided in two classes, with respective averaged bond lengths Hf–O_{*a*} = 2.209 and Hf–O_{*b*} = 2.171 Å. The four oxalato rings are flat and virtually isodimensional. The K coordination involves O atoms of oxalato ligands and water molecules. From the determination of the cation environment, it can be seen that the crystalline arrangement is primarily determined by direct interactions of K⁺ ions with oxalato O atoms.

Introduction

Dans le cadre d'une étude des propriétés stéréochimiques et électroniques des chélates octocoordinés de l'hafnium à l'état solide, nous avons effectué récemment des expériences de corrélation angulaire γ - γ perturbée (Steffen & Frauenfelder, 1968; Shirley & Haas, 1972) sur les sels hydratés du type M₄Hf(C₂O₄)₄·*n*H₂O, où *M* = Na, K, Rb, Cs, NH₄. Ces expériences permettent de déterminer les paramètres de l'interaction quadrupolaire électrique entre le noyau métallique et son environnement. Elles montrent que le tenseur gradient de champ électrique au niveau de l'hafnium varie de façon considérable dans la série des composés considérée (Boyer & Vulliet, 1976). Ces variations, qui reflètent les modifications survenant dans la distribution spatiale des charges au sein de l'anion Hf(C₂O₄)₄⁴⁻, ne semblent pas directement liées, au moins de façon simple, à un changement des propriétés physico-chimiques du cation. On est donc amené à rechercher leur origine dans les distorsions qui affectent la géométrie du complexe Hf(C₂O₄)₄⁴⁻, et plus particulièrement celle du polyèdre de coordination, constitué ici par huit atomes d'oxygène. Ces distorsions affectent nécessairement le caractère des huit orbitales hybridées *sp**d* mises en jeu par l'hafnium dans la formation des liaisons à l'intérieur du groupement HfO₈, et c'est à ce niveau qu'il faut rechercher l'origine des effets observés sur le tenseur gradient de champ électrique. Pour des systèmes aussi complexes, il est malheureusement hors

de question de pouvoir calculer précisément les composantes de ce tenseur en utilisant la densité électronique déduite d'un éventuel calcul d'orbitales moléculaires. Aussi, la seule méthode permettant, à partir des paramètres de l'interaction quadrupolaire, d'obtenir des informations sur la corrélation existant entre les propriétés électroniques et stéréochimiques de ces chélates, reste l'utilisation de modèles simples, tels que le modèle de charges ponctuelles proposé par Parish (1972). Sa mise en oeuvre nécessite une connaissance précise et détaillée de la structure cristalline des systèmes étudiés. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'entreprendre l'étude du tétrakisoxalatohafniate de potassium pentahydraté [K₄Hf(C₂O₄)₄·5H₂O], que nous présentons ici. Tout au long de l'exposé, nous établirons un parallèle entre ce composé et le tétrakisoxalatozirconate de sodium trihydraté [Na₄Zr(C₂O₄)₄·3H₂O], dont la structure a été déterminée par Glen, Silverton & Hoard (1963).

Préparation de l'échantillon

La synthèse du composé K₄Hf(C₂O₄)₄·5H₂O a été réalisée selon une méthode déjà décrite (Johnson & Larsen, 1966): on ajoute lentement, et en agitant vigoureusement, une solution d'oxychlorure d'hafnium octohydraté (HfOCl₂·8H₂O) à une solution contenant de l'oxalate de potassium et de l'acide oxalique en excès de 10% par rapport à la stoechiométrie. Le mélange est

porté à l'ébullition. On laisse ensuite refroidir jusqu'à 70°C et on ajoute alors, tout en agitant, une quantité suffisante d'éthanol. Le composé précipite immédiatement sous la forme d'une poudre blanche qui est filtrée puis lavée avec de l'éthanol.

Des monocristaux sont ensuite facilement obtenus par évaporation à température ambiante d'une solution aqueuse saturée du composé.

Enfin, une sphère monocristalline de 0,015 cm de rayon a pu être usinée par rodage dans un tambour abrasif, en vue des mesures diffractométriques.

Etude aux rayons X

(a) Partie expérimentale

Les données cristallographiques du cristal de $K_4Hf(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ (Tableau 1) ont été déduites d'abord par la méthode photographique. Les dimensions de la maille ont été ensuite précisées lors de l'orientation du cristal sur le diffractomètre à quatre cercles. Nous avons enregistré 4866 réflexions indépendantes à partir de l'échantillon sphérique de rayon $R = 0,015$ cm. Ces intensités ont ensuite été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. En raison de la valeur du coefficient μR aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Enfin, les réflexions dont le facteur de structure est inférieur à $3\sigma(F)$ ont été systématiquement éliminées. Nous avons consigné dans le Tableau 2 tous les détails concernant la stratégie de mesure.

