

References

- BEDDOE, P. G., HARDING, M. J., MASON, S. F. & PEART, B. J. (1971). *Chem. Commun.* p. 1283.
- BEDDOE, P. G. & MASON, S. F. (1968). *Inorg. Chem.* **4**, 433–437.
- GOLLOGLY, J. R. & HAWKINS, C. J. (1968). *Chem. Commun.* pp. 689–690.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC–IUB (1970). *Biochemistry*, **9**, 3471–3479.
- KOJIMA, M. & FUJITA, J. (1976). *Chem. Lett.* pp. 429–432.
- KURODA, R., FUJITA, J. & SAITO, Y. (1975). *Chem. Lett.* pp. 225–226.
- NAGAO, R., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2438–2443.
- NIKETIĆ, S. R., RASMUSSEN, K., WOLDBYE, F. & LIFSON, S. (1976). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **30**, 485–497.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 425–429

Etude Structurale du Complexe Racémique Actif [(+) $\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_6 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$ à 123 K

PAR A. WHULER, C. BROUTY ET P. SPINAT

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 19 juillet 1977, accepté le 14 septembre 1977)

The structure of [(+) $\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_6 \cdot 6 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ has been determined at 123 K. The unit cell is trigonal, space group $P321$. The lattice constants are $a = 11.41$ (1), $c = 15.46$ (1) Å and $\gamma = 120^\circ$, and the volume of the unit cell loses 2% of its value on going from 293 to 123 K. At 123 K each complex ion recovers its individuality: the bonds Co–N and Cr–N become different, as in the racemic complexes.

Introduction

Les déterminations structurales, à température ambiante, des complexes racémiques actifs [(+) $\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_6 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$ (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1976) et [(+) $\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3\text{I}(\text{SCN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Brouty, Whuler, Spinat & Herpin, 1977) ont montré que les ions complexes (+) $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ et (-) $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ possèdent des longueurs de liaison métal–azote identiques. Il apparaît, par contre, qu'à 133 K, les ions complexes du racémique actif thiocyanate (Brouty *et al.*, 1977) retrouvent leur individualité.

L'affinement de la structure, à 123 K, de [(+) $\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_6 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$ va permettre de vérifier si ce phénomène peut être considéré comme général pour les complexes racémiques actifs triéthylènediamine.

Affinement de la structure à 123 K

L'étude à basse température est effectuée sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100, équipé d'un système de refroidissement par jet d'azote gazeux. La température du cristal est portée de 293 K à 123 K en six heures. A cette température, la maille cristalline a subi une contraction de 2% en volume et devient: $a =$

11,41 (1), $c = 15,46$ (1) Å, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1743$ Å³, groupe spatial $P321$.

Les intensités diffractées sont collectées dans les mêmes conditions de mesures qu'à l'ambiante [$4^\circ < 2\theta < 70^\circ$, intégration suivant ω , $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$]; les fonds continus sont évalués en fonction de θ . 2784 réflexions sont ainsi recueillies et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les affinements sont menés à partir des coordonnées atomiques établies à 293 K (Whuler *et al.*, 1976), après avoir calculé le facteur de température global à 123 K. Les positions de tous les atomes d'hydrogène sont déterminées par sections de série-différence et affinées. Les occupations des sites oxygène, affinées et vérifiées en série-différence, conduisent à une hydratation de $6,1\text{H}_2\text{O}$, identique à celle observée à l'ambiante. Les coordonnées et coefficients d'agitation thermique définitifs ($R = 0,052$, 2058 réflexions telles que $F_{\text{obs}} > 4\sigma$) sont regroupés dans le Tableau 1.*

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et les amplitudes le long des trois axes principaux des ellipsoïdes de vibration (r.m.s.) pour les atomes autres que les hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33025: 12 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 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique (\AA^2) de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_6 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$ à 123 K

m est le facteur de multiplicité.

