

## Structure cristalline des trioxalates complexes de potassium

### II. — STRUCTURE DU FEROTRIOXALATE DE POTASSIUM RACÉMIQUE ET COMPARAISON AVEC LES TRIOXALATES COMPLEXES ACTIFS

PAR P. HERPIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

**Sommaire.** — Les cristaux de ferotrioxalate de potassium racémique sont monocliniques ; leur groupe de symétrie contient 4 molécules  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . L'ion  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  a une configuration semblable à celle de l'ion  $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  avec de petites différences en ce qui concerne les positions précises des atomes et les longueurs des liaisons M-O.

Après l'étude des structures des sels actifs et racémiques, on peut alors comparer la configuration, la stabilité de l'ion complexe et de l'édifice cristallin quand le métal M de l'ion complexe  $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  est Ir, Rh, Ru, Al, Cr, Mn, Co, Fe.

#### STRUCTURE DU FEROTRIOXALATE DE POTASSIUM RACÉMIQUE

Les ferotrioxalates complexes sont connus depuis 1900 (Rammelsberg, 1854; Rosenheim, 1899) et ont été préparés par cristallisation de solutions saturées d'oxalate de fer avec l'hydroxyde ferrique, ou encore d'une solution de chlorure ferrique dans de l'oxalate de potassium : on les précipite par l'alcool et on obtient de beaux cristaux vert pâle par évaporation lente.

Ces cristaux aux faces très brillantes sont quelquefois assez gros (1 cm de long) mais, comme la solution, ils sont sensibles à la lumière et laissent déposer de l'oxalate ferrique.

Les ferotrioxalates cristallisent avec 3  $\text{H}_2\text{O}$  dans le système monoclinique et sont isomorphes des sels de Cr, Al, Ru, les cristaux ont été décrits par Knaggs, 1922 et Jaeger, 1919, ils sont allongés suivant *c*.

#### Détermination de la maille cristalline.

##### Groupe de symétrie.

Les périodes du réseau cristallin ont été mesurées sur des clichés de cristal tournant avec le rayonnement  $\text{K}\alpha$  du cuivre et ont été vérifiées

sur les clichés de Weissenberg effectués par rotation autour des mêmes rangées cristallines. La maille monoclinique a pour dimensions

$$\begin{aligned} a &= 7,66 \text{ \AA} \pm 0,02 \\ b &= 19,87 \text{ \AA} \pm 0,01 \\ c &= 10,27 \text{ \AA} \pm 0,02 \end{aligned} \quad \beta = 105^{\circ}6'$$

Le groupe de symétrie  $P \frac{2_1}{c} (C_{2h}^5)$  avec 4 molécules  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \text{K}_3$  hydratées à 3  $\text{H}_2\text{O}$ , par maille cristalline. La densité calculée est dans ces conditions 2,156 g/cm<sup>3</sup>, alors que celle mesurée sur de très petits cristaux par la méthode de flottaison est : 2,142 g/cm<sup>3</sup>.

Les conditions d'extinction pour le groupe  $P \frac{2_1}{c}$  sont

$$\begin{aligned} hol &\text{ avec } l = 2n \\ oko &\text{ avec } k = 2n \\ ool &\text{ avec } l = 2n \\ hkl &\text{ quelconque.} \end{aligned}$$

Cependant on observe que les réflexions *hkl* avec  $h + k = 2n + 1$  sont souvent faibles ou même nulles, ce qui permet de penser que la symétrie du cristal est voisine du groupe  $C 2/c$ .

C'est l'hypothèse faite par Van Niekerk et

Schœning pour la structure du chromotrioxalate de potassium (Van Niekerk et Schoening, 1952). Les éléments de symétrie du groupe  $C_{2/c}$  ( $C_{2h}^0$ ) permettent de placer 8 atomes en position générale et comme 4 molécules  $Fe(C_2O_4)_3K_3 \cdot 3H_2O$ , sont à répartir dans la maille cristalline, soit 14 atomes indépendants, 1 atome de Fe, 1 de K, et 1 molécule  $H_2O$  seront par conséquent situés en position particulière sur l'axe binaire. La position de l'ion  $Fe(C_2O_4)_3$  est comparable à celle de l'iridotrioxalate.

Dans le groupe  $P \frac{2_1}{c}$  ( $C_{2h}^5$ ), 4 atomes en position générale sont compatibles avec les éléments de symétrie, l'ion  $Fe(C_2O_4)_3$  n'est plus sur un axe binaire (celui-ci n'existe plus dans ce groupe de symétrie), les 3 groupes  $C_2O_4$  sont indépendants et il faut déterminer dans ce cas les coordonnées des 25 atomes indépendants situés dans la maille cristalline.

#### Développements en série de Fourier.

Nous avons évalué les intensités sur des films multiples par comparaison avec une échelle étalonée. Comme pour les structures précédentes on a déterminé par la méthode statistique de Wilson, le facteur d'agitation thermique du cristal  $e^{-2B} \left( \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$  avec  $2B = 1,2$  et nous avons fait l'étude du facteur de diffusion atomique du Fe comme précédemment pour Ir et Rh. Un facteur  $e^{-3} \left( \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$  doit être appliqué à tous les  $F_{obs}$  pour supprimer ou du moins atténuer tous les pics secondaires et obtenir ainsi une convergence convenable des séries de Fourier.

Les facteurs de structure sont ici tous réels puisque la maille est centrée. Pour les  $j$  atomes de la maille cristalline :

$$F = \sum_j f_j 4 \cos 2\pi \left( hx + lz + \frac{k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left( ky - \frac{k+l}{4} \right)$$

avec :

$$F = \sum_j f_j 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky \quad \text{si } (k+l) = 2n$$

$$F = - \sum_j f_j 4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky \quad \text{si } (k+l) = 2n + 1.$$

L'atome de fer de poids atomique beaucoup moins élevé que l'iridium ne donne pas comme ce dernier des ondes de diffraction et des pics secondaires sur les projections de Fourier-Bragg.

#### Recherche de la structure.

Les projections de Patterson sur les plans  $okl$  et  $hko$  nous ont permis de déterminer les positions des atomes de fer et de potassium (fig. II-1 et II-2).

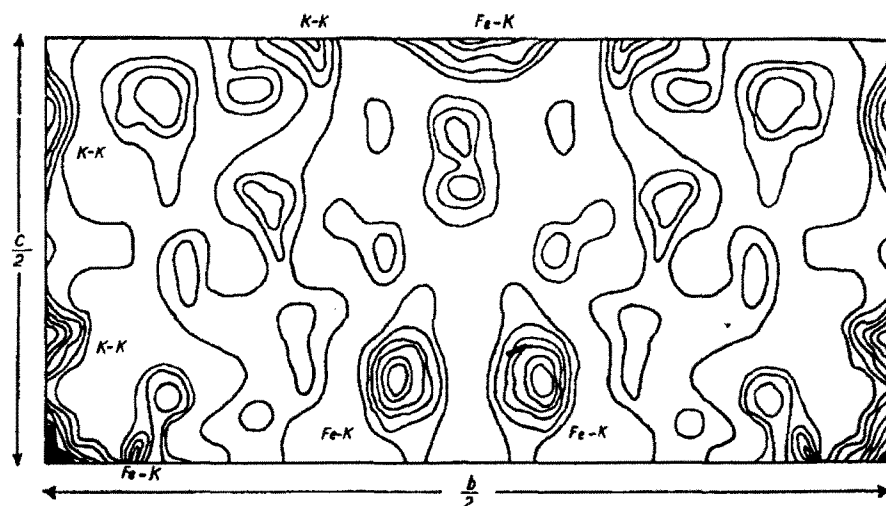


FIG. II-1.

Projection de Patterson du ferrioxalate sur le plan 100.

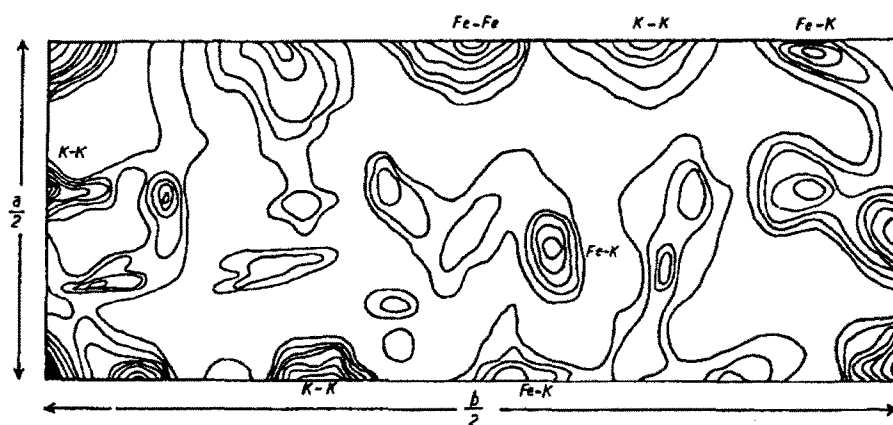


FIG. II-2.

Projection de Patterson du ferrioxalate sur le plan 001.

