

dicted on the basis of the e.s.d.'s in the positional parameters.

The support of the Robert A. Welch Foundation is gratefully acknowledged. The authors wish to thank Dr Edward R. Biehl, Southern Methodist University, for kindly providing the samples, Drs Edgar Meyer and Dave Cullen, Texas A. & M. University, for their assistance in obtaining the diffraction data, and Dr Dick van der Helm, University of Oklahoma, for making the *ORTEP* plot.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

- CHIOU, H., REEVES, P. C. & BIEHL, E. R. (1976). *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 77–82.
 CHU, S. S. C. (1973). *Structural Interpretation Programs*. School of Engineering and Applied Science, Southern Methodist Univ.
 CHU, S. S. C. & VAN DER HELM, D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1179–1183.
 CHU, S. S. C. & VAN DER HELM, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1012–1016.
 CHU, S. S. C., YANG, H. T. & VAN DER HELM, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2567–2570.
 HAMILTON, W. C. & ABRAHAMS, S. C. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 215–218.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 201–207. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 SHIONO, R. (1971). Tech. Rep. 49, Crystallography Department, Univ. of Pittsburgh.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1896–1900

Structure de $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

PAR A. RIOU ET A. LECERF

Laboratoire de Chimie Minérale, Institut national des Sciences appliquées, BP 14A, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 19 juillet 1976, accepté le 1 décembre 1976)

The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ was investigated by the photographic method. The crystals are monoclinic, space group $C2/m$, with $a = 9.695$ (7), $b = 5.635$ (3), $c = 4.912$ (4) Å, $\beta = 103.31$ (7)° and $Z = 2$. As in the $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ structure, a special feature is the presence of $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$ sheets connected by Cu^{2+} ions. In each sheet the Mn atoms are surrounded by six O atoms forming an octahedron. These octahedra have practically the same features as those observed in $\beta\text{-MnO}_2$; the oxidation state of the Mn atoms in the sheets is four. The Cu ions possess only one coordination polyhedron. Each Cu atom has a distorted tetragonal-pyramidal environment of five O atoms. The four atoms closest to the Cu ion are situated in the basal plane of the pyramid: $\text{Cu}-\text{O}(1) = 1.999$ and $\text{Cu}-\text{O}(1) = 1.982$ Å. Cu^{2+} is displaced 0.54 Å out of the basal plane toward an apical coordinated O atom: $\text{Cu}-\text{O} = 2.103$ Å.

Introduction

Trois nouveaux oxydes doubles appartenant aux systèmes binaires $\text{MnO}_2 \cdot \text{MO}$ (M étant un métal divalent) ont été mis en évidence récemment: $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (Lecerf, 1973, 1974). Une étude radiocristallographique de ces trois phases originales a montré que $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ sont isotopes et possèdent une structure originale (Riou & Lecerf, 1975). Cette structure comporte en particulier des feuillettes anioniques $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$ reliés entre eux par les ions Co^{2+} . Ces ions possèdent deux coordinations différentes, l'une tétraédrique,

l'autre octaédrique, mais l'ion divalent est très fortement déplacé en direction de l'une des faces de l'octaèdre.

La présente publication est consacrée aux détermination et étude structurales de $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ qui d'après l'étude cristallographique préliminaire apparaît original.

Partie expérimentale

Les monocristaux de $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se présentent sous forme de plaquettes noires allongées suivant l'axe [010]. L'échantillon utilisé pour la détermination struc-

turale est une petite plaquette ayant les caractéristiques suivantes: longueur 0,02 mm, largeur 0,02 mm, épaisseur moyenne 0,005 mm. L'étude des diagrammes de Laue effectués à partir de ces monocristaux montre qu'ils sont de symétrie monoclinique. Les paramètres de la maille ont été mesurés sur des clichés de cristal tournant, de Weissenberg et de Buerger puis affinés par la méthode des moindres carrés, à partir des raies du diagramme Debye-Scherrer; $a = 9,695$ (7), $b = 5,635$ (3) $c = 4,912$ (4) Å, $\beta = 103,31$ (7)°, $V = 261,1$ (6) Å³, $D_m = 5,23$ (2), $D_c = 5,30$ (2) g cm⁻³, $Z = 2$.

Les extinctions systématiques observées sont les suivantes: (hkl) : $h + k = 2n + 1$. Ces conditions sont caractéristiques des trois groupes spatiaux: $C2$, Cm et $C2/m$.

