

ment dicyanoéthylène, qui a pour effet d'éloigner l'atome d'azote N(11) de l'atome d'hydrogène H(2). En faisant l'hypothèse d'une molécule rigoureusement plane ayant des angles valencielles de 120° , ces 2 atomes sont séparés par une distance inférieure à 2 Å. Or le calcul montre que cette distance N(11)···H(1) (2,75 Å) est légèrement supérieure à la somme de leurs rayons de van der Waals (2,7 Å). Elle résulte de l'ouverture des angles C(2)–C(1)–C(7) ($125,3^\circ$), C(1)–C(7)–C(8) ($130,4^\circ$), C(7)–C(8)–C(10) ($126,7^\circ$) et C(8)–C(10)–N(11) ($177,3^\circ$) ainsi que de la rotation autour de la liaison C(1)–C(7) du plan déterminé par ces atomes avec le

plan du noyau benzénique. La déformation de la molécule est donc due à l'encombrement stérique de chacun des deux groupes plans la constituant.

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur R. Gay (Faculté des Sciences de Bordeaux), qui, en mettant à leur disposition toutes les ressources de son laboratoire, leur a permis d'appliquer par programme, la méthode d'addition symbolique.

Références

Tableau 7. Distances séparant 2 molécules définies par (x, y, z) et $(x, 1+y, z)$ les atomes marqués d'un astérisque appartiennent à l'unité $(x, 1+y, z)$

C(1)···C(7)*	3,65 (2) Å
C(2)···C(7)*	3,63 (1)
C(3)···C(1)*	3,60 (1)
C(3)···C(2)*	3,67 (2)
C(3)···C(6)*	3,85 (1)
C(4)···C(1)*	3,86 (1)
C(4)···C(5)*	3,67 (2)
C(4)···C(6)*	3,59 (1)
C(5)···C(6)*	3,68 (2)
C(8)···C(9)*	3,57 (2)
C(8)···N(12)*	3,62 (1)
C(9)···N(12)*	3,62 (2)
C(10)···C(8)*	3,61 (2)
C(10)···C(9)*	3,38 (1)
C(10)···N(12)*	3,63 (1)
N(11)···C(8)*	3,67 (1)
N(11)···C(9)*	3,62 (1)
N(11)···C(10)*	3,64 (2)
N(11)···N(12)*	3,99 (1)

- BEKOE, D. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1964). *Abstr. Meeting of A.C.A., Bozeman, Montana*, p. 87.
- BOOTH, A. D. (1948). *Fourier Technique in X-ray Organic Structure Analysis*, p. 64. Cambridge Univ. Press.
- BRANDON, R. L. & GARDNER, P. D. (1957). *J. Org. Chem.* **22**, 1704.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *A FORTRAN Crystallographic Least-squares Program*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 93.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1955). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- MESSAGER, J. C. (1966). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **89**, 134.
- SAYRE, D. M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.

Acta Cryst. (1971). B27, 2429

Affinement de la Structure Cristalline du Formiate de Strontium Dihydraté, $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR J. L. GALIGNÉ

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, 34-Montpellier, France

(Reçu le 19 février 1971, revu le 16 mars 1971)

The structure of $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, determined by Osaki has been refined by least-squares methods from X-ray diffraction data collected on a single-crystal diffractometer. The final R is 0.021 for 673 reflexions.

La structure cristalline du formiate de strontium dihydraté $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été déterminée par Osaki (1958) à partir de mesures photométriques, par interprétation d'une projection de Fourier généralisée. Cette structure n'ayant pas été affinée, il nous a paru utile de procéder à cet affinement, par la méthode des moindres carrés, à partir d'une nouvelle série de mesures obtenues sur un diffractomètre à compteur.

Mesures-corrrections

Les paramètres donnés par Osaki ont été conservés

$a=7,332$, $b=12,040$, $c=7,144$ Å, groupe spatial $P2_12_12_1$ avec 4 motifs par maille.

Le cristal utilisé était une sphère de 0,3 mm de diamètre, orientée optiquement en lumière polarisée suivant un des axes cristallographiques. Les mesures ont été réalisées, sur un diffractomètre Enraf-Nonius semi-automatique, avec la radiation Cu $K\alpha$ et la méthode de balayage $\theta/2\theta$. Les 673 réflexions de $\theta < 68^\circ$ (limite mécanique) ont été mesurées; les corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption ont été effectuées, à partir des données des *International Tables for X-ray Crystallography* (1959).