Dans le groupe  $P 2_1/c$  les positions atomiques sont dans le cas général :

$$\begin{array}{ll} x y z & \bar{x} \bar{y} \bar{z} \\ x, 1/2 + y, 1/2 - z & x, 1/2 - y, 1/2 + z \end{array}$$

les coordonnées approximatives pour Fe et K sont sur les projections de Patterson :

|            | $x/a$   | $y/b$ | $z/c$ |
|------------|---------|-------|-------|
| Fe...      | 0,255   | 0,135 | 0,250 |
| $K_1$ ...  | — 0,009 | 0,078 | 0,665 |
| $K'_1$ ... | 0,505   | 0,080 | 0,825 |
| $K_2$ ...  | 0,770   | 0,084 | 0,252 |

Les facteurs de structure calculés avec les coordonnées de ces atomes « lourds » ne donnaient pas avec certitude le signe des facteurs observés surtout pour les plans  $h k o$  avec  $h + k = 2n + 1$  et pour les plans  $o k l$  avec  $k = 2n + 1$  qui sont de faible intensité.

Nous avons alors calculé les facteurs de structure pour le ferrotrioxalate avec les coordonnées atomiques données par Van Niekerk et Schœning pour le chromotrioxalate. Ainsi, on introduisait les coordonnées approchées des oxygène et des carbone.

L'examen de ces facteurs calculés montrait des valeurs suffisamment différentes des  $F_{obs}$ , pour entraîner des variations notables des coordonnées atomiques :

dans ce cas

$$\begin{array}{ll} F_{hko} = 0 & \text{pour } h + k = 2n + 1 \\ F_{okl} = 0 & \text{pour } k = 2n + 1 \end{array}$$

et le facteur R calculé avec ces résultats est :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } h k o & R = 0,413 \\ \text{pour } o k l & R = 0,453 \end{array}$$

On améliora les facteurs calculés en introduisant dans le calcul précédent les coordonnées atomiques des atomes « lourds » indiqués ci-dessus.

Le facteur R s'améliora nettement.

$$\begin{array}{ll} \text{pour } h k o & R = 0,280 \\ \text{pour } o k l & R = 0,31 \end{array}$$

Les projections de Fourier-Bragg sur les plans (001) et (100) nous ont permis d'améliorer les coordonnées atomiques des oxygène et de l'eau (fig. II-3 et II-4).

Malheureusement certains atomes d'oxygène

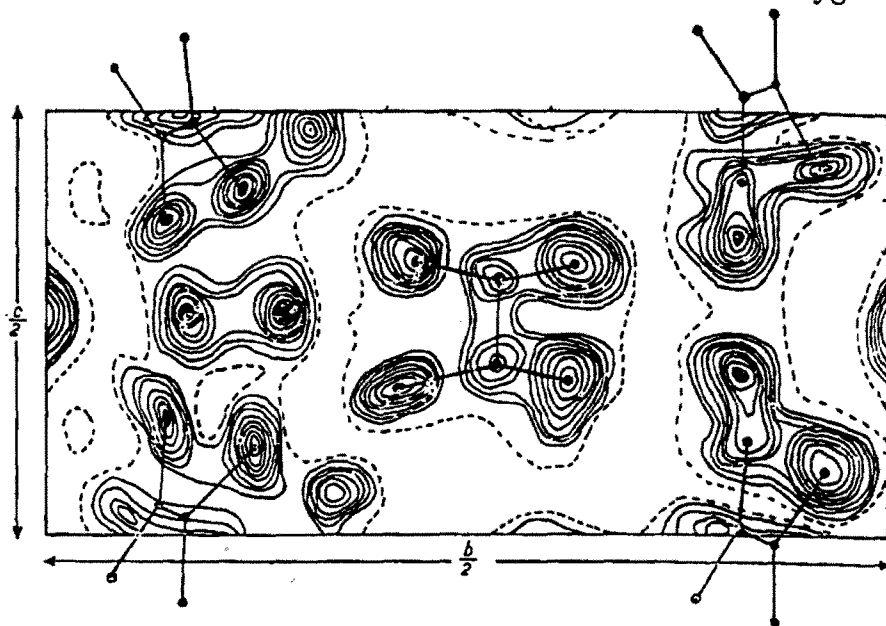


FIG. II-3. — Projection de Bragg du ferrotrioxalate sur le plan 100.

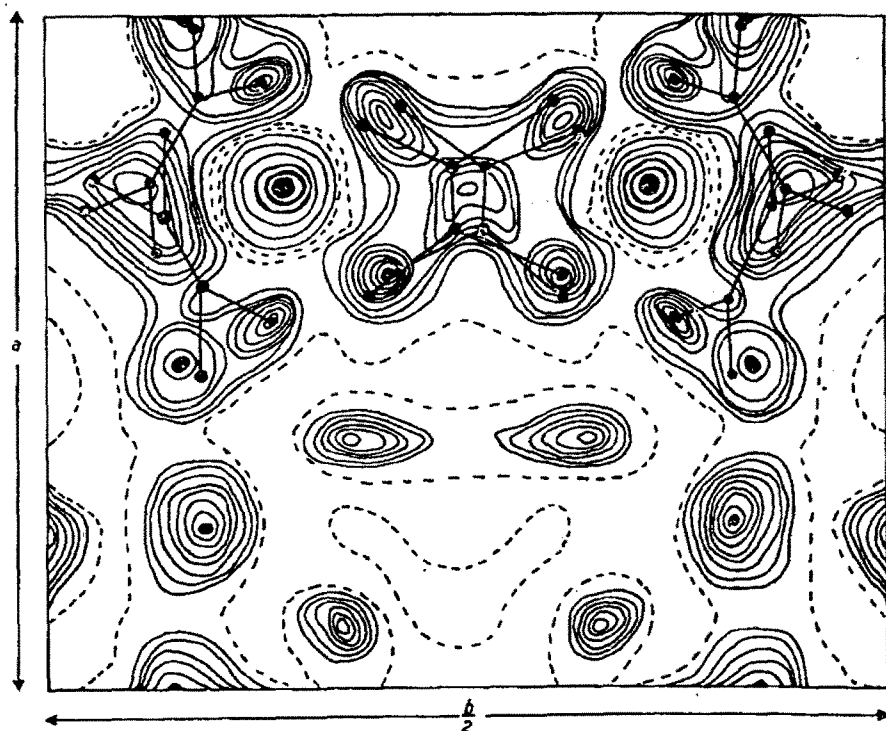


FIG. II-4. — Projection de Bragg du ferrotrioxalate sur le plan 001.

sont mal résolus, car ils se projettent soit près d'atomes de potassium, soit près d'autres atomes d'oxygène.

Sur la projection de Fourier-Bragg, perpendiculaire à 001, nous avons éliminé ces inconvénients en soustrayant des  $F$  observés la contribution des atomes de Fe et K dont les coordonnées sont connues avec précision, puis les deux groupes  $C_2O_4$  (fig. II-5 et II-6).

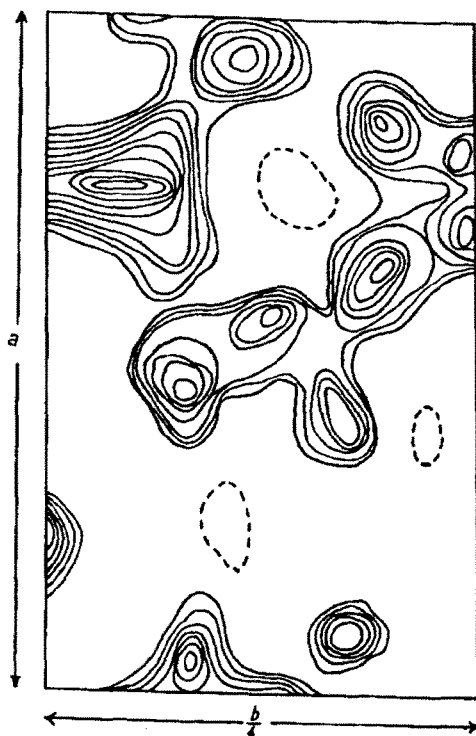


FIG. II-5. — Projection de Bragg du ferrotrioxalate sur le plan 001, soustraction faite des contributions des atomes de fer et de potassium.

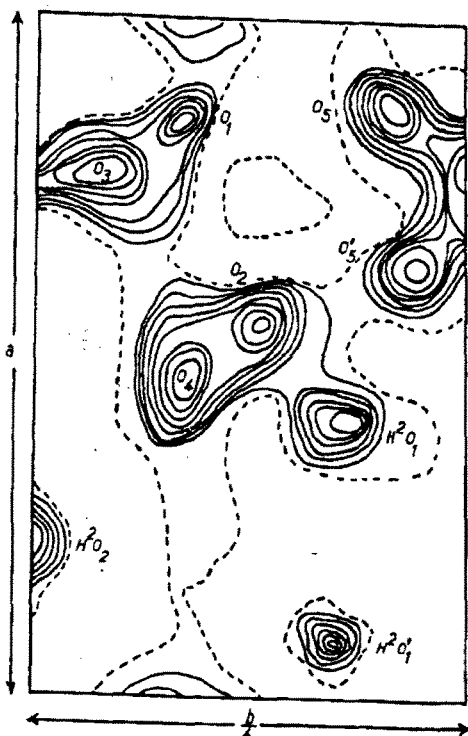


FIG. II-6. — Projection de Bragg du ferrotrioxalate sur le plan 001, soustraction faite des contributions des atomes de Fe, K et des oxygène ( $O'_1 O'_2 O'_3 O'_4 O'_5 O'_6$ ).