Les intensités des taches de diffraction ont été déterminées par voie photographique, les films ont été réalisés sur chambres de Weissenberg et de Buerger intégrantes. Le rayonnement X utilisé a été la radiation $Mo K\alpha$. Celle-ci a été choisie afin de minimiser les phénomènes d'absorption dont les effets sont par ailleurs assez faibles en raison de la petite taille du cristal utilisé. Les plans réciproques $h0l$, $h1l$, ... $h6l$ ont été enregistrés en équi-inclinaison sur chambre de Weissenberg intégrante. L'enregistrement du plan $hk0$ sur chambre de Buerger intégrante a permis la mise à l'échelle relative des intensités des plans précédents. Les intensités ont été mesurées au microdensitomètre puis corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Suivant cette méthode d'enregistrement, 602 réflexions hkl indépendantes ont été mesurées.

Dans le calcul des facteurs de structure, les facteurs de diffusion atomiques ont été déduits de la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957):

$$F_i = A_i \exp\left(-a_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + B_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + C_i$$

Les valeurs des coefficients A_i , B_i , C_i , a_i , b_i ont été prélevées dans les tables publiées par Moore (1963), les valeurs choisies pour Cu^{2+} , Mn^{4+} et O^{2-} correspondent respectivement à Cu^{2+} , Mn^{4+} et F^- .

Tous les calculs nécessaires à la détermination et à l'affinement de cette structure ont été réalisés sur ordinateur CII 10070.

Détermination de la structure

Les positions des atomes de cuivre et de manganèse ont été déterminées par déconvolution des projections de Patterson sur les plans (010) et (001). La validité des différentes hypothèses structurales, a été testée à l'aide du facteur R classique défini par $R = \Sigma K |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$.

Pour les seuls atomes de cuivre et de manganèse ce facteur est égal à 0,28; l'hypothèse correspondante est compatible avec le groupe centrosymétrique $C2/m$. Les emplacements des atomes d'oxygène ont été déterminés grâce à des séries de Fourier calculées en projection. A ce stade de la détermination le facteur R prend la valeur 0,20. Les emplacements des atomes d'oxygène sont également compatibles avec le groupe $C2/m$.

L'affinement de cette structure a été réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Après quatre cycles d'affinement des positions atomiques puis quatre cycles d'affinement des positions et des coefficients d'agitation thermique isotropes, le coefficient R calculé pour l'ensemble des 602 réflexions indépendantes hkl se stabilise à la valeur $R_{hkl} = 0,096$.* L'affinement de cette structure à partir des groupes non centrosymétrique $C2$ et Cm n'abaisse pas sensiblement le facteur R , ce qui nous a conduit à retenir définitivement le groupe centrosymétrique $C2/m$.

Dans le Tableau 1 sont groupées les valeurs des paramètres atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotropes ainsi que leurs écarts types à l'issue du dernier cycle d'affinement.

Description de la structure

Dans le Tableau 2 sont consignées les valeurs des distances interatomiques métal-oxygène et oxygène-oxygène ainsi que celles des angles de liaisons dans les différents polyèdres de coordination.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32359: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres atomiques et écarts types

		x	y	z	B(Å ²)
Mn(1)	(2c)	0	0	0,5	0,30 (3)
Mn(2)	(4g)	0	0,2589 (5)	0	0,21 (3)
Cu	(4f)	0,2803 (2)	0	0,4307 (4)	0,55 (3)
O(1)	(8j)	0,1188 (7)	0,2272 (18)	0,3665 (14)	0,74 (8)
O(2)	(4i)	0,3964 (10)	0	0,1113 (19)	0,68 (11)
O(3)	(4f)	0,1021 (10)	0	0,8634 (19)	0,78 (12)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres

Octaèdre Mn(1)O ₆		Octaèdre Mn(2)O ₆		Polyèdre CuO ₄	
(4 ×)Mn(1)—O(1)	1,921 (8)	(2 ×)Mn(2)—O(1)	1,946 (6)	(2 ×)Cu—O(1)	1,999 (8)
(2 ×)Mn(1)—O(3)	1,864 (8)	(2 ×)Mn(2)—O(3 ⁱⁱ)	1,954 (7)	(1 ×)Cu—O(2)	2,103 (10)
Moyenne	1,902	(2 ×)Mn(2)—O(2 ^{vi})	1,835 (7)	(2 ×)Cu—O(1 ^{viii})	1,982(8)
(2 ×)O(1)—O(1 ⁱ)	2,561 (14)	Moyenne	1,912	Moyenne	2,013
(2 ×)O(1)—O(1 ⁱⁱ)	2,866 (10)	(2 ×)O(1)—O(3 ⁱⁱ)	2,560 (10)	(1 ×)O(1)—O(1 ⁱ)	2,561 (14)
(4 ×)O(1)—O(3)	2,789 (11)	(2 ×)O(1)—O(3 ^{iv})	2,760 (11)	(2 ×)O(1)—O(2)	3,432 (12)
(4 ×)O(1)—O(3 ⁱⁱ)	2,560 (10)	(2 ×)O(1)—O(2 ^{vi})	2,743 (10)	(2 ×)O(1)—O(1 ^{viii})	2,636 (8)
Moyenne	2,688	(2 ×)O(1)—O(2 ^{vii})	2,785 (11)	(2 ×)O(2)—O(1 ^{viii})	3,019 (11)
(2 ×)O(1)—Mn(1)—O(1 ⁱ)	83,6 (0,3)	(1 ×)O(3 ⁱⁱ)—O(3 ^{iv})	2,600 (14)	(1 ×)O(1 ^{viii})—O(1 ^{ix})	3,074 (14)
(2 ×)O(1)—Mn(1)—O(1 ⁱⁱ)	96,4 (0,3)	(2 ×)O(3 ⁱⁱ)—O(2 ^{vi})	2,820 (1)	Moyenne	2,976
(2 ×)O(1)—Mn(1)—O(1 ⁱⁱⁱ)	180	(1 ×)O(2 ^{vi})—O(2 ^{vii})	2,468 (14)	(1 ×)O(1)—Cu—O(1 ⁱ)	79,6 (0,3)
(4 ×)O(1)—Mn(1)—O(3)	94,9 (0,3)	Moyenne	2,700	(2 ×)O(1)—Cu—O(2)	113,5 (0,3)
(4 ×)O(1)—Mn(1)—O(3 ⁱⁱ)	85,1 (0,3)	(2 ×)O(1)—Mn(2)—O(3 ⁱⁱ)	82,0 (0,3)	(2 ×)O(1)—Cu—O(1 ^{viii})	82,9 (0,3)
(1 ×)O(3)—Mn(1)—O(3 ⁱⁱ)	180	(2 ×)O(1)—Mn(2)—O(3 ^{iv})	90,1 (0,3)	(2 ×)O(1)—Cu—O(1 ^{ix})	150,4 (0,3)
		(1 ×)O(1)—Mn(2)—O(1 ^v)	169,5 (0,3)	(2 ×)O(2)—Cu—O(1 ^{viii})	95,2 (0,3)
		(2 ×)O(1)—Mn(2)—O(2 ^{vi})	93,0 (0,3)	(1 ×)O(1 ^{viii})—Cu—O(1 ^{ix})	101,7 (0,3)
		(2 ×)O(1)—Mn(2)—O(2 ^{vii})	94,8 (0,3)		
		(1 ×)O(3 ⁱⁱ)—Mn(2)—O(3 ^{iv})	83,4 (0,3)		
		(2 ×)O(3 ⁱⁱ)—Mn(2)—O(2 ^{vi})	96,1 (0,3)		
		(2 ×)O(3 ⁱⁱ)—Mn(2)—O(2 ^{vii})	176,8 (0,3)		
		(1 ×)O(2 ^{vi})—Mn(2)—O(2 ^{vii})	84,5 (0,3)		

Code de symétrie

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

Les Figs. 1 et 2 représentent respectivement la projection de la structure suivant l'axe [010] et l'enchaînement de la structure. Les atomes de manganèse occu-

pent dans cette structure le centre d'octaèdres d'oxygène relativement distordus: pour l'octaèdre Mn(1) la longueur moyenne Mn—O est de 1,90 Å et la dispersion angulaire autour de 90° de l'angle O—Mn(1)—O va de 83,6 à 96,4°. Les longueurs des arêtes oxygène—