Tableau 1. *Formiate de strontium dihydraté: coordonnées coefficients d'agitation thermique des atomes et écarts types correspondants*

Le facteur de température est de la forme:

$$T = \exp(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$$

Non-hydrogènes:

	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z	10 ⁴ β ₁₁	10 ⁴ β ₂₂	10 ⁴ β ₃₃	10 ⁴ β ₁₂	10 ⁴ β ₁₃	10 ⁴ β ₂₃
Sr	-2465,1 (0,9)	714,2 (0,4)	1955,4 (0,7)	70,3 (1,2)	22 (0,4)	67 (1)	-0,2 (0,7)	-1 (1)	0,2 (0,4)
C(1)	-263 (11)	1872 (6)	-2112 (11)	-153 (17)	35 (5)	106 (16)	-4 (8)	5 (15)	1 (8)
C(2)	1435 (10)	-59 (7)	4570 (11)	96 (15)	58 (6)	108 (16)	2 (8)	4 (13)	7 (8)
O(1)	-1191 (7)	1102 (4)	-1415 (7)	107 (9)	28 (3)	90 (10)	-20 (5)	4 (9)	-0,1 (5)
O(2)	632 (8)	2587 (4)	-1269 (8)	170 (11)	33 (3)	109 (10)	-36 (5)	6 (10)	-4 (5)
O(3)	-264 (7)	-45 (4)	4502 (7)	64 (9)	46 (4)	107 (10)	-7 (5)	2 (8)	13 (5)
O(4)	2476 (8)	642 (4)	3905 (7)	84 (8)	72 (4)	190 (12)	-23 (8)	-3 (13)	35 (6)
W(1)	-838 (7)	-966 (4)	242 (7)	89 (9)	37 (3)	84 (9)	17 (5)	1 (8)	12 (5)
W(2)	162 (7)	2183 (4)	2469 (7)	131 (10)	34 (3)	112 (10)	-15 (5)	-14 (9)	0 (5)

Tableau 1 (suite)

Hydrogènes:

	10 ³ x	10 ³ y	10 ³ z
H(1)	-58 (12)	-141 (7)	68 (13)
H(2)	43 (12)	-71 (7)	-30 (12)
H(3)	107 (12)	171 (7)	280 (13)
H(4)	52 (13)	239 (7)	155 (12)
H(5)	195 (10)	-78 (6)	526 (11)
H(6)	-13 (11)	190 (6)	-373 (12)

$$B(\text{Isotrope}) = 3 \text{ \AA}^2$$

Affinement

L'affinement a été effectué par la méthode des moindres carrés au moyen de programmes écrits au laboratoire pour IBM 360-40. Les facteurs de diffusion atomique sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour C, O et Sr²⁺ et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène. Dans les premiers stades de cet affinement, il a été tenu compte de la partie réelle Δf' de la diffusion anormale du strontium. La partie imaginaire Δf'' n'a été utilisée que lors des derniers cycles.

Les coordonnées d'Osaki donnent avec nos mesures un indice d'accord $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o| = 0,18$. Un cycle d'affinement des coordonnées et du facteur d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone, oxygène et strontium, par la méthode des moindres carrés, avec la matrice complète abaisse R jusqu'à 0,08.

Afin de tenir compte des phénomènes d'extinction, les réflexions ont été réparties en 5 groupes en fonction de la valeur du facteur de structure, un facteur d'échelle a été affecté à chacun de ces groupes et affiné par la suite comme les autres paramètres. Zachariassen (1963) a montré que l'extinction secondaire est aussi fonction de 2θ, mais on doit remarquer que, si le nombre de réflexions utilisées dans chaque groupe est suffisant, le classement en fonction de F_o est aussi un classement en fonction de $\overline{\sum f_j^2}$ donc de θ. La méthode employée ici, bien qu'elle ne soit pas rigoureuse, permet d'améliorer l'affinement et la seule introduction de ces 5 facteurs échelle, abaisse le facteur d'accord jusqu'à 0,043% en un cycle.

L'empilement et le calcul des distances interatomiques permettent de confirmer le réseau de liaison hydrogène indiqué par Osaki. Les atomes d'hydrogène des molé-

cules d'eau sont donc placés à 1 Å des atomes d'oxygène, dans la direction des liaisons hydrogène prévues; ceux des formiates occupent les positions théoriques. Par la suite, il a été tenu compte de la partie imaginaire Δf'' de la diffusion anormale du strontium.