	m	x	y	z	B
Co	0,33	6660 (0)	3330 (0)	1300 (1)	1,9
Cr	0,33	3330 (0)	6660 (0)	3697 (1)	1,7
N(1)(Co)	1,00	5269 (8)	1837 (8)	575 (3)	2,0
N(2)(Co)	1,00	5106 (8)	3046 (7)	2010 (3)	2,3
N(3)(Cr)	1,00	4731 (10)	8164 (9)	4449 (4)	2,9
N(4)(Cr)	1,00	4964 (8)	7053 (7)	2942 (3)	2,1
C(1)(Co)	1,00	3978 (9)	1701 (9)	767 (4)	2,4
C(2)(Co)	1,00	3834 (9)	1763 (9)	1743 (3)	2,3
C(3)(Cr)	1,00	6135 (8)	8371 (8)	4227 (4)	2,5
C(4)(Cr)	1,00	6110 (9)	8294 (9)	3242 (4)	2,5
Cl(1)	1,00	3872 (2)	4880 (2)	1257 (1)	2,9
Cl(2)	1,00	6052 (2)	5010 (2)	3729 (1)	2,8
O(1)	0,72	1125 (13)	2311 (10)	1258 (5)	4,6
O(2)	0,72	2057 (12)	1002 (12)	3782 (6)	6,4
O(3)	0,33	0 (0)	0 (0)	2502 (9)	12,2
O(4)	0,12	0 (0)	0 (0)	0 (0)	11,6
O(5)	0,17	0 (0)	0 (0)	5000 (0)	13,6
H1(N1)	1,00	5200 (77)	1000 (78)	630 (37)	1,9 (1,4)
H2(N1)	1,00	5550 (65)	2070 (64)	4 (38)	4,8 (1,5)
H1(N2)	1,00	4974 (74)	3744 (70)	1948 (45)	1,7 (1,2)
H2(N2)	1,00	5266 (66)	2958 (77)	2544 (35)	2,7 (1,5)
H1(N3)	1,00	4720 (73)	8905 (78)	4335 (40)	2,5 (1,5)
H2(N3)	1,00	4548 (70)	7954 (71)	4995 (41)	1,3 (1,2)
H1(N4)	1,00	5125 (75)	6350 (70)	3030 (43)	3,2 (1,5)
H2(N4)	1,00	4792 (67)	7111 (67)	2405 (36)	0,7 (1,2)
H1(C1)	1,00	3279 (84)	880 (84)	554 (49)	3,9 (1,6)
H2(C1)	1,00	3930 (82)	2442 (89)	504 (46)	2,3 (1,5)
H1(C2)	1,00	3760 (74)	990 (80)	2010 (45)	2,8 (1,6)
H2(C2)	1,00	3040 (74)	1830 (96)	1880 (41)	0,5 (1,1)
H1(C3)	1,00	6729 (82)	9494 (82)	4416 (48)	1,4 (1,1)
H2(C3)	1,00	6477 (80)	7800 (86)	4531 (46)	0,6 (1,1)
H1(C4)	1,00	6069 (75)	9055 (78)	3013 (44)	1,7 (1,4)
H2(C4)	1,00	6932 (76)	8354 (86)	3047 (42)	1,3 (1,5)
H1(O1)	0,72	1054 (99)	1616 (100)	1088 (65)	3,6 (2,1)
H2(O1)	0,72	1870 (103)	2830 (104)	1250 (59)	2,5 (2,2)
H1(O2)	0,72	1810 (108)	440 (100)	3280 (51)	2,5 (2,1)
H2(O2)	0,72	2730 (100)	1180 (116)	3750 (50)	4,6 (2,0)
H(O3)	0,66	505 (103)	803 (106)	2564 (41)	2,6 (2,2)
H(O4)	0,24	-762 (189)	0 (0)	0 (0)	7,0 (4,2)
H(O5)	0,33	640 (185)	0 (0)	5000 (0)	5,2 (2,8)

A 123 K, les positions atomiques restent voisines de celles établies à 293 K, mais, contrairement au complexe racémique actif $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Brouty *et al.*, 1977) et au complexe actif $(+)\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1977), l'agitation thermique est sensiblement la même aux deux températures étudiées.