Les coordonnées  $y$  des différents atomes étaient vérifiées sur les projections de Bragg sur le plan (100) où tous les atomes étaient bien résolus. Cinq cycles de calculs de facteurs de structures et de séries différences nous ont permis de préciser les coordonnées atomiques indiquées dans le tableau suivant :

|                | $x/a$   | $y/b$   | $z/c$ |
|----------------|---------|---------|-------|
| Fe. ....       | 0,250   | 0,132   | 0,250 |
| $K_1$ .....    | — 0,015 | 0,078   | 0,666 |
| $K'_1$ .....   | 0,510   | 0,079   | 0,838 |
| $K_2$ .....    | 0,750   | 0,083   | 0,252 |
| $O_1$ .....    | 0,161   | 0,066   | 0,368 |
| $O_2$ .....    | 0,490   | 0,125   | 0,392 |
| $O_3$ .....    | 0,220   | 0,035   | 0,582 |
| $O_4$ .....    | 0,555   | 0,080   | 0,600 |
| $O_5$ .....    | 0,132   | 0,213   | 0,318 |
| $O_6$ .....    | 0,180   | 0,314   | 0,315 |
| $O'_1$ .....   | 0,330   | 0,060   | 0,138 |
| $O'_2$ .....   | 0,022   | 0,122   | 0,103 |
| $O'_3$ .....   | 0,260   | 0,030   | 0,925 |
| $O'_4$ .....   | — 0,068 | 0,072   | 0,898 |
| $O'_5$ .....   | 0,370   | 0,208   | 0,178 |
| $O'_6$ .....   | 0,410   | 0,308   | 0,164 |
| $C_1$ .....    | 0,253   | 0,068   | 0,485 |
| $C_2$ .....    | 0,435   | 0,098   | 0,498 |
| $C_3$ .....    | 0,205   | 0,261   | 0,288 |
| $C'_1$ .....   | 0,245   | 0,056   | 0,015 |
| $C'_2$ .....   | 0,050   | 0,088   | 0,003 |
| $C'_3$ .....   | 0,338   | 0,059   | 0,210 |
| $(H_2O)_1$ ... | 0,600   | 0,184   | 0,048 |
| $(H_2O)_1'$ .. | — 0,070 | 0,175   | 0,460 |
| $(H_2O)_2$ ..  | 0,248   | — 0,009 | 0,254 |

Beaucoup des facteurs calculés faibles n'ont pu être observés et si l'on calcule le facteur de reliabilité  $R = \frac{\sum [ |F_{obs}| - |F_{calc}| ]}{\sum |F_{obs}|}$  en introduisant tous les facteurs observés et calculés on a  $R = 0,208$  pour  $F_{okl}$  et  $R = 0,215$  pour  $F_{hko}$  mais, si l'on ne considère que les taches observées on trouve :

$$\begin{aligned} \text{pour } F_{hko} & R = 0,153 \\ \text{pour } F_{okl} & R = 0,149 \end{aligned}$$

#### Description de la structure.

L'ion Fe ( $C_2O_4$ )<sub>3</sub> a une configuration semblable à celle de l'ion Ir ( $C_2O_4$ )<sub>3</sub>. Les oxygène et les carbone d'un groupe  $C_2O_4$  sont coplanaires et les 6 oxygène qui entourent l'atome de fer forment approximativement un octaèdre, mais les distances des oxygène à l'atome central sont différentes de celles de l'ion Ir ( $C_2O_4$ )<sub>3</sub>.

La molécule  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$  est distordue par rapport à celle donnée pour  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ . Les ions K relient entre eux les ions complexes

Les ions K sont liés aussi à  $\text{O}_6$  et  $\text{O}_1$  appartenant à 2 autres molécules  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$  ainsi qu'à  $(\text{H}_2\text{O})_1$  et  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Ces potassium sont en-

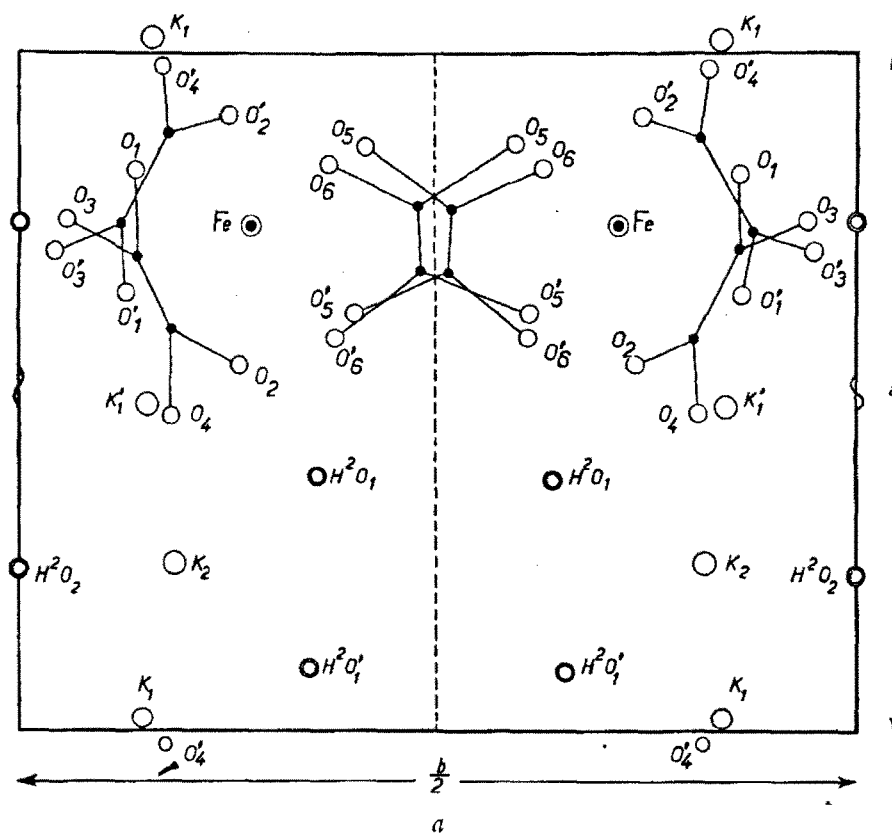
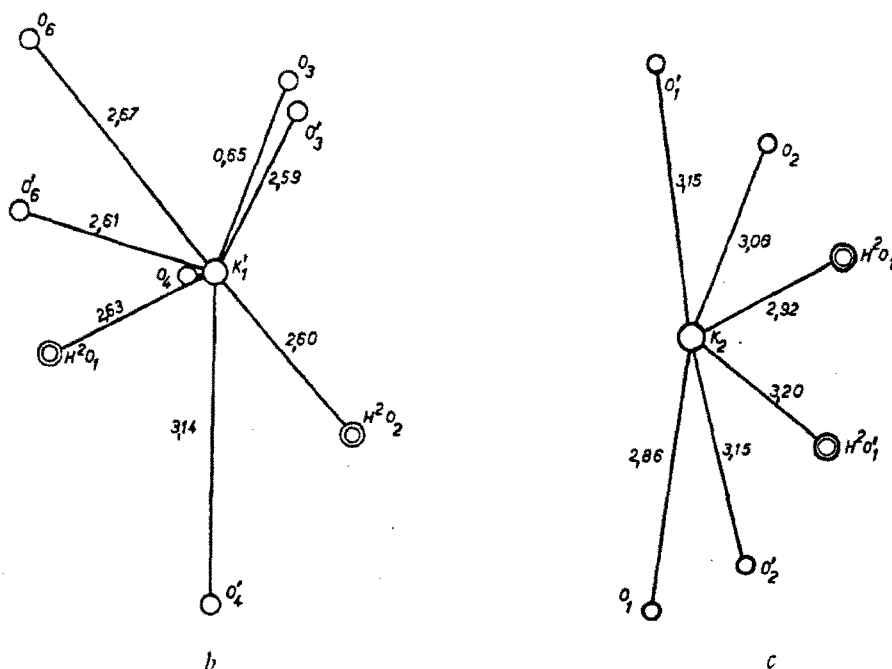


FIG. II-7.

a) Position des atomes en projection sur le plan (001).

b) Distances de l'atome de potassium  $\text{K}'_1$  aux oxygène et aux molécules d'eau les plus proches.

c) Distances de l'atome de potassium  $\text{K}_2$  aux oxygène et aux molécules d'eau les plus proches.



