

**Conclusion**

La détermination de cette structure par diffraction des rayons X vient confirmer l'hypothèse avancée par Baute *et al.* (1976). De plus elle a permis de préciser la configuration spatiale de la molécule, en particulier les positions respectives des hydrogènes H(120), H(130), H(200) et H(210).

**Références**

- BAUTE, R., DEFFIEUX, G., BAUTE, M.-A., FILLEAU, M.-J. & NEVEU, A. (1976). *Tetrahedron Lett.* **44**, 3943–3944.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.  
 LEIGH, C. & TAYLOR, A. (1976). *Advanc. Chem. Ser.* **149**, 228–275.  
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600–604.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 1478–1481

**Structure Cristalline du Méthanesulfonate de Calcium, Ca(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

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 27 octobre 1976, accepté le 5 novembre 1976)

Crystals of calcium methanesulphonate, Ca(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, are orthorhombic, space group *Pbca*, with  $a = 17.323$  (2),  $b = 10.129$  (1),  $c = 9.220$  (2) Å and  $Z = 8$ . The Mo  $K\alpha$  intensities were collected on a four-circle Nonius CAD-4 diffractometer and the structure was determined by means of the symbolic addition procedure. The anisotropic full-matrix least-squares method was used: the final  $R$  was 0.031 for the 1899 measured reflexions. Each Ca atom is surrounded by an octahedral arrangement of six O atoms belonging to six different methanesulphonato groups. Thus each O atom of one methanesulphonato group is bound to a different Ca atom. In the octahedron the Ca–O bond lengths are between 2.285 (4) and 2.339 (4) Å.

**Introduction**

Le groupement méthanesulfonate, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, possède trois atomes d'oxygène qu'on peut supposer être capables de participer à des liaisons de coordination dans les composés avec les métaux à l'état cristallisé. Dans la structure du complexe formé avec le cuivre(II), [Cu(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], un seul atome d'oxygène de chaque groupement méthanesulfonate est coordonné au métal, la base de l'entourage octaédrique étant formé par les molécules d'eau (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1975a). Dans le cas de composés anhydres comme Ca(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Ag(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), on peut s'attendre à ce que les atomes d'oxygène des groupements méthanesulfonate assurent une participation plus nombreuse à la coordination du métal. Les résultats obtenus au cours de la détermination de la structure du méthanesulfonate d'argent (à paraître) justifient cette hypothèse. La structure du méthanesulfonate de calcium exposée dans le présent mémoire la vérifie aussi pleinement.

**Résultats expérimentaux**

La méthode d'obtention du composé et l'indexation du cliché de poudre ont été publiées précédemment (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1975b). Les clichés obtenus au moyen de chambres de Weissenberg et de précession révèlent la symétrie orthorhombique et l'extinction systématique des ordres  $0kl$  pour  $k = 2n + 1$ ,  $h0l$  pour  $l = 2n + 1$  et  $hk0$  pour  $h = 2n + 1$  détermine l'appartenance au groupe *Pbca*. Les paramètres habituels ont pour valeur:  $a = 17,323$  (2),  $b = 10,129$  (1),  $c = 9,220$  (2) Å,  $V = 1617,8$  Å<sup>3</sup>;  $M_r = 230,27$ ,  $D_m = 1,88$ ,  $D_c = 1,92$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ ;  $F(000) = 994$ ;  $\mu = 12,4$  cm<sup>-1</sup> pour  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ . L'affinement des paramètres cristallins sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) confirme les valeurs obtenues à partir du cliché de poudre. Les intensités de 1899 réflexions indépendantes, répondant aux critères classiques de validité, ont été mesurées sur ce même appareil à partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,21 × 0,26 × 0,28 mm). Les correc-

Tableau 1. Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique anisotrope, facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents et déviations standard des atomes de calcium, soufre, oxygène et carbone

Tous les paramètres sont multipliés par  $10^4$  excepté  $B_{\text{éq.}}$ . L'expression utilisée pour la correction de température est:

