

References

- BANNISTER, E. & COTTON, F. A. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 1959.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–323.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1737–1752.
 JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP-II*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 KING, M. G. & McQUILLAN, G. P. (1967). *J. Chem. Soc. A*, p. 898.
 SATEK, L. C. (1974). Abstracts, 168th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N.J., No. INOR 106.
 SATEK, L. C. (1975). *Inorg. Chem.* In preparation.
 STEWART, J. M., KRUGER, J. G., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). *The X-RAY System of Crystallographic Computer Programs*. Tech. Rep. TR 192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1975). B31, 2693

Structure Cristalline du Tétraaquo Bis(méthanesulfonato) Cuivre(II)

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER

Laboratoire de Synthèse Minérale, Université Claude Bernard–Lyon I, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard–Lyon I, 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69621-Villeurbanne, France

(Reçu le 7 avril 1975, accepté le 4 juin 1975)

Abstract. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.32 \pm 0.02$, $b = 9.636 \pm 0.005$, $c = 7.31 \pm 0.01$ Å, $\beta = 122.2 \pm 0.1^\circ$, $Z = 2$, $V = 555$ Å³, $M = 325.79$, $D_m = 1.93$, $D_x = 1.95$ g cm⁻³, $F(000) = 334$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 24.2$ cm⁻¹. $R = 0.104$. The molecule is symmetrical with respect to the copper atom, which is octahedrally surrounded by four water molecules in a square-planar arrangement [average Cu–O = 1.971 (6) Å] and two oxygen atoms in axial positions [Cu–O = 2.381 (8) Å], each belonging to one of the symmetrically related methanesulphonato groups. The methanesulphonato groups consist of distorted tetrahedra around the sulphur atom with two equal S–O bonds [1.463 (8) Å] and one of 1.433 (8) Å involving the copper-bonded oxygen, with a longer S–C bond of 1.754 (14) Å.

Introduction. Le tétraaquo bis(méthanesulfonato) cuivre(II) a été obtenu par action d'une solution d'acide méthanesulfonique (Merck) en léger excès sur de l'hydroxyde de cuivre fraîchement préparé selon la méthode de Weiser, Milligan & Cook (1942), améliorée par Gauthier (1958). Après concentration de la solution à 50°C, le composé cristallisé à 3°C a été redissous de façon à obtenir des solutions environ 2×10^{-3} M. L'évaporation lente à l'air à température ambiante permet d'isoler des aiguilles bleues allongées suivant l'axe [001].

Les paramètres cristallins ont été affinés en minimisant la somme $\sum(\sin^2 \theta_o - \sin^2 \theta_c)^2$ pour 51 raies d'un cliché de poudre obtenu en radiation Cu $K\alpha_1$ à l'aide d'une chambre de Guinier. Les incertitudes ont été calculées pour une probabilité de 0,1 % de la distribution de Student.

L'enregistrement des niveaux hkn pour $n = 0, 1, \dots, 9$ a été effectué en équi-inclinaison sur chambre de Weissenberg sous rayonnement Mo $K\alpha$. Les intensités mesurées au moyen d'un microdensitomètre Nonius ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, l'absorption étant négligée. Nous avons recueilli ainsi 1211 intensités non nulles.

Comme la maille ne renferme que deux atomes de cuivre, ceux-ci sont nécessairement situés sur les centres de symétrie (positions spéciales du groupe). La fonction de Patterson et la synthèse de Fourier calculée avec les phases dues aux atomes de cuivre ont permis de localiser immédiatement les atomes de soufre, d'oxygène et de carbone. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope des huit atomes du motif asymétrique pratiqué en minimisant la quantité $\sum w(F_o - F_c)^2$ conduit en quatre itérations à un indice $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ égal à 0,133. La pondération utilisée était $w = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2F_o^2 / |F_o|_{\max})^{-1}$. Les atomes de cuivre et de soufre ont seuls été traités ensuite en anisotropie et en trois itérations l'indice a pris une valeur finale égale à 0,104, la pondération étant du type $w = (aF_o^2 + bF_o + c)^{-2}$ avec $a = 0,0022$, $b = -0,035$ et $c = 1,4$. * Nous n'avons pu affiner en anisotropie les atomes d'oxygène et de carbone, certains facteurs d'agitation thermique β_{ij} prenant des valeurs sans signification physique. De même les posi-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31181: 7 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.

tions de deux atomes d'hydrogène aqueux (sur quatre) et des trois atomes d'hydrogène du groupement méthyle, repérées par séries-différence, n'ont pu être correctement affinées. La raison se trouve à notre avis dans la qualité insuffisante des enregistrement photographiques (non stabilisation en intensité du générateur, fond continu important *etc.*).