$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (fig. II-7 et II-8 a et b), l'ion  $\text{K}_2$  est lié aux atomes  $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}'_1, \text{O}'_2$  qui eux-mêmes entourent l'ion Fe et aussi à  $(\text{H}_2\text{O})_1$  et  $(\text{H}_2\text{O})'_1$ ; ces liaisons sont comprises entre 2,92 et 3,15 Å.

Les ions  $\text{K}_1$  et  $\text{K}'_1$  relient les atomes  $\text{O}_3, \text{O}_4$  de 2 molécules  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$  voisines, on passerait de l'une à l'autre par la translation  $c$ .

tourés de 8 oxygène à des distances comprises entre 2,64 et 3,05 Å.

Les molécules d'eau sont toutes trois liées à deux potassium et à deux oxygène, elles forment avec un des oxygène une liaison hydrogène de 2,48 Å pour  $(\text{H}_2\text{O})_1 - \text{O}_5$  et de 2,35 Å pour  $(\text{H}_2\text{O})_2 - \text{O}_2$ , celle-ci paraît extrêmement courte.

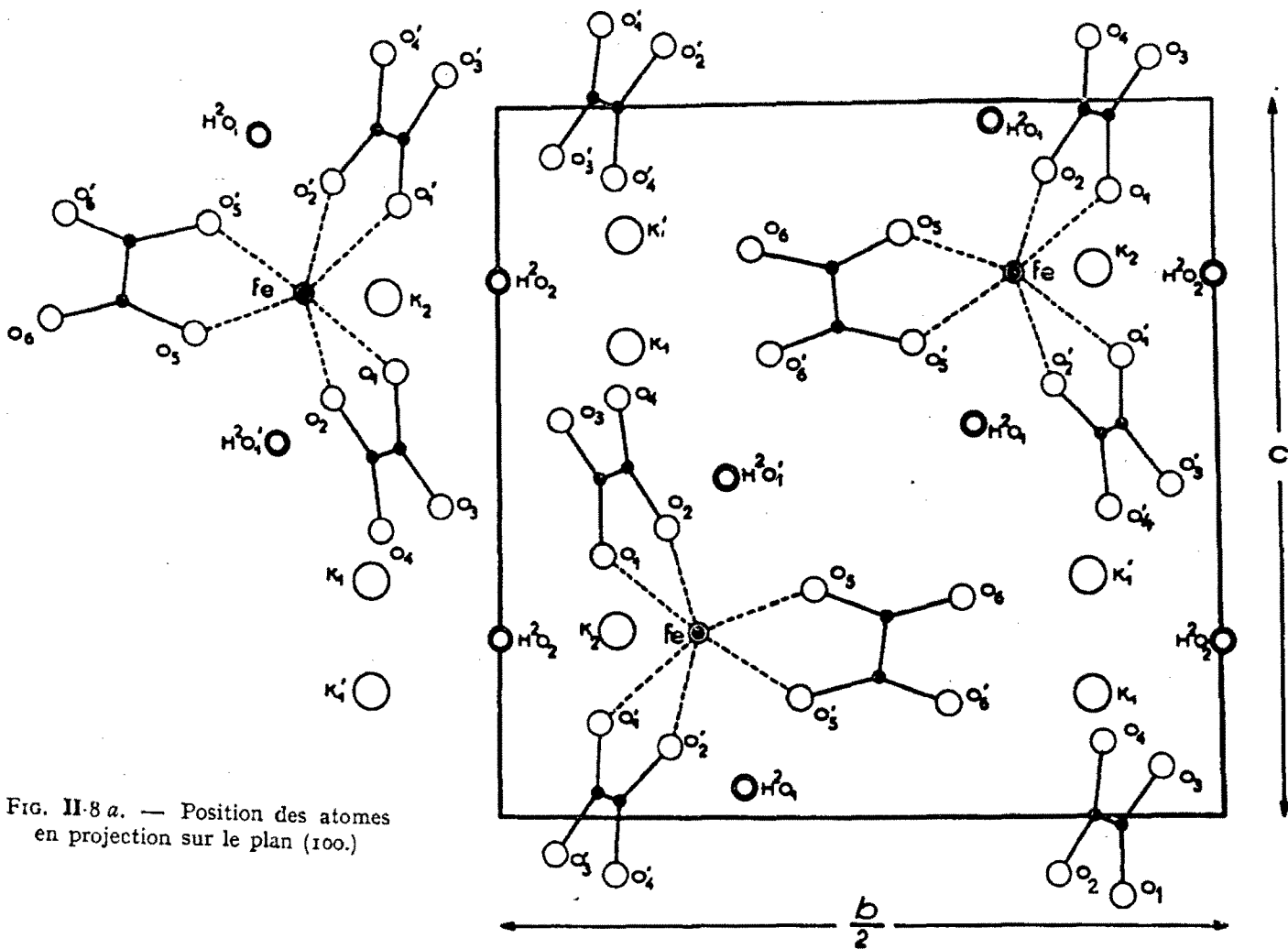


FIG. II-8 a. — Position des atomes en projection sur le plan (100.)

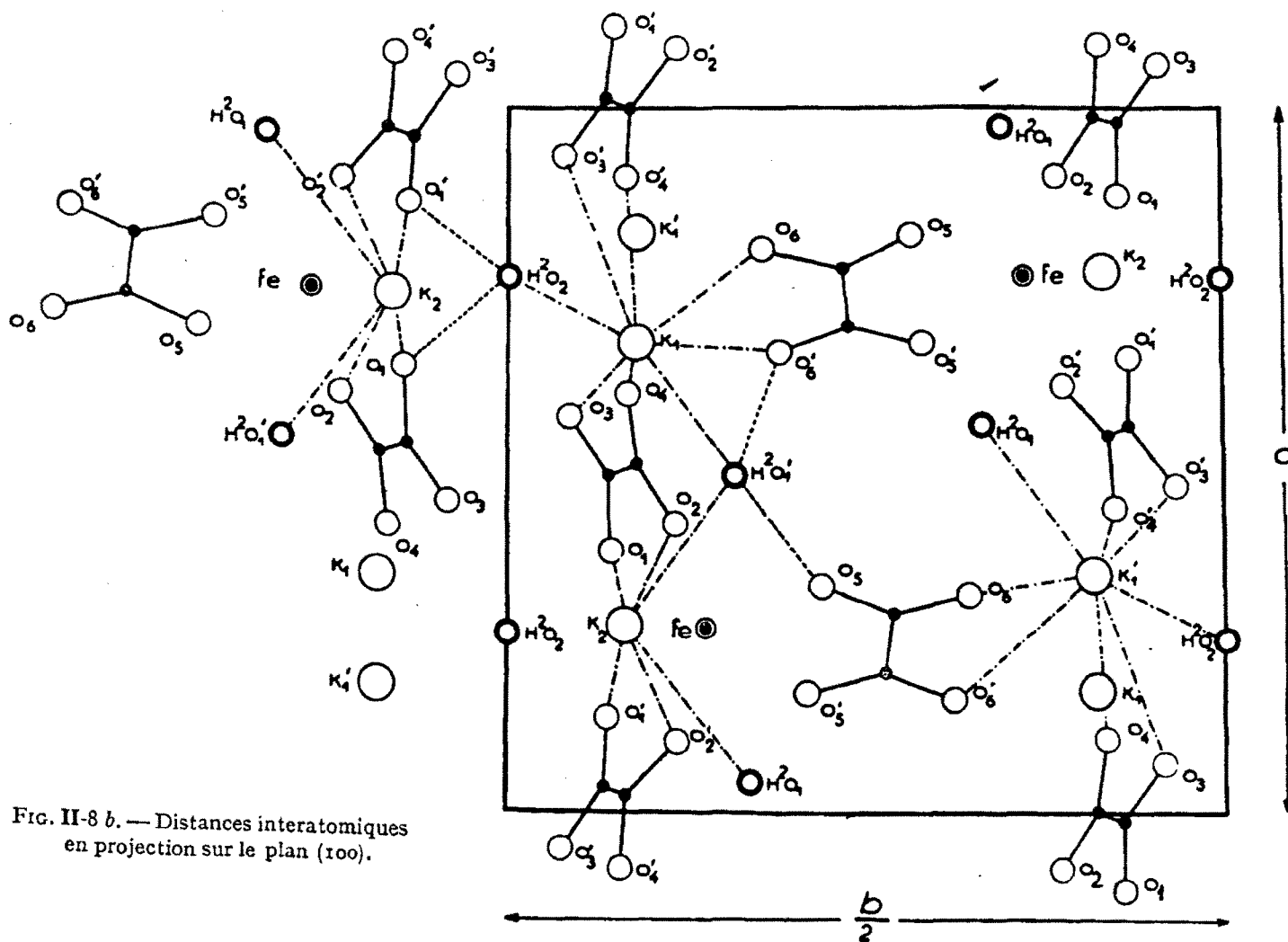


FIG. II-8 b. — Distances interatomiques en projection sur le plan (100).