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

L'expression utilisée pour calculer le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent en  $\text{Å}^2$  est:

$$\frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 - 2\beta_{12}ab - 2\beta_{13}ac - 2\beta_{23}bc).$$

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{\text{éq.}}$
Ca	12681 (4)	40457 (6)	36671 (7)	92 (2)	240 (5)	348 (6)	-10 (3)	-20 (3)	0 (5)	1,2
S(1)	2962 (5)	11427 (9)	22423 (11)	114 (2)	407 (7)	503 (10)	-75 (4)	36 (4)	-156 (7)	2,2
O(1)	4012 (19)	-24854 (32)	27486 (44)	207 (10)	375 (24)	1292 (52)	-99 (15)	-158 (21)	-190 (31)	4,4
O(2)	-5111 (17)	7455 (31)	22790 (42)	120 (8)	521 (27)	1159 (45)	-99 (13)	32 (16)	-279 (29)	3,5
O(3)	6414 (28)	8961 (55)	8614 (46)	342 (17)	1978 (77)	761 (47)	-297 (30)	285 (24)	-505 (51)	6,4
C(1)	7788 (42)	1059 (61)	34767 (95)	321 (22)	616 (48)	1945 (110)	-59 (27)	-373 (42)	38 (60)	6,1
S(2)	24770 (5)	15370 (9)	54345 (9)	111 (2)	278 (6)	365 (8)	41 (3)	24 (4)	7 (6)	0,9
O(4)	20258 (22)	23448 (35)	44583 (44)	286 (12)	562 (33)	1249 (52)	104 (17)	-276 (23)	187 (35)	3,6
O(5)	28658 (23)	5078 (37)	46404 (48)	285 (14)	594 (32)	1334 (58)	155 (18)	273 (24)	-206 (37)	2,1
O(6)	20183 (26)	9956 (42)	65963 (39)	409 (16)	921 (42)	632 (39)	-182 (22)	276 (21)	-57 (35)	3,4
C(2)	31640 (40)	25764 (68)	62235 (81)	357 (21)	1075 (55)	1406 (84)	-289 (31)	-302 (38)	249 (58)	6,5

tions de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption a été négligée. Etant donné que le nombre de positions équivalentes du groupe (8) est égal au nombre de formule  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  contenues dans la maille, le motif asymétrique composé d'un atome de calcium et de deux groupements méthanesulfonato soit 17 atomes dont 6 d'hydrogène est *a priori* en position générale.

### Détermination de la structure

Après une mise à l'échelle absolue des intensités par une variante de la méthode de Wilson, les modules des facteurs de structures normalisés  $E$  ont été calculés suivant la formule classique. Les 190 facteurs  $|E|$  de valeur supérieure à 1,30 ont été soumis à l'ensemble de programmes *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968) en considérant une limite inférieure de probabilité égale à 0,825 pour la prise en compte initiale des triples produits (relations  $\Sigma_2$ ) et en utilisant quatre symboles. La série présentant les plus hautes figures de mérite comprenait 178 signes déterminés. La synthèse Fourier correspondante a révélé la structure, le motif asymétrique étant situé en position générale; aux onze atomes autres que ceux d'hydrogène munis d'un facteur d'agitation thermique isotrope de  $2 \text{Å}^2$  correspondait un indice  $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o| = 0,43$ . Nous avons pratiqué un affinement en isotropie en minimisant la quantité  $\Sigma w(F_o - F_c)^2$  avec pour pondération  $w = (2|F_o|_{\text{min}} + |F_o| + 2|F_o|^2/|F_o|_{\text{max}})^{-1}$ . En quatre itérations, l'indice  $R$  a decru à une valeur de 0,12. La série-différence consécutive a mis en évidence la position des atomes d'hydrogène porté par les deux atomes de carbone du motif asymétrique. La pondération précédente a alors été remplacée par une du type  $w = (a + b|F_o|)^{-2}$ . Quatre itérations ont conduit à l'indice  $R$  égal à 0,09. L'affinement en anisotropie en trois itérations a permis d'obtenir un indice de 0,04; à