Les ligands éthylènediamine ont, à 123 K, des caractéristiques comparables à celles observées à 293 K: conformation *lel* (liaison C—C sensiblement parallèle à l'axe A_3), cycles chélatés gauches possédant des écarts à la planéité du même ordre de grandeur (Tableau 2).

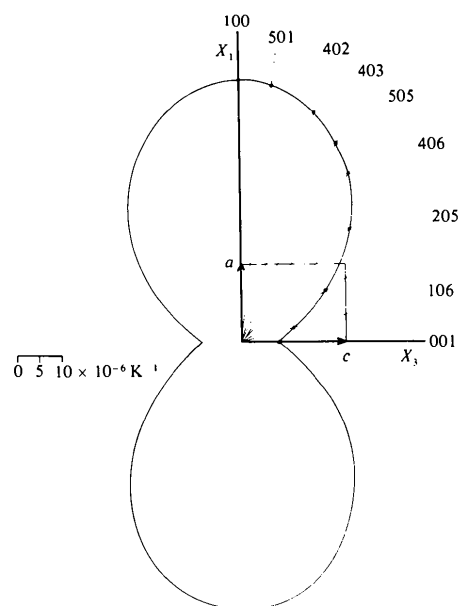


Fig. 1. Variation du coefficient α dans le plan $(h0l)$ ($123 \leq T \leq 293$ K).

Tableau 2. Caractéristiques des ligands éthylènediamine à 123 K

	Distances au plan moyen du ligand	Distances au plan N—N'—N ²	Longueur de liaison C—C	Conformation
Ion $(+)\text{[Co}(\text{en})_3]^{3+}$				
C(1)	0,435 Å	0,297 Å		
C(2)	-0,263	1,805		
$\Delta[\text{C}(1)-\text{C}(2)]$		1,508	1,522 (9) Å	<i>lel</i>
Ion $(-)\text{[Cr}(\text{en})_3]^{3+}$				
C(3)	-0,467	0,343		
C(4)	0,265	1,867		
$\Delta[\text{C}(3)-\text{C}(4)]$		1,524	1,525 (9)	<i>lel</i>

Tableau 3. Distances (Å) et angles de liaison (°) dans les cations complexes à 123 K