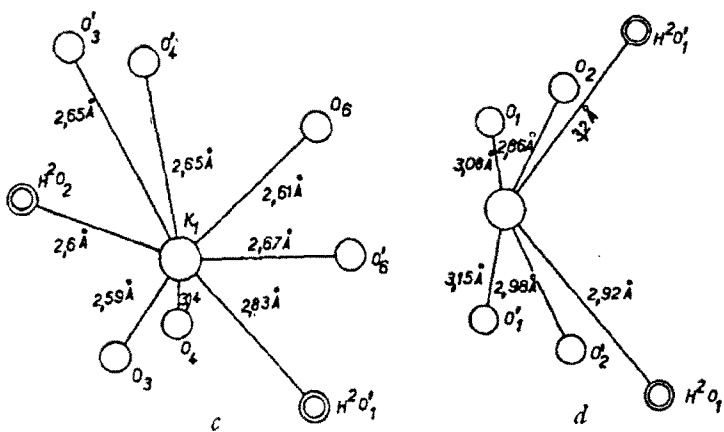


FIG. II-8. — c) Distances de l'atome de potassium K<sub>1</sub> aux oxygène et aux molécules d'eau les plus proches. d) Distances de l'atome de potassium K<sub>2</sub> aux oxygène et aux molécules d'eau les plus proches.

Les principales distances des atomes d'oxygène et les liaisons K — O sont données dans le tableau ci-dessous :

|                                                 |          |                                                  |          |
|-------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------|----------|
| Fe-O <sub>1</sub>                               | = 2,04 Å | O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>                   | = 2,68 Å |
| Fe-O' <sub>1</sub>                              | = 2,04 Å | O <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>                   | = 2,67 Å |
| Fe-O <sub>2</sub>                               | = 2,03 Å | O' <sub>1</sub> -O' <sub>2</sub>                 | = 2,61 Å |
| Fe-O' <sub>2</sub>                              | = 2,01 Å | O' <sub>3</sub> -O' <sub>4</sub>                 | = 2,59 Å |
| Fe-O <sub>5</sub>                               | = 2,04 Å | O <sub>5</sub> -O' <sub>5</sub>                  | = 2,60 Å |
| Fe-O' <sub>5</sub>                              | = 2,06 Å | O <sub>6</sub> -O' <sub>6</sub>                  | = 2,66 Å |
| K <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>                  | = 2,59 Å | C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>                   | = 1,25 Å |
| K <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>                  | = 3,14 Å | C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>                   | = 1,27 Å |
| K <sub>1</sub> -O <sub>6</sub>                  | = 2,61 Å | C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>                   | = 1,19 Å |
| K <sub>1</sub> -O' <sub>6</sub>                 | = 2,67 Å | C <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>                   | = 1,29 Å |
| K <sub>1</sub> -O' <sub>3</sub>                 | = 2,65 Å | C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>                   | = 1,56 Å |
| K <sub>1</sub> -O' <sub>4</sub>                 | = 2,65 Å |                                                  |          |
| K <sub>1</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> | = 2,60 Å | K' <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>                  | = 2,59 Å |
| K <sub>1</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> | = 2,83 Å | K' <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>                  | = 2,62 Å |
|                                                 |          | K' <sub>1</sub> -O' <sub>3</sub>                 | = 2,58 Å |
| K <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>                  | = 2,86 Å | K' <sub>1</sub> -O' <sub>4</sub>                 | = 3,1 Å  |
| K <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>                  | = 3,08 Å | K' <sub>1</sub> -O <sub>6</sub>                  | = 2,84 Å |
| K <sub>2</sub> -O' <sub>1</sub>                 | = 3,15 Å | K' <sub>1</sub> -O' <sub>6</sub>                 | = 2,65 Å |
| K <sub>2</sub> -O' <sub>2</sub>                 | = 2,98 Å | K' <sub>1</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> | = 2,96 Å |
| K <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> | = 2,92 Å | K' <sub>1</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> | = 2,71 Å |
| K <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> | = 3,2 Å  |                                                  |          |

**Précision des résultats.**

Cruickshank (1949) calcula la moyenne quadratique de l'erreur sur les coordonnées atomiques par les expressions suivantes pour le système monoclinique :

$$\sigma(x) = \frac{[\sigma(A_h)^2 - \cos^2 \beta \sigma(A_l)^2]^{1/2}}{A_{hh} \sin^2 \beta}$$

$$\sigma(y) = \frac{\sigma(A_k)}{A_{hh}}$$

$$\sigma(z) = \frac{[\sigma(A_l)^2 - \cos^2 \beta \sigma(A_h)^2]^{1/2}}{A_{hh} \sin^2 \beta}$$

avec :

$$\sigma(A_h) = \frac{2\pi}{aV} [\sum_{hkl} m h^2 (\Delta F_{hkl})^2]^{1/2}$$

et

$$A_{hh} = \left( \frac{\delta^2 \rho}{\delta r^2} \right)_{r=0}$$

*m* étant le facteur de multiplicité du facteur de structure sur les positions atomiques. L'erreur est :

$$\sigma^2(a) = \sigma^2(x) + \sigma^2(y) + \sigma^2(z)$$

ces valeurs sont les limites supérieures de l'erreur plutôt que l'erreur moyenne et en général des différences bien plus petites que ces valeurs calculées entraînent des différences notables sur les facteurs de structure.

Ainsi sur Fe les erreurs calculées seraient :

|          |            |            |            |             |
|----------|------------|------------|------------|-------------|
|          | $\sigma x$ | $\sigma y$ | $\sigma z$ | $\sigma(a)$ |
| Fe. .... | 0,004 Å    | 0,002 Å    | 0,005 Å    | 0,006 Å     |
| K. ....  | 0,008 Å    | 0,012 Å    | 0,010 Å    | 0,017 Å     |

l'atome lourd est obtenu avec précision et les atomes de potassium sont aussi bien déterminés, quant aux oxygène, leurs positions sont obtenues avec moins de précision, mais dans le cas du ferotrioxalate où l'on a pu soustraire les atomes lourds, l'erreur sur leurs positions atomiques était comprise entre :

0,03 et 0,06 Å

**Facteurs de structure observés et calculés pour le Ferotrioxalate de potassium.**

| <i>hkl</i> | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> | <i>hkl</i> | F <sub>o</sub> | F <sub>c</sub> |
|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| 020        | 100            | 144            | 012        | 0              | — 10           |
| 040        | 142            | —157           | 022        | 50             | 47             |
| 060        | 195            | —195           | 032        | 12             | 5              |
| 080        | 140            | —141           | 042        | 48             | 34             |
| 0100       | 60             | 48             | 052        | 0              | 2              |
| 0120       | 76             | 77             | 062        | 60             | 62             |
| 0140       | 130            | 121            | 072        | 20             | — 17           |
| 0160       | 75             | 70             | 082        | 60             | — 64           |
| 0180       | 100            | —137           | 092        | 0              | 13             |
| 0200       | 145            | —131           | 0102       | 35             | — 40           |
| 0220       | 0              | 23             | 0112       | 16             | — 20           |
| 0240       | 60             | 69             | 0122       | 18             | — 18           |
|            |                |                | 0132       | 12             | — 2            |
|            |                |                | 0142       | 96             | —106           |
| 002        | 160            | —157           | 0152       | 21             | 21             |
| 004        | 26             | —159           | 0162       | 46             | — 41           |
| 006        | 0              | — 12           | 0172       | 0              | 10             |
| 008        | 64             | 66             | 0182       | 92             | 92             |
| 0010       | 45             | — 70           | 0192       | 20             | 21             |