Tableau 2. Coordonnées des atomes d'hydrogène ( $\times 10^3$ )

Les facteurs d'agitation thermique isotrope ont été pris égaux à  $7,0 \text{Å}^2$ .

	x	y	z
H(1)	127 (7)	-11 (12)	316 (12)
H(2)	67 (7)	55 (13)	440 (13)
H(3)	46 (7)	-72 (12)	324 (13)
H(4)	357 (7)	239 (12)	512 (13)
H(5)	320 (7)	362 (12)	665 (13)
H(6)	348 (7)	200 (12)	685 (13)

ce stade, en plus de la correction réelle  $\Delta f'$  de diffusion anormale pour les atomes de calcium et de soufre, la partie imaginaire  $\Delta f''$  bien que minime a été introduite. L'indice final a pour valeur 0,031\* au bout de deux itérations. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections de diffusion anormale ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique affinés sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

### Description de la structure

Comme le montre la Fig. 1, il n'existe pas d'entité moléculaire car chaque atome de calcium est lié à six atomes d'oxygène appartenant chacun à six groupements méthanesulfonato différents. Ainsi chaque

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32290: 15 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.

groupe ment méthanesulfonato (Fig. 2) voit chacun de ses atomes d'oxygène être lié à un atome de calcium différent.

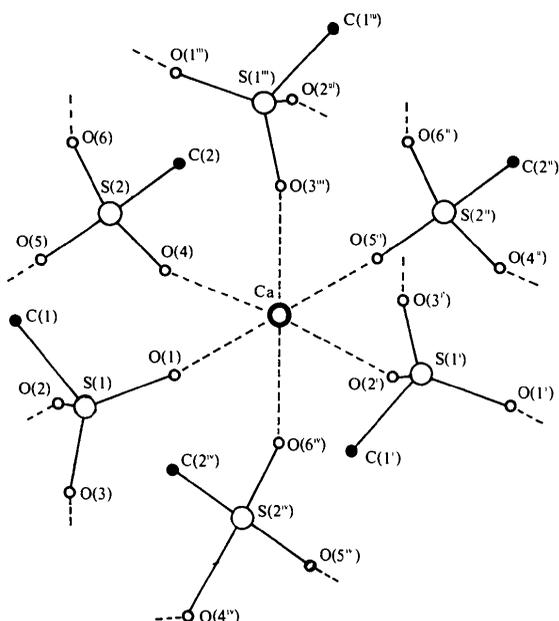


Fig. 1. Entourage octaédrique de l'atome de calcium, constitué par six groupements méthanesulfonato. En trait pointillé figurent les liaisons Ca-O.

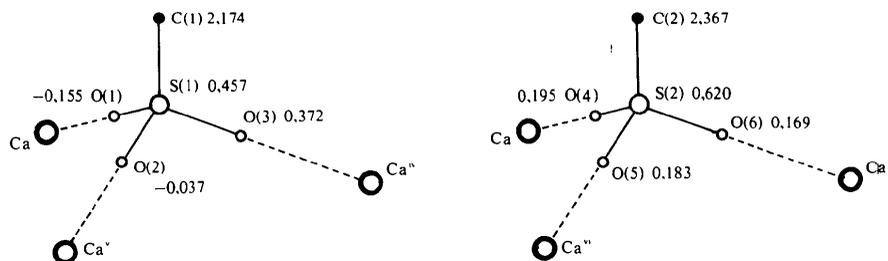


Fig. 2. Liaisons des atomes de calcium autour des groupements méthanesulfonato. A côté de chaque atome de ces groupements est indiquée sa distance (en Å) au plan défini par les trois atomes de calcium.