Ion (+)[Co(en) ₃] ³⁺			
Co—N(1)	1,993 (6)	N(1)—Co—N(2)	84,6 (4)
Co—N(2)	1,970 (6)	Co—N(1)—C(1)	108,2 (8)
N(1)—C(1)	1,433 (9)	Co—N(2)—C(2)	110,8 (8)
N(2)—C(2)	1,515 (9)	N(1)—C(1)—C(2)	109,2 (8)
C(1)—C(2)	1,522 (9)	N(2)—C(2)—C(1)	104,0 (8)
N(1)—H1(N1)	0,92 (6)	Co—N(1)—H1(N1)	117 (7)
N(1)—H2(N1)	0,93 (6)	Co—N(1)—H2(N1)	106 (5)
		C(1)—N(1)—H1(N1)	109 (6)
		C(1)—N(1)—H2(N1)	115 (6)
		H1(N1)—N(1)—H2(N1)	103 (9)
N(2)—H1(N2)	0,89 (6)	Co—N(2)—H1(N2)	110 (7)
N(2)—H2(N2)	0,86 (6)	Co—N(2)—H2(N2)	109 (7)
		Co—N(2)—H1(N2)	109 (7)
		C(2)—N(2)—H2(N2)	108 (7)
		H1(N2)—N(2)—H2(N2)	110 (9)
C(1)—H1(C1)	0,94 (7)	N(1)—C(1)—H1(C1)	110 (8)
C(1)—H2(C1)	0,96 (7)	N(1)—C(1)—H2(C1)	109 (7)
		C(2)—C(1)—H1(C1)	110 (7)
		C(2)—C(1)—H2(C1)	109 (7)
		H1(C1)—C(1)—H2(C1)	110 (9)
C(2)—H1(C2)	0,94 (7)	N(2)—C(2)—H1(C2)	112 (7)
C(2)—H2(C2)	0,97 (7)	N(2)—C(2)—H2(C2)	110 (7)
		C(1)—C(2)—H1(C2)	111 (7)
		C(1)—C(2)—H2(C2)	110 (7)
		H1(C2)—C(2)—H2(C2)	109 (9)
Ion (–)[Cr(en) ₃] ³⁺			
Cr—N(3)	2,028 (7)	N(3)—Cr—N(4)	84,0 (4)
Cr—N(4)	2,050 (6)	Cr—N(3)—C(3)	108,8 (8)
N(3)—C(3)	1,536 (9)	Cr—N(4)—C(4)	108,1 (8)
N(4)—C(4)	1,442 (8)	N(3)—C(3)—C(4)	103,1 (9)
C(3)—C(4)	1,525 (9)	N(4)—C(4)—C(3)	111,1 (9)
N(3)—H1(N3)	0,87 (6)	Cr—N(3)—H1(N3)	109 (7)
N(3)—H2(N3)	0,87 (6)	Cr—N(3)—H2(N3)	110 (6)
		C(3)—N(3)—H1(N3)	109 (7)
		C(3)—N(3)—H2(N3)	110 (6)
		H1(N3)—N(3)—H2(N3)	110 (9)
N(4)—H1(N4)	0,92 (6)	Cr—N(4)—H1(N4)	106 (5)
N(4)—H2(N4)	0,86 (5)	Cr—N(4)—H2(N4)	110 (5)
		C(4)—N(4)—H1(N4)	109 (6)
		C(4)—N(4)—H2(N4)	111 (6)
		H1(N4)—N(4)—H2(N4)	111 (9)
C(3)—H1(C3)	1,13 (7)	N(3)—C(3)—H1(C3)	96 (8)
C(3)—H2(C3)	1,03 (7)	N(3)—C(3)—H2(C3)	120 (8)
		C(4)—C(3)—H1(C3)	108 (5)
		C(4)—C(3)—H2(C3)	115 (7)
		H1(C3)—C(3)—H2(C3)	113 (9)
C(4)—H1(C4)	0,96 (7)	N(4)—C(4)—H1(C4)	110 (6)
C(4)—H2(C4)	0,95 (7)	N(4)—C(4)—H2(C4)	110 (7)
		C(3)—C(4)—H1(C4)	109 (6)
		C(3)—C(4)—H2(C4)	109 (6)
		H1(C4)—C(4)—H2(C4)	108 (9)

Tableau 4. Evolution de la taille des ions (–)Cr(en)₃³⁺ et (+)Co(en)₃³⁺ dans les chlorures complexes racémiques et racémique actif à 293 et 123 K

Liaison	(±)Co(en) ₃ Cl ₃	[(+)Co(en) ₃ (–)Cr(en) ₃]Cl ₆		(±)Cr(en) ₃ Cl ₃
	293 K	293 K	123 K	293 K
Co—N	1,953 (4) Å 1,958 (4)	2,028 (5) Å 1,965 (6)	1,970 (6) Å 1,993 (6)	
Cr—N		1,958 (8) 2,066 (5)	2,028 (7) 2,050 (6)	2,073 (3) Å 2,084 (3)

La Tableau 3, regroupant les longueurs et angles de liaison dans les ions complexes, permet de voir que ceux-ci ont tendance à retrouver leur individualité à basse température. En effet, les liaisons Co—N et Cr—N se différencient: l'octaèdre (+)Co(en)₃³⁺ redevient plus petit que l'octaèdre (–)Cr(en)₃³⁺, sans reprendre toutefois, exactement, les dimensions observées (Tableau 4) respectivement dans les racémiques (±)Co(en)₃Cl₃·2,8H₂O et (±)Cr(en)₃Cl₃·3H₂O (Whuler, Brouty, Spinat & Herpin, 1975).

Les deux racémiques actifs [(+)Co(en)₃(–)Cr(en)₃]Cl₆·6,1H₂O et [(+)Co(en)₃(–)Cr(en)₃](SCN)₆·H₂O ont donc des comportements similaires à 293 et 123 K.