(b) Détermination de la structure

La structure de $K_4Hf(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$ a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. En effet, l'examen de la carte de Patterson tridimensionnelle nous a permis d'identifier sans ambiguïté le pic Hf-Hf et d'en déduire les coordonnées de l'atome d'hafnium et celles des

atomes de potassium à partir des pics de type Hf-K. Les coordonnées des atomes d'hafnium et de potassium ainsi que leurs coefficients thermiques (d'abord isotropes puis anisotropes) ont ensuite été précisés par la méthode des moindres carrés. Le facteur de véracité était alors de 16%. A ce stade, une synthèse de Fourier a été effectuée avec les signes des facteurs de structure des atomes lourds. L'étude de la carte de densité-différence nous a permis de positionner les huit atomes d'oxygène entourant l'atome d'hafnium et quelques atomes de carbone benzénique. Plusieurs cartes de Fourier-différence, suivies d'affinement, ont été nécessaires pour déterminer complètement la structure avec un facteur $R_w = 2,4\%$ $\{R_w = [\sum w(F_o - KF_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}\}$. Les coordonnées atomiques (sauf celles des atomes d'hydrogène qui ne sont pas déterminées dans le présent travail) sont consignées dans le Tableau 3.*

* 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 32640: 19 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.

Tableau 3. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$)

Les déviations quadratiques sont données entre parenthèses.

	x	y	z
Hf	76273 (2)	34876 (2)	17271 (2)
K(1)	12726 (14)	34486 (20)	24741 (10)
K(2)	1702 (17)	22821 (16)	51150 (11)
K(3)	50892 (16)	6103 (16)	30899 (11)
K(4)	39160 (17)	32650 (19)	40996 (12)
O(1A)	63788 (45)	38921 (46)	27242 (33)
O(2A)	87488 (38)	35036 (56)	29234 (26)
O(3A)	88647 (53)	39037 (52)	42764 (34)
O(4A)	62873 (60)	43314 (59)	40704 (35)
O(1A)	68637 (74)	40347 (64)	34949 (52)
C(2A)	82980 (73)	37886 (64)	36056 (49)
O(1B)	56678 (37)	36980 (44)	11623 (30)
O(2B)	76234 (42)	31897 (45)	3836 (30)
O(3B)	65421 (56)	31489 (55)	-8427 (32)
O(4B)	44291 (46)	37740 (50)	-339 (35)
C(1B)	54439 (64)	36146 (73)	3653 (47)
C(2B)	65975 (66)	32883 (78)	-1118 (46)
O(1C)	93910 (39)	42186 (41)	13714 (31)
O(2C)	74013 (41)	52285 (40)	16299 (35)
O(3C)	82155 (48)	68276 (44)	13010 (35)
O(4C)	3915 (41)	56884 (49)	9761 (35)
C(1C)	94762 (62)	52157 (62)	12290 (47)
C(2C)	82844 (71)	58467 (62)	14013 (49)
O(1D)	90743 (41)	22115 (41)	16452 (30)
O(2D)	67786 (39)	19200 (40)	19308 (31)
O(3D)	70332 (49)	1329 (48)	20501 (35)
O(4D)	95776 (47)	4939 (45)	18800 (35)
C(1D)	88430 (55)	12425 (55)	18171 (41)
C(2D)	74065 (68)	10400 (62)	19579 (44)
O(21W)	17197 (56)	42795 (56)	46924 (40)
O(22W)	18617 (42)	15217 (69)	14905 (32)
O(23W)	22442 (59)	40628 (58)	8490 (43)
O(24W)	39409 (53)	25709 (57)	24569 (35)
O(25W)	45955 (62)	13587 (76)	7610 (38)

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule chimique $K_4Hf(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$

Groupe spatial $P2_1/c$

Dimensions de la maille:

$a = 10,640 \pm 0,005$ Å

$b = 12,350 \pm 0,006$

$c = 15,940 \pm 0,006$

$\beta = 94,27 \pm 0,01^\circ$

$Z = 4$

Forme du cristal: sphère de 0,015 cm de rayon

Tableau 2. Stratégie de mesure

Mesure par balayage: ω

Vitesse de balayage: $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$

Largeur de balayage: $\Delta\omega = A + B \text{ tg } \theta$, avec $A = 1,4$ et $B = 0,1$

Domaine angulaire exploré: $3^\circ < \theta < 30^\circ$

Longueur d'onde utilisée: $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7106$ Å

Monochromateur à cristal de graphite

Résultats et discussion

On constate tout d'abord que le groupe spatial ($P2_1/c$) est différent de celui du composé $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qui présente une maille orthorhombique (groupe $B22_12$) (Glen, Silverton & Hoard, 1963). L'atome d'hafnium se trouve en position générale alors que dans le sel de zirconium, ce dernier est situé sur un axe binaire. La Fig. 1 représente l'arrangement des quatre ions $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ dans la maille élémentaire. Par souci de clarté, nous avons volontairement omis, sur cette figure, les ions K^+ ainsi que les molécules d'eau, qui assurent la neutralité électrique et la cohésion du réseau. La Fig. 2 est une représentation plane de l'ion $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ et rend compte des distances interatomiques et des angles des liaisons. Les quatre ligandes $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (notés également ox dans le texte) qui entourent l'hafnium seront désignés par *A*, *B*, *C* et *D*. De même un atome de carbone ou d'oxygène sera repéré comme l'indique la Fig. 2, par son symbole chimique affecté d'un indice numérique suivi de la lettre désignant le ligande auquel il appartient.