Deux cycles d'affinement portant sur les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone, oxygène et strontium, suivis de 2 autres cycles d'affinement de ces paramètres et des coordonnées des hydrogènes conduisent à l'indice d'accord final R=0,021.

Les paramètres de position et d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1. Dans le Tableau 2 sont reportées les longueurs et directions des axes principaux des vibrations thermiques.

Tableau 2. *Longueurs et cosinus directeurs des axes principaux des vibrations thermiques des atomes de strontium, carbone et oxygène*

	Axes		Cosinus directeurs		
	j	U _j × 10 ³	x	y	z
Sr	1	139	0,987	-0,038	-0,159
	2	127	0,025	0,996	-0,080
	3	131	0,161	0,075	0,984
C(1)	1	205	0,990	-0,108	0,087
	2	160	0,134	0,902	-0,411
	3	166	0,033	-0,418	-0,908
C(2)	1	160	0,897	0,041	-0,440
	2	208	0,055	0,978	0,201
	3	167	0,439	-0,204	0,875
O(1)	1	187	0,840	-0,535	0,089
	2	123	0,541	0,838	-0,073
	3	153	0,036	-0,109	-0,993
O(2)	1	235	0,878	-0,471	0,080
	2	126	0,468	0,882	0,052
	3	168	0,095	0,008	-0,995
O(3)	1	128	0,956	0,236	-0,174
	2	195	0,126	-0,867	-0,483
	3	159	0,265	-0,440	0,858
O(4)	1	138	0,921	0,356	-0,155
	2	261	0,189	-0,759	-0,623
	3	195	0,340	-0,544	0,767
W(1)	1	125	0,578	-0,626	0,524
	2	187	0,560	0,771	0,304
	3	150	0,594	-0,117	-0,796
W(2)	1	201	0,869	-0,394	-0,299
	2	146	0,466	0,854	0,230
	3	168	0,165	-0,340	0,926

Résultats

Les résultats confirment l'exactitude de l'hypothèse de Osaki; cependant, on peut observer quelques variations importantes de distances interatomiques (Tableau 3). La Fig. 1 représente la structure vue suivant [001].

Tableau 3. *Formiate de strontium dihydraté: longueurs de liaisons et angles de valence importants*

Le deuxième indice qui apparaît pour certains atomes, correspond au numéro de la position équivalente définie comme suit:

1. $\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z$
2. $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$
3. $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
4. $-x-\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$
5. $x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$
6. $-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$

Sr—O(1)	2,624 (5) Å	C(1)——O(1)	1,253 (9) Å
Sr—O(3)	2,598 (5)	C(1)——O(2)	1,239 (9)
Sr—W(1)	2,649 (5)	C(2)——O(3)	1,247 (9)
Sr—W(2)	2,640 (5)	C(2)——O(4)	1,233 (9)
Sr—O(1,4)	2,666 (5)	O(1)—C(1)—O(2)	127,5 (7)°
Sr—O(2,5)	2,524 (5)	O(3)—C(2)—O(4)	126,4 (7)
Sr—O(3,4)	2,548 (5)	Sr—O(1)—Sr	97,1 (1)
Sr—W(1,4)	2,674 (5)	Sr—O(2)—W(2)	113,8 (3)
Sr—Sr	3,965 (1)	Sr—O(3)—Sr	100,8 (1)
W(1)—O(1)	2,770 (7)	W(2)—O(4)—W(1,2)	127,7 (4)

Liaisons hydrogène

W(1)—O(4,1)	2,672 (7) Å	W(2,6)—W(1)—O(4,1)	99,3 (4)°
W(1)—W(2,6)	2,808 (7)	H(1)—W(1)—H(2)	100 (6)
W(1)—H(2)	1,05 (10)	W(1)—H(2)—O(4,1)	165 (6)
W(1)—H(1)	0,70 (10)	W(1)—H(1)—W(2,6)	168 (6)
W(2)—O(2)	2,736 (7)	O(2)—W(2)—O(4)	114,3 (4)
W(2)—O(4)	2,715 (7)	H(3)—W(2)—H(4)	100 (6)
W(2)—H(4)	0,75 (10)	W(2)—H(4)—O(2)	157 (6)
W(2)—H(3)	0,90 (10)	W(2)—H(3)—O(4)	165 (6)

Précision: Les écarts types sur les positions atomiques sont de 0,0005 Å pour les atomes Sr, de 0,005 Å pour les oxygènes, de 0,008 Å pour les carbones et de 0,1 Å pour les hydrogènes. Il en résulte que les écarts types sur les distances interatomiques sont $\sigma(l) = 0,005$ pour Sr—O, 0,007 pour O—O, 0,009 pour C—O et environ 0,1 Å pour C—H et O—H.