| <i>hkl</i> | F <sub>0</sub> | F <sub>c</sub> | <i>hkl</i> | F <sub>0</sub> | F <sub>c</sub> | <i>hkl</i> | F <sub>0</sub> | F <sub>c</sub> | <i>hkl</i> | F <sub>0</sub> | F <sub>c</sub> |
|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| 0012       | 135            | 140            | 0202       | 45             | 43             | 0125       | 20             | 21             | 0127       | 0              | — 38           |
|            |                |                | 0212       | 0              | — 7            | 0135       | 0              | — 7            | 0137       | 0              | 14             |
|            |                |                | 0222       | 37             | — 37           | 0145       | 0              | — 15           | 0147       | 60             | 84             |
| 011        | 0              | 0              | 0232       | 0              | — 5            | 0155       | 0              | 1              | 0157       | 0              | 0              |
| 021        | 75             | —113           | 0242       | 46             | — 56           | 0165       | 90             | — 98           | 0167       | 77             | 90             |
| 031        | 0              | 18             |            |                |                | 0175       | 0              | — 13           | 0177       | 0              | — 12           |
| 041        | 46             | 70             |            |                |                | 0187       | 50             | 65             | 0410       | 50             | 50             |
| 051        | 0              | 15             |            |                |                | 0197       | 0              | 10             | 0510       | 0              | — 4            |
| 061        | 135            | 127            | 013        | 0              | — 9            |            |                |                | 0610       | 0              | — 2            |
| 071        | 10             | — 2            | 023        | 75             | 77             |            |                |                |            |                |                |
| 081        | 25             | — 18           | 033        | 15             | 9              | 018        | 0              | 0              |            |                |                |
| 091        | 0              | — 1            | 043        | 100            | 102            | 028        | 52             | 59             | 0111       |                | — 4            |
| 0101       | 122            | —117           | 053        | 0              | — 3            | 038        | 0              | — 2            | 0211       |                | — 10           |
| 0111       | 0              | — 1            | 063        | 31             | — 26           | 048        | 90             | — 82           | 0311       |                | — 11           |
| 0121       | 40             | 45             | 073        | 16             | — 8            | 058        | 0              | — 12           | 0411       | 65             | — 68           |
| 0131       | 15             | — 11           | 083        | 25             | — 20           | 068        | 60             | — 42           | 0511       | 0              | 11             |
| 0141       | 90             | 84             | 093        | 25             | 16             | 078        | 0              | — 10           | 0611       | 48             | — 49           |
| 0151       | 0              | 10             | 0103       | 40             | 32             | 088        | 55             | 65             |            |                |                |
| 0161       | 21             | — 13           | 0113       | 0              | — 7            | 098        | 0              | 5              |            |                |                |
| 0171       | 0              | 10             | 0123       | 0              | — 13           | 0108       | 0              | — 16           | 0112       | 0              | 16             |
| 0181       | 24             | 10             | 0133       | 0              | 3              | 0118       | 0              | 0              | 0212       | 60             | 56             |
| 0191       | 0              | — 3            | 0143       | 0              | 15             | 0128       | 0              | — 2            | 0312       | 0              | — 14           |
| 0201       | 15             | — 16           | 0153       | 0              | 7              | 0138       | 0              | 19             | 0412       | 65             | — 67           |
| 0211       | 0              | — 3            | 0163       | 92             | 96             | 0148       | 38             | 54             | 0512       | 0              | — 10           |
| 0221       | 18             | 22             | 0173       | 32             | — 17           | 0158       | 0              | 0              | 0612       | 55             | — 50           |
| 0231       | 0              | — 10           | 0183       | 28             | — 21           | 0168       | 50             | 45             |            |                |                |
| 0241       | 50             | 69             | 0193       | 0              | — 9            | 0178       | 0              | — 23           |            |                |                |
| 0203       | 80             | — 76           | 0185       | 60             | — 78           | 0188       | 0              | — 20           |            |                |                |
| 0213       | 18             | 5              | 0195       | 15             | — 4            | 0198       | 0              | 0              | 100        | 13             | — 14           |
| 0223       | 65             | — 76           | 0205       | 95             | 100            | 0208       | 0              | — 1            | 200        | 64             | — 55           |
| 0232       | 0              | 6              | 0215       | 0              | 27             | 0218       | 28             | — 19           | 300        | 25             | — 25           |
| 0243       | 21             | 22             | 0225       | 80             | 87             |            |                |                | 400        | 184            | 212            |
|            |                |                |            |                |                |            |                |                | 500        | 30             | 32             |
| 014        | 0              | — 8            | 016        | 0              | 12             | 019        | 0              | — 7            | 600        | 60             | — 49           |
| 024        | 36             | — 27           | 026        | 40             | — 44           | 029        | 100            | —105           | 700        | 0              | — 16           |
| 034        | 15             | 9              | 036        | 0              | — 7            | 039        | 0              | 8              | 800        | 100            | 133            |
| 044        | 20             | — 16           | 046        | 50             | 49             | 049        | 60             | — 55           | 900        | 0              | 3              |
| 054        | 0              | — 4            | 056        | 0              | — 11           | 059        | 0              | 6              | 1000       | 30             | — 45           |
| 064        | 60             | 59             | 066        | 49             | — 60           | 069        | 0              | 13             |            |                |                |
| 074        | 0              | 3              | 076        | 0              | 7              | 079        | 0              | 1              |            |                |                |
| 084        | 96             | 106            | 086        | 129            | —138           | 089        | 0              | — 7            | 110        | 180            | —185           |
| 094        | 22             | 21             | 096        | 0              | — 3            | 099        | 0              | 0              | 120        | 0              | 28             |
| 0104       | 0              | — 10           | 0106       | 0              | 45             | 0109       | 0              | 7              | 130        | 21             | — 22           |
| 0114       | 15             | — 12           | 0116       | 0              | 9              | 0119       | 0              | — 16           | 140        | 0              | — 11           |
| 0124       | 0              | — 2            | 0126       | 75             | 64             | 0129       | 0              | 17             | 150        | 26             | — 40           |
| 0134       | 0              | 12             | 0136       | 0              | 13             | 0139       | 0              | — 1            | 160        | 0              | — 7            |
| 0144       | 0              | — 5            | 0146       | 21             | 17             | 0149       | 0              | 2              | 170        | 41             | — 38           |
| 0154       | 0              | 11             | 0156       | 0              | — 5            | 0159       | 0              | 4              | 180        | 28             | 23             |
| 0164       | 0              | 5              | 0166       | 20             | — 28           | 0169       | 0              | — 17           | 190        | 123            | —120           |
| 0174       | 0              | 15             | 0176       | 0              | — 12           | 0179       | 0              | 11             | 1100       | 15             | — 25           |
| 0184       | 42             | — 22           | 0186       | 40             | 22             | 0189       | — 39           | 40             | 1110       | 65             | — 60           |
| 0194       | 15             | 12             | 0196       | 0              | 3              |            |                |                | 1120       | 0              | 5              |
| 0204       | 0              | 20             | 0206       | 0              | 24             |            |                |                | 1130       | 110            | 108            |
| 0214       | 0              | 12             | 0216       | 0              | 3              | 0110       | 0              | 13             | 1140       | 0              | 11             |
| 0224       | 78             | 82             | 0226       | 38             | — 45           | 0210       | 0              | — 24           | 1150       | 68             | 62             |
|            |                |                |            |                |                | 0310       | 0              | 10             | 1160       | 20             | 1              |
| 015        | 0              | — 4            | 017        | 0              | 2              | 1170       | 56             | — 41           | 410        | 28             | 31             |
| 025        | 170            | —169           | 027        | 115            | 126            | 1180       | 0              | 24             | 420        | 180            | 169            |
| 035        | 0              | 0              | 037        | 0              | 19             | 1190       | 0              | — 1            | 430        | 30             | — 15           |
| 045        | 50             | — 46           | 047        | 55             | 48             | 1200       | 20             | — 23           | 440        | 122            | —126           |
| 055        | 0              | 1              | 057        | 0              | — 17           |            |                |                | 450        | 0              | 6              |
| 065        | 72             | 68             | 067        | 82             | — 91           |            |                |                | 460        | 85             | —107           |
| 075        | 0              | 1              | 077        | 0              | — 9            | 210        | 25             | 5              | 470        | 42             | 34             |
| 085        | 62             | 61             | 087        | 37             | — 34           | 220        | 30             | — 25           | 480        | 52             | 42             |
| 095        | 0              | 3              | 097        | 0              | — 4            | 230        | 10             | — 6            | 490        | 0              | — 8            |
| 0105       | 75             | 103            | 0107       | 0              | — 16           | 240        | 93             | — 92           | 4100       | 0              | — 13           |
| 0115       | 0              | — 2            | 0117       | 0              | — 16           | 250        | 5              | — 1            | 4110       | 0              | 2              |



| <i>hkl</i> | $ F_o $ | $F_c$ | <i>hkl</i> | $ F_o $ | $F_c$ |
|------------|---------|-------|------------|---------|-------|
| 260        | 108     | — 97  | 4120       | 48      | 49    |
| 270        | 20      | 4     | 4130       | 0       | 0     |
| 280        | 111     | — 87  | 4140       | 72      | 82    |
| 290        | 30      | 22    | 4150       | 0       | — 17  |
| 2100       | 63      | 69    | 4160       | 0       | 27    |
| 2110       | 0       | — 7   | 4170       | 0       | 7     |
| 2120       | 97      | 93    | 4180       | 76      | —107  |
| 2130       | 0       | 8     | 4190       | 0       | 2     |
| 2140       | 0       | 14    | 4200       | 64      | — 78  |
| 2150       | 0       | — 6   | 4210       | 0       | 1     |
| 2160       | 28      | — 37  |            |         |       |
| 2170       | 0       | 2     |            |         |       |
| 2180       | 0       | — 9   | 510        | 0       | 11    |
| 2190       | 0       | — 1   | 520        | 16      | — 18  |
| 2200       | 40      | — 35  | 530        | 21      | — 9   |
| 2210       | 0       | 25    | 540        | 28      | 15    |
| 2220       | 40      | — 38  | 550        | 100     | 92    |
|            |         |       | 560        | 0       | 12    |
|            |         |       | 570        | 0       | 22    |
| 310        | 50      | 47    | 580        | 0       | — 17  |
| 320        | 0       | 2     | 590        | 130     | —135  |
| 330        | 72      | 63    | 5100       | 0       | 16    |
| 340        | 20      | 6     | 5110       | 66      | — 68  |
| 350        | 34      | — 27  | 5120       | 0       | — 18  |
| 360        | 12      | — 6   | 5130       | 45      | 52    |
| 370        | 61      | 54    | 5140       | 0       | — 19  |
| 380        | 27      | 7     | 5150       | 60      | 66    |
| 390        | 91      | 103   |            |         |       |
| 3100       | 30      | — 19  |            |         |       |
| 3110       | 29      | — 26  |            |         |       |
| 3120       | 12      | — 4   | 610        | 0       | — 20  |
| 3130       | 50      | — 45  | 620        | 0       | — 4   |
| 3140       | 0       | 2     | 630        | 0       | — 7   |
| 3150       | 20      | — 56  | 640        | 34      | 27    |
| 3160       | 0       | 11    | 650        | 0       | — 15  |
| 3170       | 56      | 42    | 660        | 61      | — 72  |
| 3180       | 0       | 12    | 670        | 0       | 7     |
| 3190       | 38      | 35    | 680        | 40      | — 47  |
| 3200       | 30      | — 37  | 690        | 0       | 8     |
| 3210       | 33      | — 37  | 6100       | 0       | 2     |
|            |         |       | 6110       | 0       |       |
|            |         |       | 6120       | 30      | 40    |

Nous reviendrons sur cette structure pour la comparer avec celles de l'iridotrioxalate et du rhodotrioxalate, mais comme nous disposions de quelques cristaux d'aluminotrioxalate de potassium, nous en avons examiné la maille cristalline, afin de vérifier si ce sel était isomorphe des complexes à 3 H<sub>2</sub>O.