(1) Coordination de l'hafnium

Comme pour la plupart des chélates bidentés construits sur le groupement HfO_8 ou ZrO_8 tels que $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{ox})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Glen *et al.*, 1963), $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_4$ (Mark, 1970), $\text{Hf}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4 \cdot \text{DMF}$ (dit encore $\text{HfT}_4\text{-DMF}$) (Tranqui, Tissier, Laugier & Boyer, 1977), le polyèdre de coordination de l'hafnium est un dodécaèdre déformé. Rappelons ici que le dodécaèdre régulier de symétrie $42m$ peut être considéré comme étant formé par deux trapèzes égaux perpendiculaires et

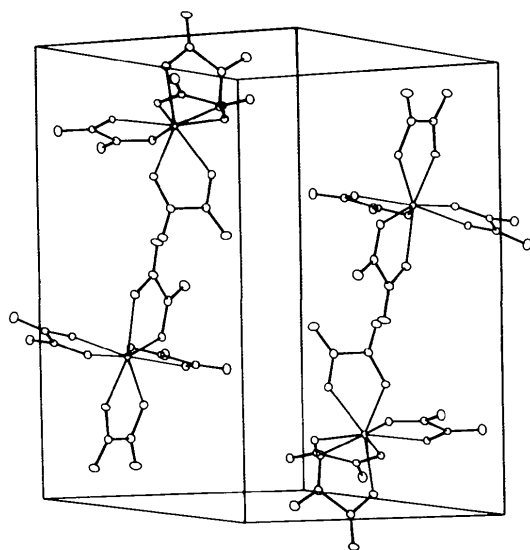


Fig. 1. Arrangement des quatre anions $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ dans la maille élémentaire monoclinique.

inversés, et possède quatre types d'arêtes dénotées conventionnellement *a*, *b*, *m*, *g* (Hoard & Silverton, 1963). Le Tableau 4 donne les longueurs des différentes arêtes du dodécaèdre qui constitue l'ossature de l'ion $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$. Les ligandes sont disposés suivant les quatre arêtes du type *m*, ce qui correspond dans la notation de Hoard & Silverton (1963) à l'isomère géométrique $I_d\text{-}mmmm$.

Les équations des plans moyens des deux trapèzes définis respectivement par les groupes d'atomes $[\text{O}(1A), \text{O}(2A), \text{O}(1B), \text{O}(2B)]$ et $[\text{O}(1C), \text{O}(2C), \text{O}(1D), \text{O}(2D)]$, sont mentionnées sur le Tableau 5. Ces plans moyens forment entre eux un angle de $89,93^\circ$ et peuvent par conséquent être considérés comme orthogonaux. En se référant aux données du même tableau, on constate que les distances des atomes d'hafnium et

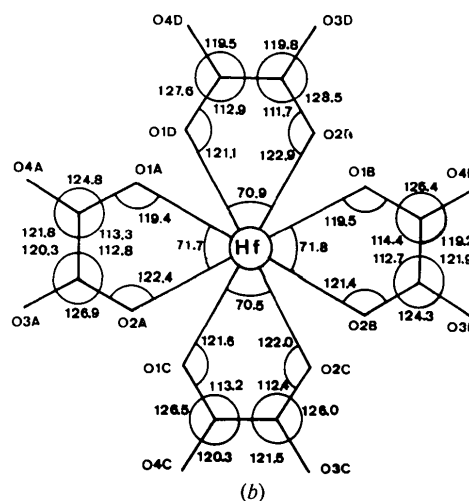
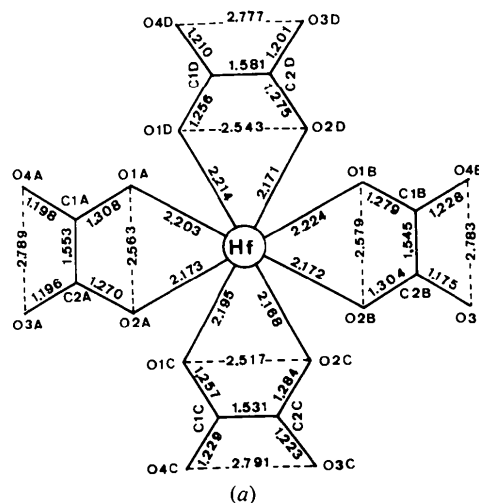


Fig. 2. Représentation plane de l'anion $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$. Sont portées (a) les longueurs des liaisons (Å) et (b) les valeurs des angles entre les liaisons.