Les distorsions existant dans les ions complexes, explicitées par l'angle φ représentant la rotation moyenne entre les deux triangles de base des octaèdres définis par les atomes d'azote, sont respectivement égales à 6,6° pour (+)Co(en)₃³⁺ et 9,7° pour (–)Cr(en)₃³⁺. Cette étude confirme les résultats obtenus

Tableau 5. Liaisons hydrogène de [(+)Co(en)₃(–)Cr(en)₃]Cl₆·6,1H₂O à 123 K (Å et degrés)

Les indices correspondent aux atomes homologues suivants:

(1)	1 – y,	x – y,	z
(2)	y – x,	1 – x,	z
(3)	y,	x,	1 – z
(4)	1 – x,	y – x,	1 – z
(5)	x – y,	1 – y,	1 – z.

A—H...B	A—B	H—B	∠A—H...B
N(1)—H1(N1)...Cl(1) ¹	3,336 (5)	2,45 (6)	162 (7)
N(1)—H2(N1)...Cl(1) ⁴	3,287 (5)	2,55 (5)	136 (9)
N(2)—H1(N2)...Cl(1)	3,264 (5)	2,45 (5)	152 (7)
N(2)—H2(N2)...Cl(2)	3,291 (5)	2,74 (5)	123 (9)
N(2)—H2(N2)...Cl(2) ¹	3,465 (5)	2,74 (5)	142 (9)
N(3)—H1(N3)...Cl(2) ¹	3,339 (7)	2,48 (5)	167 (9)
N(3)—H2(N3)...Cl(2) ⁴	3,219 (7)	2,54 (6)	135 (9)
N(4)—H1(N4)...Cl(2)	3,369 (5)	2,50 (6)	158 (8)
N(4)—H2(N4)...Cl(1) ¹	3,365 (5)	2,66 (5)	139 (9)
N(4)—H2(N4)...Cl(1)	3,377 (5)	2,84 (5)	122 (9)
O(1)—H1(O1)...O(4)	3,000 (8)	2,33 (8)	141 (13)
O(1)—H2(O1)...Cl(1)	3,038 (9)	2,31 (9)	162 (15)
O(2)—H1(O2)...O(3)	2,837 (9)	2,22 (8)	122 (15)
O(2)—H2(O2)...Cl(2) ¹	3,325 (7)	2,66 (9)	162 (20)
O(3)—H(O3)...O(1)	2,986 (9)	2,51 (8)	119 (15)
O(3)—H(O3)...O(2)	2,837 (9)	2,52 (8)	105 (13)
O(4)—H(O4)...O(1) ¹	3,000 (8)	2,52 (9)	116 (15)
O(5)—H(O5)...O(2)	2,771 (9)	2,37 (9)	116 (16)

pour les chlorures complexes triéthylènediamine précédemment décrits: les distorsions sont plus importantes dans les octaèdres $(-)\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ que dans les octaèdres $(+)\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$. De plus, comme dans le complexe racémique actif thiocyanate, les distorsions φ restent du même ordre de grandeur à 123 et 293 K.

La cohésion entre molécules complexes est assurée, à 123 K, par le même réseau de liaisons $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ qu'à 293 K, ces liaisons hydrogène étant, de plus, renforcées par l'abaissement de température (Tableau 5). Les molécules d'eau (Tableau 6) sont, comme à l'ambiante, regroupées dans des canaux, parallèles à l'axe A_3 , situés à l'origine de la maille. Elles sont reliées entre elles par des liaisons $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (Tableau 5). La cohésion entre molécules complexes et molécules d'eau est assurée par des liaisons $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Ces deux derniers types de liaisons hydrogène sont, en moyenne, de forces équivalentes à 293 et 123 K (Whuler *et al.*, 1976).

Etude de l'expansion thermique

L'analyse de l'expansion thermique, entre 293 et 123 K, permet d'étudier l'influence de la température sur les liaisons hydrogène.