#### Maille cristalline de l'aluminotrioxalate de K racémique.

Ce sel a été préparé par Rosenheim Rammelsberg (1899); Wyrouboff a décrit ces cristaux en 1900, puis Knaggs (1922).

Les cristaux sont incolores, transparents, avec de magnifiques faces très réfléchissantes : la face la mieux développée est (010) qui est très large, la face (110) et les faces (111).

Ils sont allongés suivant *a* si l'on prend la

même définition des axes que pour les composés du fer et du chrome.

Les dimensions de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 7,65 \text{ \AA} \pm 0,04 \\ b &= 19,78 \text{ \AA} \pm 0,02 \quad \beta = 106^\circ 2 \\ c &= 10,32 \text{ \AA} \pm 0,04 \end{aligned}$$

Avec 4 molécules Al (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>K<sub>3</sub>, hydratées à 3 H<sub>2</sub>O, la densité calculée est dans ce cas 2,033 et celle mesurée 2,04 g/cm<sup>3</sup>.

Ainsi l'aluminotrioxalate de potassium fait bien partie du même groupe des complexes à 3H<sub>2</sub>O que le fer et le chrome, ceux justement dont les corps actifs n'ont pu être isolés, du moins à l'état cristallin.

#### CONCLUSION

De l'étude cristallographique des trioxalates complexes nous allons pouvoir tirer des renseignements comparatifs à la fois sur les ions M (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et sur leur enchaînement dans le cristal.

#### Structure et stabilité de l'ion complexe.

La stabilité de l'ion peut être prévue *a priori* par la règle de Sidgwick : au nombre *Z* d'électrons de l'atome métallique central, on ajoute celui des électrons fournis par les ions C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, soit 4 par groupe C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; chacun de ceux-ci est lié à l'atome central par 2 oxygène fournissant chacun 2 électrons. On retranche les 3 électrons correspondant à l'électrovalence de l'ion complexe et on obtient le nombre atomique effectif.

Dans le cas des trioxalates le nombre atomique effectif *N<sub>e</sub>* est donné par :

$$N_e = Z_M + 12 - 3$$

où *Z<sub>M</sub>* est le numéro atomique de l'atome central.

Le tableau suivant donne le nombre atomique effectif des différents complexes de cette série ainsi que le nombre atomique *Z'* du gaz rare le plus voisin

| M  | <i>Z<sub>M</sub></i> | <i>N<sub>e</sub></i> | <i>Z'</i> | système cristallin |                                   |
|----|----------------------|----------------------|-----------|--------------------|-----------------------------------|
| Al | 13                   | 22                   | 18        | monoclinique       |                                   |
| Cr | 24                   | 33                   | 36        | monoclinique       | dédoublable<br>mais très instable |
| Mn | 25                   | 35                   | 36        | monoclinique       |                                   |
| Fe | 26                   | 35                   | 36        | monoclinique       |                                   |
| Co | 27                   | 36                   | 36        | triclinique        | dédoublable                       |
| Ru | 44                   | 43                   | 54        | monoclinique       |                                   |
| Rh | 45                   | 54                   | 54        | triclinique        | dédoublable                       |
| Ir | 77                   | 86                   | 86        | triclinique        | dédoublable                       |

Un complexe est très stable, donc dédoublable en ses isomères optiques, si le nombre atomique effectif est égal au nombre atomique d'un gaz rare. Cette règle empirique traduit le fait que, dans ces conditions, l'atome métallique est entouré par des couches électroniques complètes, plus ou moins déformées par la présence des ions voisins.

On constate que les trois complexes stables capables de cristalliser sous forme active ont bien un numéro atomique effectif égal au numéro atomique d'un gaz rare et ils cristallisent dans le système triclinique : ce sont des complexes parfaits. Johnson (1932) avait étudié partiellement ces complexes et vérifié leur propriétés magnétiques, propriétés liées à la structure électronique de l'ion complexe et qui pourront permettre de distinguer complexes parfaits et combinaisons moléculaires.

Il concluait que dans les complexes parfaits les liaisons entre l'atome central et les ions  $C_2O_4$  sont du type covalent. Toutes les orbitales étant occupées, l'ion complexe est diamagnétique : c'est le cas de l'iridotrioxalate, du cobaltotrioxalate, du rhodotrioxalate.

Les liaisons covalentes, plus solides, sont aussi plus courtes que les liaisons ioniques. La distance  $M-O$  doit donc être inférieure à la somme des 2 rayons ioniques. C'est le cas des complexes de rhodium et d'iridium :

| M       | Rayon atomique | Somme des rayons atomiques $M + O$ | Distances $M - O$ expérimentales |
|---------|----------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Ir .... | 0,66 Å         | 1,98                               | 1,96                             |
| Rh ...  | 0,66 Å         | 1,98                               | 1,96                             |
| Fe ...  | 0,60 Å         | 1,92                               | 2,04 Å                           |

Au contraire dans les complexes imparfaits les liaisons  $M-O$  présentent plutôt un caractère ionique, ces composés sont donc moins stables, et difficiles ou même impossibles à dédoubler. De plus, si l'ion central possède des couches incomplètes, le complexe est paramagnétique ; c'est le cas de Cr, Mn, Fe. L'aluminotrioxalate fait exception, l'ion Al étant diamagnétique. Quelques auteurs (Thomas, 1921) et (Wahl, 1927) affirment avoir dédoublé le ferotrioxalate et l'aluminotrioxalate, mais Johnson (1935), puis Jaeger affirment n'avoir jamais pu répéter cette expérience. Delépine (1934), par la méthode des racémiques actifs, n'a jamais pu mettre en évidence le pouvoir rotatoire des sels de Fe et Al, alors qu'il a pu mesurer celui des sels de Co et Cr.

### Configuration de l'ion complexe.

Werner avait prévu par des considérations de symétrie la forme des ions complexes : l'ion métallique est au centre d'un octaèdre régulier.

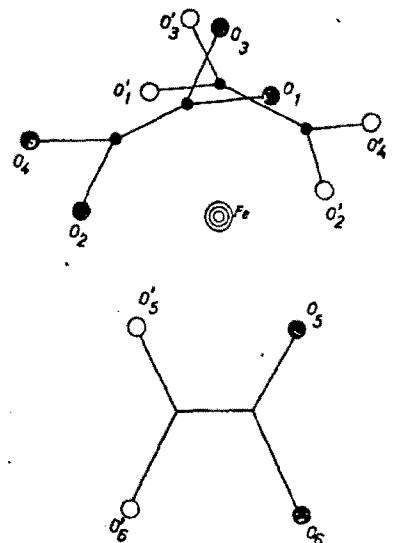


FIG. II-9. — Schéma de l'ion  $Fe(C_2O_4)_3$ .

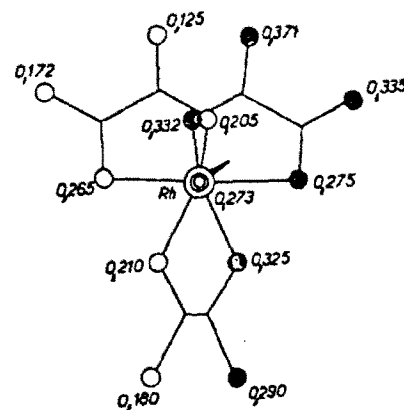


FIG. II-10 a. — Schéma de l'ion  $Rh(C_2O_4)_3$ .

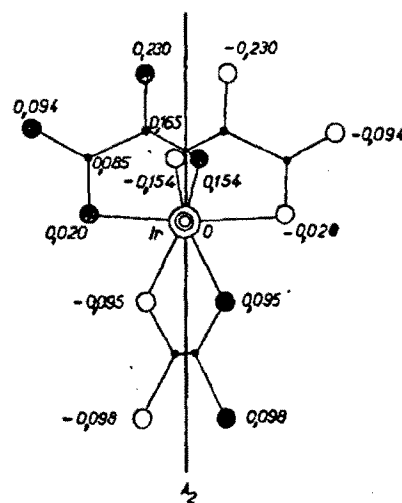


FIG. II-10 b. — Schéma de l'ion  $Ir(C_2O_4)_3$ .