Tableau 4. Distances oxygène-oxygène à l'intérieur du polyèdre de coordination (Å)

	Type a	Type m	Type b	Type g
O(1A)—O(1B)	2,559 (10)			
O(1C)—O(1D)	2,544 (10)			
O(2A)—O(1A)		2,563 (9)		
O(2B)—O(1B)		2,579 (9)		
O(2C)—O(1C)		2,517 (9)		
O(2D)—O(1D)		2,543 (9)		
O(2A)—O(2C)			3,226 (10)	
O(2A)—O(2D)			3,198 (10)	
O(2B)—O(2C)			3,227 (11)	
O(2B)—O(2D)			3,111 (10)	
O(2A)—O(1C)				2,760 (10)
O(2A)—O(1D)				2,631 (10)
O(2B)—O(1C)				2,681 (9)
O(2B)—O(1D)				2,725 (9)
O(2C)—O(1A)				2,689 (11)
O(2C)—O(1B)				2,707 (9)
O(2D)—O(1A)				2,791 (10)
O(2D)—O(1B)				2,739 (10)
Moyennes	2,551 (14)	2,550 (18)	3,190 (20)	2,715 (25)

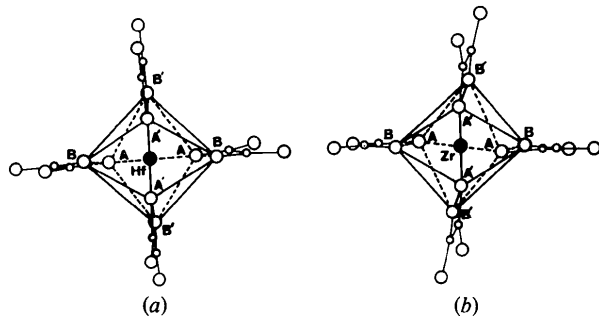
d'oxygène au plan moyen correspondant restent très faibles ($<0,06$ Å). Au niveau du dodécaèdre, ces observations signifient que les distorsions sont beaucoup moins accentuées que dans le cas du composé $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{ox})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pour lequel l'angle des plans trapézoïdaux moyens est de $88,7^\circ$ et les distances des atomes d'oxygène et d'hafnium à ces plans est de l'ordre de $0,12$ Å. Ajoutons que la déformation en torsion des plans trapézoïdaux, mise en évidence dans cette structure, n'est pas observée ici. Les considérations qui précèdent sont illustrées par la Fig. 3 qui permet de comparer les ions $\text{Hf}(\text{ox})_4^{4-}$ et $\text{Zr}(\text{ox})_4^{4-}$ vus en projection suivant leur pseudo-axe 4.

Les valeurs de certains paramètres qui entrent dans la détermination de la géométrie du groupement HfO_8 peuvent être utilement comparées à celles que l'on peut calculer à l'aide de divers modèles théoriques. Les modèles les plus simples comme le 'hard-sphere model' (noté HSM) (Hoard & Silverton, 1963) et le 'most favourable polyhedra model' (noté MFP) (Kepert,

1965), sont basés sur un calcul de minimisation de l'énergie de répulsion des ligandes dans un système octocoordiné du type MX_8 . On considère alors un dodécaèdre régulier inscrit sur une sphère centrée sur l'atome métallique M , et on distingue deux classes de ligandes X_A et X_B , les arêtes X_A-X_A de type a étant perpendiculaires entre elles et à l'axe 4. La géométrie du polyèdre est entièrement caractérisée par les angles θ_A et θ_B entre l'axe 4 et les directions $M-X_A$ et $M-X_B$

Tableau 5. Plans moyens des trapèzes constituant l'ossature du polyèdre de coordination

Plan	O(1A)—O(2A)—O(1B)—O(2B)	O(1C)—O(2C)—O(1D)—O(2D)	
Equation	$2,15X + 11,97Y - 2,44Z = 5,37$	$2,13X + 1,19Y + 15,26Z = 4,65$	
Ecarts (Å)			
Hf	0,030	Hf	0,023
O(1A)	0,002	O(1C)	-0,056
O(2A)	-0,001	O(2C)	0,034
O(1B)	-0,002	O(1D)	0,055
O(2B)	0,001	O(2D)	-0,033

Fig. 3. Comparaison des anions (a) $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ et (b) $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ vus en projection suivant leur pseudo-axe 4.Tableau 6. Paramètres du dodécaèdre calculés dans les modèles HSM et MFP et observés dans les deux complexes $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{ox})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_4\text{Hf}(\text{ox})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

	HSM	MFP ($n=6$)	$\text{Na}_4\text{Zr}-$ $(\text{ox})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4\text{Hf}-$ $(\text{ox})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
θ_A ($^\circ$)	36,9	37,3	35,2	35,3
θ_B ($^\circ$)	69,5	71,4	73,5	73,0
a/r	1,20	1,21	1,17	1,16
m/r	1,20	1,16	1,17	1,16
g/r	1,20	1,22	1,24	1,24
b/r	1,50	1,48	1,45	1,46

respectivement (Kepert, 1965). On trouvera dans le Tableau 6 les valeurs de ces angles et des longueurs d'arêtes (normalisées à la distance métal–ligande) prévues par les deux modèles, ainsi que les valeurs moyennes de ces mêmes paramètres mesurés dans les deux composés $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{ox})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_4\text{Hf}(\text{ox})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dans l'ensemble, l'accord entre les paramètres mesurés et calculés apparaît relativement bon. On notera la remarquable similitude des configurations moyennes des polyèdres de coordination de ces deux chélates.