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux publiés par Moore (1963), auxquels ont été appliquées les corrections réelle et imaginaire figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), selon l'approximation $f_{\text{corr}} = [(f + \Delta f')^2 + \Delta f''^2]^{1/2}$. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des huit atomes sont groupés dans le Tableau 1. Pour les atomes de cuivre et de soufre figurent les facteurs équivalents calculés selon $B_{\text{eq}} = 4(\beta_{11}a^2 + \dots - 2\beta_{12}ab - \dots)/3$ avec les valeurs affinées respectives ($\times 10^4$): $\beta_{11} = 54$ (2), 33 (2); $\beta_{22} = 14$ (1), 38 (2); $\beta_{33} = 98$ (3), 67 (4); $\beta_{12} = 2$ (2), -0 (3); $\beta_{13} = 55$ (2), 21 (2); $\beta_{23} = -4$ (2), 4 (4).

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique isotrope avec déviations standard

	x	y	z	B (Å ²)
Cu	0	0	0	0,5
S	0,2625 (2)	0,0000 (3)	0,5925 (3)	0,9
O(1)	0,2096 (10)	-0,0307 (7)	0,3734 (13)	1,64 (10)
O(2)	0,1598 (10)	0,1086 (8)	0,6083 (12)	1,83 (11)
O(3)	0,2664 (9)	-0,1234 (8)	0,7114 (11)	1,55 (9)
O(4)	0,0969 (9)	-0,1573 (7)	-0,0737 (10)	1,26 (9)
O(5)	0,1484 (8)	0,1285 (7)	-0,0323 (10)	1,19 (8)
C	0,4705 (18)	0,0643 (14)	0,7272 (21)	2,62 (19)

Discussion. Une étude radiocristallographique d'ensemble des composés de l'acide méthanesulfonique avec les métaux de transition a été entreprise en vue de déterminer leurs caractéristiques cristallines et le comportement structural, en tant qu'agent de coordination, de l'anion méthanesulfonate CH_3SO_3^- à l'état solide.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de liaison, avec déviations standard

Cu—O(4)	1,980 (7)	O(1)—Cu—O(4)	90,1 (3)
Cu—O(5)	1,962 (6)	O(1)—Cu—O(5)	90,9 (3)
Cu—O(1)	2,381 (8)	O(4)—Cu—O(5)	89,9 (3)
S—O(1)	1,433 (8)	Cu—O(1)—S	147,0 (5)
S—O(2)	1,463 (8)	O(1)—S—O(2)	112,7 (4)
S—O(3)	1,462 (8)	O(1)—S—O(3)	112,4 (4)
S—C	1,754 (14)	O(1)—S—C	108,6 (5)
		O(2)—S—O(3)	110,2 (4)
		O(2)—S—C	106,1 (5)
		O(3)—S—C	106,5 (5)

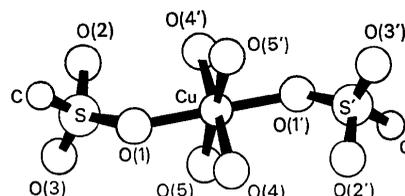


Fig. 1. Schéma d'une molécule de tétraquo bis(méthanesulfonato) cuivre(II).

La Fig. 1 schématise une molécule de tétraquo bis(méthanesulfonato) cuivre(II). Elle est symétrique par rapport à l'atome de cuivre. Les distances et angles de liaison sont rassemblés dans le Tableau 2.

L'atome de cuivre est entouré octaédriquement par quatre molécules d'eau formant une base presque carrée avec une longueur moyenne Cu—O = 1,971 (6) Å et par deux atomes d'oxygène O(1) et O(1') en position axiale [Cu—O = 2,381 (8) Å] appartenant respectivement aux deux groupements méthanesulfonato symétriques. Le groupement méthanesulfonato se présente comme un tétraèdre déformé autour de l'atome de soufre. On remarque que le plan formé par les atomes C, S et O(1) se comporte comme plan de symétrie dans le groupement: en effet les distances de liaison S—O(2) et S—O(3) sont égales [1,463 (8) Å] et les angles O(1)—S—O(2) et O(1)—S—O(3) d'une part et O(2)—S—C et O(3)—S—C d'autre part sont égaux. La localisation des atomes d'hydrogène manque cependant pour confirmer ce plan de symétrie. On note par ailleurs que la distance S—O(1) concernant l'atome d'oxygène lié aussi à l'atome de cuivre est vraisemblablement plus courte que les deux autres liaisons égales S—O, et que les atomes Cu, O(1) et S ne sont pas alignés.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 370-168 à Orsay (CIRCE) par l'intermédiaire du terminal de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et à l'aide d'une bibliothèque de programmes existant au Laboratoire de Chimie Analytique II.

F. Charbonnier exprime sa gratitude à Madame le Professeur G. Thomas-David pour son accueil au Laboratoire de Chimie Analytique II qui lui a permis de mener à bien cette étude.

Références

- GAUTHIER, J. (1958). Thèse, Paris.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 WEISER, H. B., MILLIGAN, W. O. & COOK, E. L. (1942). *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 499–508.