Considérons 3 arêtes non concordantes : les ions  $C_2O_4$  sont dans les 3 plans s'appuyant sur ces 3 arêtes et passant par le centre.

Notre étude a confirmé la forme octaédrique proposée par Werner tout en lui apportant quelques légères déformations (fig. II-9 et II-10), les atomes d'oxygène  $O_5$  et  $O'_5$  sont, dans les 3 structures, plus éloignés de l'atome central que les atomes  $O_1O'_1$   $O_2O'_1$ , l'octaèdre n'est pas régulier et de plus les plans des ions  $C_2O_4$  sont légèrement inclinés par rapport à leur position théorique. L'ion complexe est distordu par rapport au schéma théorique, cette distorsion est certainement due à l'action du champ cristallin sur les ions et n'existerait pas en solution, où les ions auraient alors la structure de Werner.

Pauling (1935) a expliqué cette forme octaédrique par la considération des orbitales électroniques. Chaque ion d'iridium est entouré de 86 électrons, 74 électrons de Ir et six paires d'électrons provenant des ions  $C_2O_4$ . Si 2 seulement des orbitales 5 *d* sont disponibles pour se combiner avec les orbitales *s* et *p*, il peut se former 6 orbitales de liaison et ces liaisons sont dirigées vers les sommets d'un octaèdre régulier. Ceci s'accorde parfaitement avec le schéma de Werner et, dans le cas de l'iridotrioxalate, les directions de liaison sont déplacées puisque les atomes d'oxygène ne sont pas indépendants comme c'est le cas pour les liaisons  $NH_3 - N$  dans  $[Co(NH_3)_6]I_3$ . De plus, le champ cristallin dû essentiellement aux ions K voisins est dissymétrique et entraîne une distorsion de la structure.

L'explication de Pauling est valable dans le cas des complexes parfaits. Si les liaisons entre l'atome central et les ions  $(C_2O_4)$  sont ioniques, la forme octaédrique est une forme stable, et les liaisons  $Fe - O$  ne sont plus dirigées, les déformations sont alors plus importantes pour un champ cristallin donné. Nos résultats semblent confirmer les prévisions de Pauling, mais il est difficile, étant donné la précision de nos mesures, d'être catégorique sur des différences très petites. Si l'on compare la stabilité des différents complexes, c'est le sel d'iridium qui, racémique ou actif, est le plus stable, puis ceux de Rh, Co, Cr, etc... On peut donc penser que les valences électrostatiques sont assez solides pour maintenir les groupes coordonnés et ne pas permettre une dissociation de l'ion complexe. Ces groupes auraient cependant des possibilités de déplacements et c'est par déplacements intramoléculaires que se produirait la racémisation.

L'ion Rh  $(C_2O_4)_3$  par exemple, que nous avons décrit précédemment, pourra par une rotation des atomes  $O_5 - O_6$  se transformer en un ion analogue à celui de Ir  $(C_2O_4)_3$ , l'hypothèse de la mobilité de cet ion  $C_2O_4$ ,  $(O_5O'_5O_6O'_6)$  peut s'appuyer sur le fait que dans les 3 complexes étudiés les liaisons  $M - O_5$   $M - O'_5$  sont toujours plus longues, donc plus fragiles que les autres liaisons  $M - O$  de l'ion complexe. Ces observations confirment les essais de Long (1939) sur les échanges d'ions  $C_2O_4$  avec les ions  $M(C_2O_4)_3$ . Il n'y a aucun échange avec Co et Cr et au contraire échangé rapide avec Al et Fe, ce qui implique un mécanisme interne de racémisation.

#### Édifice cristallin.

Les cristaux actifs possèdent des axes ternaires hélicoïdaux et les ions  $M(C_2O_4)_3$  admettent bien un axe ternaire vrai ; mais aucune raison de symétrie ne les oblige à se trouver sur un axe ternaire hélicoïdal. Quand ils sont sur un axe binaire, c'est la position la plus symétrique compatible avec leur structure et tel est le cas de l'iridotrioxalate. L'existence d'un axe hélicoïdal entraîne normalement un pouvoir rotatoire cristallin, qui se superpose au pouvoir rotatoire moléculaire. C'est ce qui explique les résultats de Longchambon (1924) pour les rhodotrioxalates : les pouvoirs rotatoires en solution et à l'état cristallin varient avec la longueur d'onde, ils sont positifs pour les petites longueurs d'onde, négatifs pour les grandes, les points d'inversion se produisent à des longueurs d'onde différentes, ce qui exclut l'hypothèse que le pouvoir rotatoire du cristal provienne d'une orientation des molécules toutes parallèles entre elles (J. P. Mathieu, 1938).

Nous avons constaté que l'iridotrioxalate et le rhodotrioxalate actif, bien que chimiquement semblables, donnant des cristaux mixtes et des racémiques actifs n'ont pas la même structure cristalline. Il est d'ailleurs à noter que les faciès des cristaux sont différents et que les mesures d'angles faites par Jaeger excluent un isomorphisme total de ces deux complexes. Pour le sel de rhodium la maille est environ 2 fois plus grande et si dans l'iridotrioxalate les ions complexes  $Ir(C_2O_4)_3$ , placés sur l'axe binaire, s'enroulent autour de l'axe ternaire hélicoïdal, dans le rhodotrioxalate, c'est une sorte de doublet 2 Rh  $(C_2O_4)$  dont la ligne Rh-Rh est parallèle à  $Oz$  et perpendiculaire à l'axe binaire, qui s'enroule autour de l'axe hélicoïdal. Mais la différence

essentielle avec  $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)$  est la forme de l'ion  $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (fig. II-10) qui motive la position différente des ions K. Cependant l'enchaînement des oxygène par les ions positifs est très semblable dans les 2 structures (nombre d'atomes d'oxygène entourant chaque potassium).

Les rayons X ne peuvent nous renseigner, du moins pas la recherche structurale, sur la configuration absolue d'un cristal, à savoir, lequel des deux inverses optiques correspond à la molécule dextrogyre par exemple.

Notre étude cristallographique ne pourra distinguer que la configuration relative de l'ion complexe : en effet, si l'on suppose un enroulement particulier de l'axe ternaire hélicoïdal, par exemple à droite, il lui correspond une structure bien déterminée de l'ion complexe lui-même ; donc sa configuration est définie par rapport au cristal, et prises dans ce sens les configurations des ions  $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  et  $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  sont différentes par rapport à un même sens d'enroulement des ions dans le cristal.

Les cristaux de rhodotrioxalate sont moins stables que ceux d'iridium, ils peuvent se décomposer ou se racémiser plus rapidement. Cette structure différente des ions s'étend-elle au racémique ? Et, dans le cas du racémique actif, comment peuvent se disposer dans une maille triclinique 2 ions de structure différente ? Les problèmes ne sont pas encore résolus et par ailleurs il serait intéressant de connaître la structure des autres complexes de cette série, tel le cobaltotrioxalate qui cristallise avec  $3,5 \text{ H}_2\text{O}$ , afin de voir s'il s'apparente à l'un des deux types de complexes que nous avons étudiés. Pour les racémiques à  $3 \text{ H}_2\text{O}$ , le problème semble résolu, du moins pour les sels de potassium, dans les cas où l'atome central a un diamètre voisin de celui du Cr ou du Fe que nous avons étudiés. Il est bien certain que toute permutation des atomes aussi bien du métal trivalent que de l'alcalin, apportera des perturbations dans l'édifice cristallin et posera le problème d'une nouvelle structure.

## BIBLIOGRAPHIE. II

- CRUICKSHANK (1949). — *Acta Cryst.*, 2, 65.  
 DELÉPINE (1934). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1256.  
 JOHNSON (1932). — *Trans. Faraday Soc.*, 28, 845.  
 JOHNSON (1935). — *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1612, 1632.  
 JOHNSON et MEAD (1933). — *Trans. Faraday Soc.*, 29, 626.  
 KNAGGS (1922). — *J. chem. Soc., G.-B.*, 121, 2069.  
 LONG (1939). — *J. amer. chem. Soc.*, 61, 570.  
 LONG (1941). — *J. amer. chem. Soc.*, 63, 557, 1363.  
 LONGCHAMBON (1924). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 22, 1829.  
 VAN NIEKERK et SCHOENING (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 196.  
 MATHIEU, J.-P. (1938). — *Aperçus récents sur la stéréochimie des complexes minéraux*.  
 PAULING (1935). — *La liaison chimique*.  
 RAMMELSBERG (1854). — *Ann. Phys., Dtsch.*, 93, 24.  
 ROSENHEIM (1899). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 21, 1.  
 THOMAS (1921). — *J. chem. Soc., G.-B.*, 119, 1140.  
 WAHL (1927). — *Ber. dtsh. chem. gesellsch.*, 60, 399.  
 WYROUBOFF (1900). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 23, 65.