La dilatation thermique, dans une direction $[hkl]^*$, est évaluée à partir des variations, en fonction de la température, des distances interréticulaires d_{hkl} (Tableau 7):

$$\alpha_{hkl} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \times \frac{1}{\Delta T}$$

Tableau 7. Expansion thermique de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3(-)\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_6 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$ ($123 \leq T \leq 293$ K)

Tableau 6. Distances (Å) et angles de liaison (°) dans les molécules d'eau à 123 K				hkl	d_{hkl} (293 K) (Å)	d_{hkl} (123 K) (Å)	$\alpha_{hkl} (\times 10^6)$ (K ⁻¹)
O(1)-H1(O1)	0,80 (8)	H1(O1)-O(1)-H2(O1)	107 (15)	1 0 0	9,980	9,981	58 ± 6
O(1)-H2(O1)	0,76 (8)			5 0 1	1,980	1,960	57 ± 6
O(2)-H1(O2)	0,95 (8)	H1(O2)-O(2)-H2(O2)	93 (15)	4 0 2	2,375	2,353	53 ± 6
O(2)-H2(O2)	0,70 (9)			4 0 3	2,246	2,228	49 ± 6
O(3)-H(O3)	0,81 (7)	H(O3)-O(3)-H(O3) ¹	119 (15)	5 0 5	1,678	1,665	44 ± 6
O(4)-H(O4)	0,87 (9)	H(O4)-O(4)-H(O4) ¹	120	4 0 6	1,794	1,783	34 ± 6
O(5)-H(O5)	0,73 (9)	H(O5)-O(5)-H(O5) ¹	120	2 0 5	2,631	2,621	23 ± 5
				1 0 6	2,498	2,493	12 ± 5
				0 0 1	15,484	15,461	9 ± 5

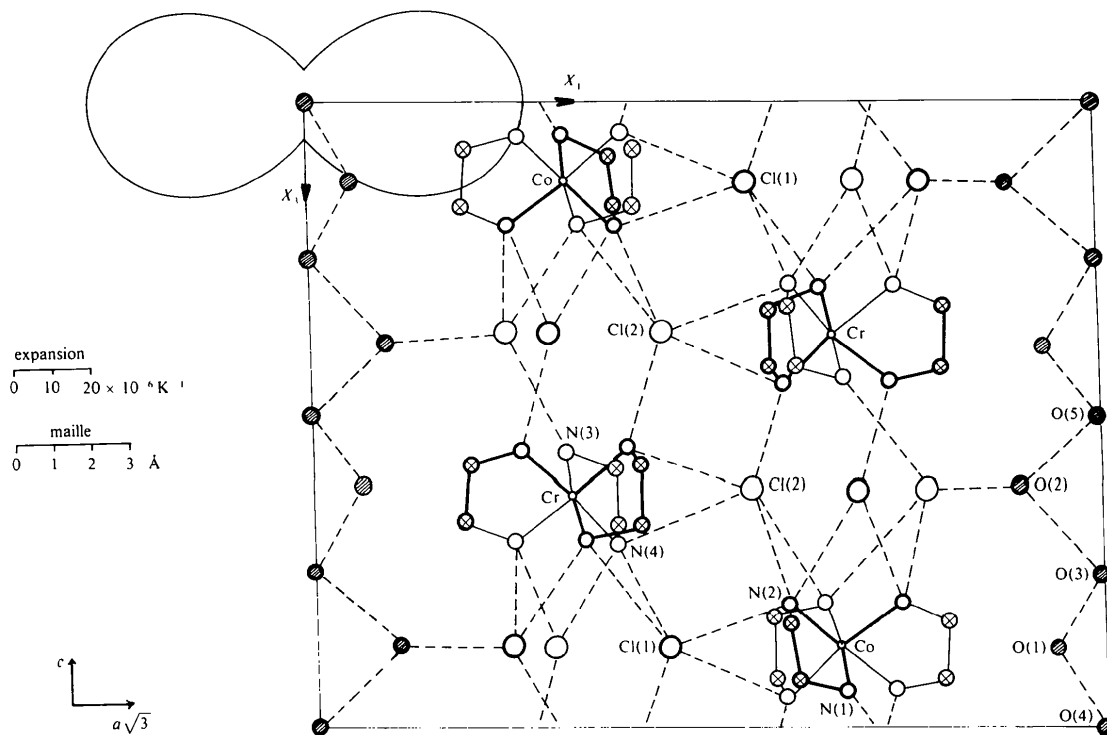


Fig. 2. Projection de la structure et expansion thermique $\perp[110]$. --- Liaison hydrogène, \circ N, \otimes C, \circ Cl.