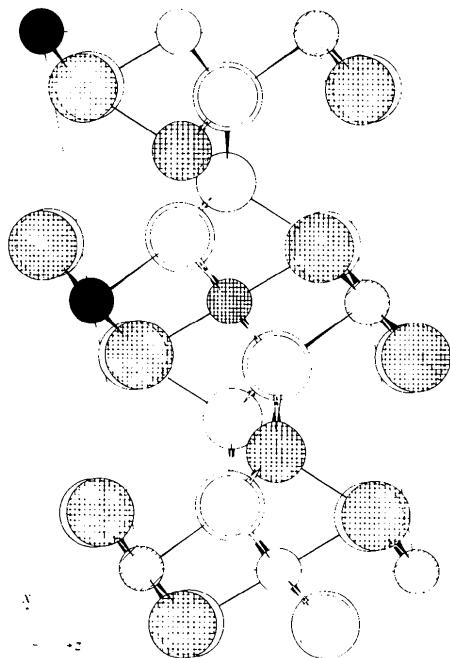


Fig. 1. Projection selon y . Cercle petit Mn, cercle moyen Cu, cercle grand O.

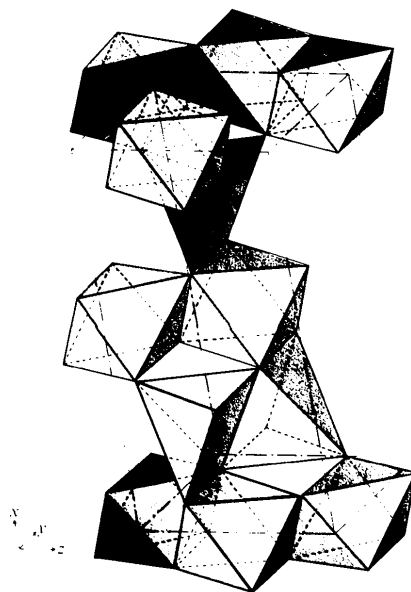


Fig. 2. Enchaînement de la structure.

oxygène varie de 2,56 à 2,87 Å. Dans l'octaèdre Mn(2) on retrouve approximativement les mêmes caractéristiques: $[\text{Mn}(2)-\text{O}]_{\text{moyen}} = 1,91 \text{ \AA}$; $82,0 \leq \text{O}-\text{Mn}(2)-\text{O} \leq 96,1^\circ$; et $2,47 \leq \text{O}-\text{O} \leq 2,82 \text{ \AA}$.

Ainsi que nous l'avions déjà constaté dans le cas de $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, les polyèdres de coordination du manganèse possèdent dans $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ des caractéristiques voisines de celui du manganèse tétravalent dans la pyrolusite $\beta\text{-MnO}_2$: $(\text{Mn}-\text{O})_{\text{moyen}} = 1,88 \text{ \AA}$, et $2,45 \leq \text{O}-\text{O} < 2,86 \text{ \AA}$.

Cette structure renferme un seul atome de cuivre indépendant, celui-ci possède cinq atomes d'oxygène voisins, quatre de ces atomes sont situés dans un même plan et pratiquement à la même distance de l'ion Cu^{2+} : 1,99 Å. Le 5ème oxygène est légèrement plus éloigné: 2,103 (10) Å. Cette disposition des oxygènes autour du cuivre correspond à un environnement pentaédrique souvent appelé pyramide à base carrée [4 + 1].

Il n'est cependant pas possible de décrire aussi simplement le polyèdre de coordination du cuivre dans ce composé pour plusieurs raisons:

— La longueur de liaison Cu—O(2) où O(2) est le sommet de la pyramide est très sensiblement plus faible que celle généralement observée dans ce type de coordination du cuivre. Cette longueur de liaison est en général de l'ordre de 2,4 Å (Martínez-Ripoll & García-Blanco, 1971) et à notre connaissance la plus faible observée à ce jour est de 2,195 Å (Sletten, 1969).

— Contrairement à tous les autres cas étudiés, le tétragone plan formant la base de la pyramide est difficilement assimilable à un carré puisque deux de ses côtés opposés valent 2,561 et 3,074 Å; cet écart se traduit au point de vue angulaire par un angle O—Cu—O aigu ($79,6^\circ$) et un autre obtus ($101,7^\circ$).

— Le décalage de l'ion Cu^{2+} par rapport à la base de la pyramide en direction du sommet de celle-ci est de 0,54 Å ce qui est très supérieur à la valeur généralement observée: de 0,20 à 0,27 Å.