L'atome de calcium est au centre d'un octaèdre légèrement dissymétrique dont les distances et angles de liaison correspondants sont donnés dans le Tableau 3. Les distances Ca-O de cet entourage sont comprises entre 2,285 (4) et 2,339 (4) Å et les angles sont voisins de 90 ou 180°. Les principales distances et angles rencontrés dans les groupements méthanesulfonato et les angles de liaison Ca-O-S sont groupés dans les Tableaux 4 et 5. On remarque que les angles Ca-O-S sont assez différents de 180° (Tableau 5), leurs valeurs étant proches de celle rencontrée dans le tétraqua bis-(méthanesulfonato) cuivre(II) [Cu-O-S = 145,7 (1)°]. On constate que pour chaque groupement méthanesulfonato les liaisons Ca-O ont une disposition telle que très approximativement l'axe C-S peut être considéré comme un pseudo-axe ternaire pour ces liaisons (voir Fig. 2).

Nous n'avons pas mis en évidence de liaisons hydrogène, les contacts possibles suivant ce mode étant supérieurs à 3,3 Å.

La codification des positions est donnée dans le Tableau 3.

## Discussion

La détermination de la structure du complexe anhydre Ca(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a permis de constater qu'en l'absence de

Tableau 3. Entourage octaédrique de l'atome de calcium

### Distances de liaisons (Å)

Ca-O(1)	2,339 (4)	Ca-O(4)	2,285 (4)	Ca-O(2 <sup>i</sup> )	2,333 (3)
Ca-O(5 <sup>ii</sup> )	2,291 (4)	Ca-O(3 <sup>iii</sup> )	2,297 (5)	Ca-O(6 <sup>iv</sup> )	2,310 (4)

### Angles de liaisons (°)

O(1)-Ca-O(5 <sup>ii</sup> )	177,5 (2)	O(4)-Ca-O(2 <sup>i</sup> )	176,7 (2)	O(3)-Ca-O(6 <sup>iv</sup> )	174,0 (2)
O(3)-Ca-O(4)	88,6 (2)	O(3)-Ca-O(2 <sup>i</sup> )	90,1 (1)	O(3)-Ca-O(3 <sup>iii</sup> )	91,9 (2)
O(1)-Ca-O(6 <sup>iv</sup> )	92,8 (2)	O(4)-Ca-O(6 <sup>iv</sup> )	85,8 (2)	O(4)-Ca-O(5 <sup>ii</sup> )	89,2 (2)
O(4)-Ca-O(3 <sup>iii</sup> )	90,6 (2)	O(6 <sup>iv</sup> )-Ca-O(5 <sup>ii</sup> )	88,1 (2)	O(6 <sup>iv</sup> )-Ca-O(2 <sup>i</sup> )	91,2 (2)
O(5 <sup>ii</sup> )-Ca-O(2 <sup>i</sup> )	92,1 (2)	O(5 <sup>ii</sup> )-Ca-O(3 <sup>iii</sup> )	87,0 (2)	O(2 <sup>i</sup> )-Ca-O(3 <sup>iii</sup> )	92,6 (2)

### Code de symétrie

(i)	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(iii)	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	(v)	$\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
(ii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$	(iv)	$x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$	(vi)	$\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z$

molécules d'eau, tous les atomes d'oxygène du groupement méthanesulfonato sont capables de liaisons avec le métal, et que dans ce cas le groupement joue le rôle de coordinat tridentate, alors qu'il se comporte comme monodentate dans le complexe cuivrique. Ainsi ces premiers résultats laissent entrevoir une grande variété de structures pour les méthanesulfonates métalliques.

Tableau 4. Principales distances de liaisons (Å)

Ca—O(1)	2,339 (4)	Ca—O(4)	2,285 (4)
S(1)—O(1)	1,449 (4)	S(2)—O(4)	1,446 (4)
S(1)—O(2)	1,456 (4)	S(2)—O(5)	1,441 (4)
S(1)—O(3)	1,429 (5)	S(2)—O(6)	1,442 (4)
S(1)—C(1)	1,760 (8)	S(2)—C(2)	1,748 (6)
C(1)—H(1)	0,93 (14)	C(2)—H(4)	1,25 (14)
C(1)—H(2)	0,99 (15)	C(2)—H(5)	1,13 (14)
C(1)—H(3)	1,03 (14)	C(2)—H(6)	0,99 (14)

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 de Lyon et à l'aide d'une bibliothèque de programmes organisée au Laboratoire de Chimie Analytique-II.