Pour une symétrie ternaire, l'axe A_3 est un axe principal (X_3), de révolution, de la quadrique représentative. Celle-ci possède aussi un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe principal. L'expansion thermique étant isotrope dans le plan ($hk0$), il est intéressant de tracer l'ellipsoïde dans un plan contenant l'axe A_3 , par exemple ($h0l$) (Fig. 1). Les coefficients, suivant les axes principaux de la quadrique, sont les suivants: $\alpha_1 = \alpha_2 = (58 \pm 6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_3 = (9 \pm 5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. L'expansion thermique est donc maximale dans le plan ($hk0$) et minimale suivant l'axe A_3 (Fig. 2).

Les liaisons N—H...Cl sensiblement perpendiculaires à l'axe A_3 doivent donc subir une forte contraction, lors de l'abaissement de température. Ce phénomène est vérifié, bien que limité, dans certains cas, par la diminution d'encombrement des ions (+)Co(en) $_3^{3+}$.

Par contre, les liaisons N—H...Cl sensiblement parallèles à l'axe A_3 doivent peu se contracter, mais

l'augmentation du volume de l'ion (—)Cr(en) $_3^{3+}$ entraîne parfois le renforcement de certaines d'entre elles. Les liaisons O—H...O, en moyenne parallèles à l'axe A_3 , subissent bien une expansion minimale: leur réseau n'est pas renforcé à 123 K.

L'influence de l'expansion thermique, plus ou moins contrariée par la variation de volume des cations, intervient donc uniquement pour augmenter la cohésion entre molécules complexes.

Références

- BROUTY, C., WHULER, A., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1920–1926.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2069–2076.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* B32, 194–198.
 WHULER, A., BROUTY, C., SPINAT, P. & HERPIN, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2877–2885.

Acta Cryst. (1978). B34, 429–431

Structure Cristalline du Bis(oxalato)béryllate de Potassium: $\text{K}_2[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

PAR MOHSEN JABER,* RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 27 juillet 1977, accepté le 14 septembre 1977)

Crystals of potassium bis(oxalato)beryllate, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, are orthorhombic, space group $Pnma$, with $a = 13.355$ (2), $b = 8.917$ (2), $c = 6.621$ (1) Å and $Z = 4$. Mo $K\alpha$ intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses. An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final R of 0.027 for the 1030 actually measured reflexions. S_4 symmetry is nearly approached within experimental errors by the $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ anion, but its true symmetry, assigned by the space group, is C_s ; one of the oxalato groups and the Be atom lie on the mirror plane [4(c) positions] situated through the C—C bond of the other oxalato group. Each of these oxalato groups contributes by means of two O atoms to a tetrahedral coordination of the Be atom with Be—O bonds: 1.620 (4), 1.627 (4) and two of 1.620 (3) Å. The K atoms are each surrounded by eight O atoms with K—O bonds in the range: 2.729 (1)–2.918 (1) Å.

Introduction

L'étude systématique par spectroscopie Raman et infrarouge des complexes du béryllium avec l'acide oxalique, en fonction du rapport $[\text{Be}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ et du pH, établit l'existence de trois oxalates complexes en solution aqueuse (Jaber, Bertin & Thomas-David, 1977). Elle a permis de confirmer la formation de l'espèce

$[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ identifiée par plusieurs auteurs (Mathieu & Poulet, 1962; Bruin, Kairaitis & Temple, 1962; Dragulescu, Tribunescu & Menessy, 1965; Sekine & Sakairi, 1967; Couturier & Faucherre, 1970; Duc, Bertin & Thomas-David, 1977). Mais certains parmi eux ne signalaient plus sa présence en solution aqueuse (Dragulescu, Tribunescu & Menessy, 1967). A l'état solide, le seul composé que nous ayons pu isoler jusqu'à présent sous forme de monocristaux a pour formule $\text{K}_2[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

* Boursier du CNRS libanais.