Il faut également signaler les résultats obtenus par Duffey (1950) sur les systèmes MX_8 dodécaédriques. Les orbitales du métal mises en jeu dans les liaisons $M-X$ de type σ étant hybridées globalement selon la configuration sp^3d^4 , un calcul de l'énergie de liaison maximale conduit, en particulier, à des valeurs optimales des angles $\theta_A = 34,33$ et $\theta_B = 72,47^\circ$, qui sont très voisines des valeurs mesurées dans les deux composés considérés ici.

Ces observations générales ne peuvent cependant pas faire oublier les écarts significatifs que présentent les polyèdres réels par rapport aux configurations idéales prévues par les modèles simples. Une amélioration de ces derniers passe par l'abandon d'un certain nombre d'hypothèses restrictives, en particulier de celle qui suppose l'égalité des distances métal–ligandes à l'intérieur d'un même complexe. Le Tableau 7 permet de vérifier que, dans le cas présent, les distances Hf–O se divisent nettement en deux classes. Les atomes d'oxygène de type *A* sont caractérisés par une distance moyenne Hf–O_A = 2,209 Å, ceux de type *B* par une distance moyenne Hf–O_B = 2,171 Å. L'erreur sur ces données étant estimée à $\pm 0,009$ Å, le rapport moyen Hf–O_A/Hf–O_B est donc significativement supérieur à l'unité. Les valeurs de ce rapport pour les différents chélates bidentés dodécaédriques du hafnium et du zirconium étudiés jusqu'à ce jour sont

Tableau 7. Distances hafnium–oxygène

Type <i>M–B</i>	<i>D</i> (Å)	Type <i>M–A</i>	<i>D</i> (Å)
Hf–O(2 <i>A</i>)	2,173 (4)	Hf–O(1 <i>A</i>)	2,203 (5)
Hf–O(2 <i>B</i>)	2,172 (5)	Hf–O(1 <i>B</i>)	2,224 (4)
Hf–O(2 <i>C</i>)	2,168 (5)	Hf–O(1 <i>C</i>)	2,195 (5)
Hf–O(2 <i>D</i>)	2,171 (5)	Hf–O(1 <i>D</i>)	2,214 (5)
Moyenne	2,171 (9)	Moyenne	2,209 (9)

consignées dans le Tableau 8. Ces résultats d'expérience semblent traduire une corrélation entre la stéréochimie du groupement MO_8 et la nature des liaisons $M-O$.

Ainsi, à partir du système d'orbitales construit par Duffey (1950), une augmentation du rapport des distances $M-O_A/M-O_B$ peut s'expliquer simplement par une contribution accrue des électrons π aux liaisons du type $M-O_B$, dont la longueur aurait de ce fait tendance à diminuer. Toutefois, cette interprétation doit être considérée avec prudence. En effet, elle repose sur un schéma d'hybridation des orbitales du métal établi pour la géométrie idéale d'un dodécaèdre non distordu. De plus, ce schéma ne prend pas en compte l'existence possible d'un mélange de configurations, ce qui revient à considérer que seule l'orbitale d_{xy} participe à la formation de liaisons π à l'intérieur du système MX_8 . Une description plus complète montre qu'en réalité, les contributions des électrons π aux liaisons $M-X_A$ et $M-X_B$ peuvent être d'importance comparable. Cette importante question est discutée en détail par Bonds, Archer & Hamilton (1971) à propos de la structure du composé $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NOBr})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Enfin, les liaisons métal–oxygène sont certainement influencées non seulement par la nature du ligande, mais aussi par les forces exercées par le réseau cristallin sur l'ensemble de la molécule.

En dehors du caractère des liaisons métal–oxygène, d'autres facteurs, tels que la rigidité et l'encombrement stérique du ligande, jouent un rôle important dans la détermination du polyèdre de coordination. Pour les systèmes octocoordinés à ligandes bidentés, Blight & Kepert (1972) ont introduit, dans le modèle de répulsion électrostatique établi pour les systèmes MX_8 , un paramètre supplémentaire *b* appelé 'bite', qui tient compte de la contrainte imposée par la rigidité des ligandes. Dans le cas des composés bâtis autour du groupement HfO_8 , ce 'bite' est défini par le rapport entre les distances O–O et Hf–O. Pour des valeurs de *b* comprises entre 1,10 et 1,15 le modèle prévoit le passage du dodécaèdre régulier ($42m$) à l'antiprisme à base carrée distordu, par déformation continue du polyèdre de coordination. Lorsque *b* devient de l'ordre de 1,20, la situation est sensiblement plus confuse. En effet, les énergies correspondant à l'antiprisme régulier (422), à l'antiprisme déformé et au dodécaèdre déformé sont alors extrêmement voisines. Le modèle accorde