Tableau 5. Principaux angles de liaisons (°)

O(1)—S(1)—O(2)	111,9 (2)	O(4)—S(2)—O(5)	110,2 (3)
O(1)—S(1)—O(3)	113,5 (3)	O(4)—S(2)—O(6)	112,3 (3)
O(1)—S(1)—C(1)	107,0 (3)	O(4)—S(2)—C(2)	106,6 (3)
O(2)—S(1)—O(3)	112,0 (3)	O(5)—S(2)—O(6)	111,1 (3)
O(2)—S(1)—C(1)	106,0 (3)	O(5)—S(2)—C(2)	109,2 (4)
O(3)—S(1)—C(1)	105,9 (5)	O(6)—S(2)—C(2)	107,2 (4)
Ca—O(1)—S(1)	146,2 (3)	Ca—O(2 <sup>i</sup> )—S(1 <sup>i</sup> )	137,3 (2)
Ca—O(4)—S(2)	159,3 (3)	Ca—O(6 <sup>iv</sup> )—S(2 <sup>iv</sup> )	158,6 (3)
Ca—O(5 <sup>ii</sup> )—S(2 <sup>ii</sup> )	166,6 (4)	Ca—O(3 <sup>iii</sup> )—S(1 <sup>iii</sup> )	168,1 (4)

### Références

- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 2693–2694.  
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1975b). *J. Appl. Cryst.* **8**, 694–695.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 1481–1485

## The Crystal Structure of Hydroxyl-chondrodite

BY KATSUHIRO YAMAMOTO

*Water Research Institute, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan*

(Received 2 September 1976; accepted 25 October 1976)

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Mg}_3\text{SiO}_4$ ,  $P2_1/b$ ,  $a = 4.752(1)$ ,  $b = 10.350(2)$ ,  $c = 7.914(2)$  Å.  $\alpha = 108.71(5)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Most of the interatomic distances are longer than those in F-rich natural chondrodite. However, there are no significant differences in bonding angles or in the steric details of the Si tetrahedron. The radius of the coplanar-bonded three-coordinated OH is  $1.35_\kappa$  Å. A statistical distribution is suggested for the OH orientation.

### Introduction

Chondrodite belongs to the humite group,  $x[\text{TiO}_2] \cdot (1-x)[\text{M}(\text{OH},\text{F})_2] \cdot n\text{M}_2\text{SiO}_4$ , where  $0 \leq x \leq 1$ ,  $n = 1, 2, 3, 4$  and  $M$  represents Mg, Fe, Mn, Ca or Zn in decreasing order of abundance (Jones, Ribbe & Gibbs, 1969). Gibbs, Ribbe & Anderson (1970) refined the structure of F-rich natural chondrodite (hereafter GRA-chondrodite). OH-chondrodite (equivalent to phase *D* in the system  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ) was discovered by Yamamoto & Akimoto (1974, 1977). The present experiments were carried out to examine the effect of the replacement of F by OH on the structure of chondrodite.

### Experimental procedure and results

The OH-chondrodite crystal used was synthesized from a  $13\text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{SiO}_2$  mixture at 77 kbar and  $1125^\circ\text{C}$ . The synthesis and stability field of OH-chondrodite were described previously (Yamamoto & Akimoto, 1974, 1977).

The diffraction intensities of 714 non-equivalent reflexions were collected with an automatic four-circle diffractometer and Cu  $K\alpha$  radiation, and were corrected for Lorentz, polarization and absorption effects. The structure refinement was carried out with the full-matrix least-squares program *RSFLS-4* (Sakurai, Nakatsu & Iwasaki, 1967), and the three-dimensional