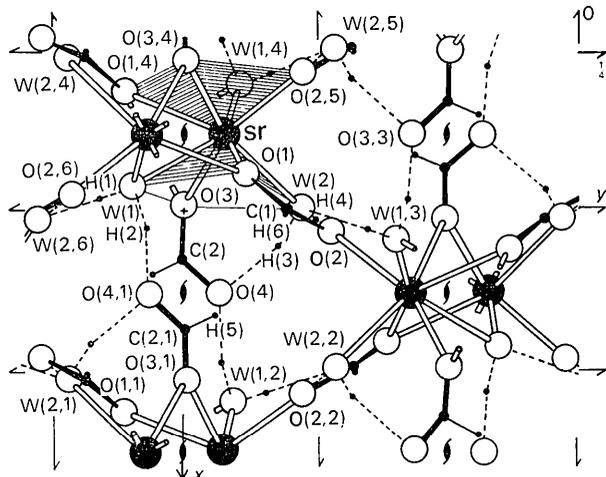


Fig. 1. Formiate de strontium dihydraté, vue de la structure suivant [001]. (Pour les définitions des positions équivalentes, voir Tableau 3).

Environnement du strontium: L'atome de strontium est entouré de 8 oxygènes (3 appartenant à des molécules d'eau et 5 à des groupements formiates) formant un antiprisme à base carrée assez déformé. Ces antiprismes entourant les atomes de strontium sont accolés par un triangle O(1), O(3), W(1) pour constituer des chaînes parallèles à Oz.

Les distances Sr—O sont comprises entre 2,524 et 2,674 Å la moyenne des valeurs étant de 2,615 Å.

Groupements formiates: Les 4 distances C—O sont comprises entre 1,233 et 1,253 Å. Ces valeurs correspondent à celles rencontrées habituellement pour les ions formiates et acétates (Pauling, 1960). On peut cependant remarquer dans chacun des formiates une différence de longueur de 0,013 Å, soit 1,5 fois l'écart type sur les longueurs de liaison; dans chaque cas, la distance C—O la plus longue correspond à l'oxygène ayant deux contacts avec les atomes de strontium [O(1) et O(3)].

Molécules d'eau: La molécule d'eau W(1), en contact avec deux strontium, échange deux liaisons hydrogène avec la molécule d'eau W(2,6) et avec l'oxygène O(4,1) d'un des acétates d'une chaîne voisine. A noter qu'un troisième oxygène se trouve à une distance de 2,77 Å, mais il ne peut participer à une liaison hydrogène, ne se trouvant pas dans une direction convenable.

La molécule W(2) en contact avec un seul Sr échange 3 liaisons hydrogène avec O(4), O(2) et W(1,3).

La cohésion entre les chaînes déjà définies est assurée par le groupe formiate O(1)—C(1)—O(2) dont les oxygènes se trouvent dans 2 chaînes différentes et par les liaisons hydrogène faisant intervenir les molécules d'eau et l'autre formiate.

Liaison hydrogène: Les distances O···O correspondant à ces liaisons sont comprises entre 2,67 et 2,80 Å. Si les angles O···W···O sont différents d'une molécule à l'autre (114,3° et 99,3°), les angles H—O—H sont égaux à 100°. Les distances O—H varient de 0,70 à 1,05 Å; bien que les positions des atomes d'hydrogène obtenues par diffraction des rayons X soient imprécises, on peut remarquer que la longueur O—H décroît bien lorsque la distance O—O augmente, c'est-à-dire, lorsque la liaison s'affaiblit.

Les hydrogènes s'écartent assez peu de la direction O···O, les angles O···H—O sont compris entre 158 et 168°.

Références

- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A **24**, 390.
International Tables for X-ray Crystallography (1959), Vol. II Birmingham: Kynoch Press.
 OSAKI, K. (1958). *Ann. Rep. Scient. Works, Fac. Sci. Osaka University*, **6**, 13.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139.