Tableau 8. Distances métal–oxygène dans différents chélates octocoordinés bâtis à partir du groupement MO_8 ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) (Å)

Composé	$M-O_A$	$M-O_B$	$\frac{M-O_A}{M-O_B}$	
$\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_4$	2,168	2,211	0,980	Mark (1970)
$\text{HfT}_4\text{-DMF}$	2,192	2,177	1,007	Tranqui <i>et al.</i> (1977)
$\text{K}_4\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,209	2,171	1,018	Présent travail
$\text{Na}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,230	2,168	1,028	Glen <i>et al.</i> (1963)

toutefois une préférence à la configuration antiprismatique qui apparaît légèrement plus stable. Dans l'anion complexe $\text{Hf}(\text{ox})_4^{4-}$, le 'bite' est pratiquement le même pour les quatre ligandes *A*, *B*, *C* et *D*, sa valeur moyenne se situant à 1,16. Dans le composé $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{ox})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $b = 1,17$. Comme dans le cas du complexe $\text{HfT}_4\text{-DMF}$ où $b = 1,14$ (Tranqui *et al.*, 1977), la configuration docaédrique déformée de ces deux composés témoigne de l'insuffisance de ce genre de modèle à prévoir la nature du polyèdre de coordination dans ces chélates.

(2) Ligandes

Dans le Tableau 9 sont consignées les équations des plans moyens des quatre ligandes ainsi que les distances des atomes de carbone et d'oxygène à ces plans. Les plus gros écarts, enregistrés pour les atomes d'oxygène du ligande *D*, étant de l'ordre de 0,06 Å, on peut conclure à la remarquable planarité des groupements $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans ce composé.

Il faut noter que les plans des ligandes ne sont pas confondus avec les plans trapézoïdaux correspondants du dodécaèdre, ce qui traduit un effet de 'pliage' autour des arêtes *m*. Les angles entre les trapèzes et les

différents ligandes sont les suivants: trapèze $[\text{O}(1A)\text{-O}(2A)\text{-O}(1B)\text{-O}(2B)]$ avec ligande *A*: 4,5°, avec ligande *B*: 2,0°; trapèze $[\text{O}(1C)\text{-O}(2C)\text{-O}(1D)\text{-O}(2D)]$ avec ligande *C*: 5,3°, avec ligande *D*: 5,8°.

L'effet de 'pliage' est beaucoup plus accentué pour les ligandes *C* et *D*, puisque les angles entre les plans des ligandes *A* et *B* d'une part, *C* et *D* d'autre part, valent respectivement 5,6 et 9,8°.

Les valeurs des distances moyennes C—O et C—C, calculées à partir des données de la Fig. 2, sont tout-à-fait comparables à celles rencontrées dans d'autres composés formés à partir du groupement oxalate (voir Tableau 10). On peut en conclure que le caractère des liaisons à l'intérieur de ce groupement est dans l'ensemble assez peu affecté par le phénomène de complexation. Dans les ions $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ et $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$, ce dernier se traduit toutefois par une différence sensible entre les longueurs des liaisons C—O_I et C—O_{III} des groupements carboxylate.

(3) Environnement des atomes de potassium

Les quatre atomes de potassium, de même que les atomes d'oxygène des molécules d'eau (repérées par la lettre *W*), se trouvent en position générale dans la

Tableau 9. Plans moyens des ligandes $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Plan	Ligande A	Ligande B	Ligande C	Ligande D
Equation	$2,25X + 11,79Y - 3,68Z = 5,01$	$2,47X + 11,92Y - 2,19Z = 5,58$	$2,98X + 1,72Y + 14,77Z = 5,53$	$1,20X + 1,82Y + 14,48Z = 4,10$
Ecarts (Å)				
O(1)	0,002	-0,023	0,015	-0,060
O(2)	0,005	0,025	-0,021	0,053
C(1)	-0,004	-0,003	0,002	0,002
C(2)	-0,012	-0,002	0,011	0,010
O(3)	0,005	-0,022	0,011	-0,057
O(4)	0,005	0,024	-0,018	0,051

Tableau 10. Longueurs moyennes des liaisons dans le groupement oxalate pour divers composés (Å)

Composé	C—O _I	C—O _{III}	C—C	
Acide oxalique	1,29	1,19	1,56	Cox, Dougill & Jeffrey (1952)
Oxalate de sodium	1,23	1,23	1,54	Jeffrey & Parry (1954)
Acide oxalique dihydraté	1,28	1,19	1,53	Ahmed & Cruickshank (1953)
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,25	1,23	1,56	Jeffrey & Parry (1952)
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,26	1,25	1,57	Sequeira, Srikanta & Chidambaram (1970)
$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,25	1,24	1,56	Pedersen (1969)
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,27	1,23	1,56	Pedersen (1967)
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,26	1,26	1,57	Pedersen (1972)
$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	1,24	1,23	1,57	Pedersen (1967)
$\text{Na}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,28	1,22	1,55	Glen <i>et al.</i> (1963)
$\text{K}_4\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,28	1,21	1,55	Présent travail

Tableau 11. Distances potassium-oxygène (Å)

K(1)		K(2)		K(3)		K(4)	
O(1C)	2,735	O(4C)	2,665	O(3B)	2,691	O(4A)	2,850
O(3D)	2,819	O(3A)	2,730	O(2C)	2,760	O(4B)	2,904
O(3C)	2,821	O(2B)	2,835	O(1B)	2,791	O(3C)	2,913
O(2A)	2,831	O(1D)	2,850	O(3D)	2,808	O(3D)	3,070
O(4D)	2,898	O(1C)	2,895	O(1A)	2,885	O(25W)	2,733
O(1D)	3,015	O(3C)	2,990	O(24W)	2,862	O(24W)	2,757
O(23W)	2,958	O(23W)	2,935			O(21W)	2,873
O(22W)	2,943	O(21W)	3,070				
O(24W)	3,041	O(22W)	3,105				

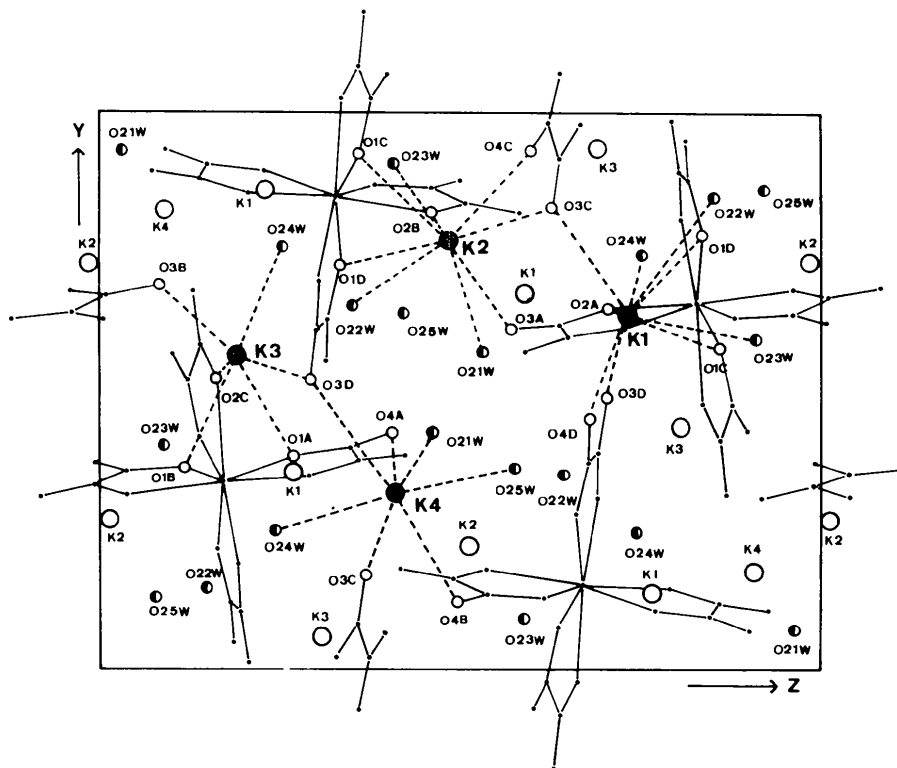


Fig. 4. Représentation schématique permettant d'illustrer l'environnement des atomes de potassium dans le cristal. La maille élémentaire est vue en projection suivant l'axe a . Les liaisons K-O dont la longueur est inférieure à 3,10 Å sont figurées en pointillés.

maille. Dans le domaine situé entre 2,66 et 3,5 Å, les distances K-O sont très dispersées et varient de façon pratiquement continue. Dans la mesure où la somme des rayons des ions K^+ et O^{2-} peut être estimée à 2,80–2,90 Å (Shannon & Prewitt, 1969), une distance de 3,10 Å semble une limite supérieure raisonnable pour déterminer la coordination du potassium vis-à-vis des atomes d'oxygène dans le cristal. En examinant l'ensemble des distances K-O inférieures à 3,10 Å, qui sont répertoriées dans le Tableau 11, on constate que les ions K^+ ont des environnements très différents. Ce fait apparaît également sur la Fig. 4 où nous avons tenté de visualiser la disposition ainsi que l'entourage des cations dans la maille élémentaire.

Les atomes K(1) et K(2) possèdent la coordinence neuf avec un environnement formé par trois atomes d'oxygène complexés appartenant au même anion $Hf(ox)_4^{4-}$, trois atomes d'oxygène non complexés situés sur les ligandes de deux anions voisins du précédent et trois atomes d'oxygène appartenant à des molécules d'eau.

L'atome K(3) est hexacoordiné, son entourage étant constitué par trois atomes d'oxygène complexés à l'intérieur d'un même anion $Hf(ox)_4^{4-}$, deux atomes d'oxygène complexés sont vraisemblablement porteurs voisins du précédent, et une seule molécule d'eau.

Enfin l'atome K(4) est heptacoordiné. Il est entouré par trois molécules d'eau et par quatre atomes

d'oxygène non complexés appartenant à trois anions $\text{Hf}(\text{ox})_4^{4-}$ distincts. Il est à remarquer que ce cation est plus fortement solvaté que les trois autres, les distances $\text{K}(4)-\text{O}(W)$ étant nettement inférieures (de 0,2 Å en moyenne) aux autres distances $\text{K}-\text{O}(W)$ dans la maille. Cet effet est contrebalancé par un affaiblissement des liaisons avec les atomes d'oxygène des ligandes. En effet, les distances de ces derniers à l'atome $\text{K}(4)$ sont supérieures d'environ 0,10 Å à la moyenne observée pour les autres atomes de potassium.

Dans le composé $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{ox})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, les ions Na^+ sont plus proches des atomes d'oxygène non complexés des ligandes oxalates que des atomes d'oxygène liés à l'atome de zirconium (Glen *et al.*, 1963). Malgré la dispersion considérable des distances $\text{K}-\text{O}$, on peut voir qu'en moyenne, il en est de même pour les cations $\text{K}(1)$, $\text{K}(2)$, $\text{K}(3)$ dans le chélate étudié ici.

D'une façon générale, une distance $\text{K}-\text{O}$ inférieure à 2,90 Å traduit l'existence d'une liaison forte entre ces deux atomes. Ici, la plupart des atomes d'oxygène des groupements $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se trouvent dans cette situation. On peut en conclure que la charge de l'anion $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ est essentiellement localisée sur les atomes d'oxygène non complexés. De même, les atomes d'oxygène complexés sont vraisemblablement porteurs d'une charge nette négative, ce qui implique que les liaisons $\text{Hf}-\text{O}$ présentent un caractère faiblement covalent. Une telle conclusion est tout-à-fait vraisemblable dans le cas d'un complexe d^0 comportant un élément de transition de la colonne IV.

(4) Rôle des molécules d'eau

D'une façon générale, elles contribuent à stabiliser un réseau qui est d'abord déterminé par les interactions directes entre les ions potassium et les atomes d'oxygène des ligandes. Cette contribution résulte essentiellement des forces de solvatation exercées sur les ions K^+ . En effet, les atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau interagissent assez faiblement avec les groupements oxalate. Seule, la distance $\text{O}(25W)-\text{O}(4A) = 2,695$ Å peut s'interpréter en terme

de liaison hydrogène. Toutes les autres distances $\text{O}(W)-\text{O}$ sont largement supérieures à 2,80 Å. Par conséquent l'influence des liaisons hydrogène sur la nature et la stabilité du réseau est vraisemblablement réduite.

Références

- AHMED, F. R. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 385–388.
- BLIGHT, D. G. & KEPERT, D. L. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1556–1561.
- BONDS, W. D., ARCHER, R. D. & HAMILTON, W. C. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1764–1773.
- BOYER, P. & VULLIET, P. (1976). Communication personnelle et à publier.
- COX, E. G., DOUGILL, M. W. & JEFFREY, G. A. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 4854–4865.
- DUFFEY, G. H. (1950). *J. Chem. Phys.* **18**, 1444–1445.
- GLEN, G. L., SILVERTON, J. V. & HOARD, J. L. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 250–256.
- HOARD, J. L. & SILVERTON, J. V. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 235–243.
- JEFFREY, G. A. & PARRY, G. S. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 4864–4867.
- JEFFREY, G. A. & PARRY, G. S. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* pp. 5283–5286.
- JOHNSON, F. A. & LARSEN, E. M. (1966). *Inorganic Syntheses*, Vol. VIII. New York: McGraw-Hill.
- KEPERT, D. L. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 4736–4743.
- MARK, W. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 1398–1414.
- PARISH, R. V. (1972). *Prog. Inorg. Chem.* **15**, 124–131.
- PEDERSEN, B. F. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 779–790.
- PEDERSEN, B. F. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 1871–1877.
- PEDERSEN, B. F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 746–754.
- SEQUEIRA, A., SRIKANTA, S. & CHIDAMBARAM, R. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 77–80.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SHIRLEY, D. A. & HAAS, H. (1972). *Ann. Rev. Phys. Chem.* **23**, 385–414.
- STEFFEN, R. M. & FRAUENFELDER, H. (1968). *Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy*, Vol. II. Amsterdam: North Holland.
- TRANQUI, D., TISSIER, A., LAUGIER, J. & BOYER, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 392–397.