Toutes ces considérations nous ont conduit à proposer une autre description de ce pentaèdre de coordination. Les trois atomes d'oxygène, O(2), O(1^{vii}) et O(1^{ix}), paraissent en effet jouer des rôles semblables, surtout au point de vue angulaire: $95,2 \leq \text{O}-\text{Cu}-\text{O} \leq 101,7^\circ$. Les distances O—O sont également comparables: $3,019 \leq \text{O}-\text{O} \leq 3,074 \text{ \AA}$. En revanche, les deux autres oxygènes sont distants de 2,56 Å et forment un angle O—Cu—O aigu ($79,6^\circ$). Ces deux derniers atomes peuvent donc être différenciés des trois premiers, et ce mode de coordination peut être symbolisé [3 + 2]. On peut assimiler ce polyèdre de coordination du cuivre à un pentaèdre ayant pour base un triangle équilatéral, comme il apparaîtra par la suite les trois oxygènes de la base appartiennent à un feuillet $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$, tandis que les deux autres oxygènes appartiennent au feuillet voisin, les cations Cu^{2+} reliant entre eux les feuillets anioniques (Fig. 2). On peut remarquer qu'un mode de coordination [3 + 2] du cuivre a déjà été signalé dans la

littérature il s'agit de la bipyramide triangulaire où les deux derniers oxygènes sont de part et d'autre du triangle équilatéral formé par les trois premiers (Flügel-Kahler, 1963). A la différence de ce dernier cas, les deux derniers oxygènes de l'exemple étudié, sont situés du même côté par rapport au triangle équilatéral.

Discussion

Cette structure présente d'incontestables analogies avec celle de $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. On retrouve en effet les atomes d'oxygène et de manganèse dans des plans, parallèles cette fois, au plan (100). Un plan de manganèse est placé entre deux plans d'oxygène, ces trois plans constituent un feuillet. La distance entre deux plans d'oxygène d'un même feuillet est légèrement plus élevée que dans $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$: 2,11 au lieu de 2,02 Å; alors que la distance entre deux plans d'oxygène appartenant à deux feuillets voisins est très sensiblement la même dans $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (2,65 Å) et dans $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (2,67 Å). Les rapports entre ces distances sont respectivement de 1,26 et de 1,33.

Les feuillets ont la même formule que dans $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$: $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$, ceux-ci constituent des macro-anions reliés entre eux par les ions Cu^{2+} qui assurent la neutralité électrique de l'édifice. Les atomes d'oxygène appartenant à un même feuillet sont approximativement situés en position d'empilement compact les uns par rapport aux autres. Les deux plans d'oxygène forment en particulier des sites octaédriques dont les $\frac{3}{4}$ sont occupés par des atomes de manganèse. Les autres sites restant inoccupés créent des vides cationiques qui jouent un rôle important dans l'environnement de l'ion Cu^{2+} .

La différence fondamentale par rapport à $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ apparaît au niveau du polyèdre de coordination de l'ion divalent. Dans cette structure Cu^{2+} possède en effet cinq oxygènes voisins, alors que dans $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ l'un des atomes de cobalt possède six coordinats et l'autre quatre. Cette différence provient d'une part, d'une disposition relative différente des feuillets anioniques voisins, et d'autre part de la présence au sein de cet oxyde du cation Cu^{2+} qui on le sait possède des propriétés coordinatives très particulières.

Le polyèdre de coordination de Cu^{2+} est habituellement peu symétrique ce qui est une conséquence de l'effet Jahn-Teller. Le polyèdre le plus souvent rencontré est un octaèdre distordu qui présente quatre liaisons courtes et deux liaisons longues. Le pentaèdre d'oxygènes [3 + 2] qui entoure Cu^{2+} dans $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ est particulièrement dissymétrique. Deux faits peuvent expliquer la présence de ce polyèdre original: (1) L'existence des feuillets $[\text{Mn}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$. Ces feuillets très rigides imposent des contraintes géométriques quant à la position des oxygènes. (2) La position du cuivre situé à des distances inégales des deux feuillets. C'est une

conséquence directe de la dissymétrie du champ électrique régnant entre deux feuillets. En effet, dans un feuillet trois sites octaédriques sur quatre sont occupés par du manganèse, le quatrième site étant vacant il y correspond une lacune cationique. L'équilibre des forces électrostatiques impose aux ions Cu^{2+} un déplacement en direction de ces lacunes cationiques.

Dans $\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ le degré d'oxydation du manganèse est toujours inférieur à quatre, on peut interpréter ce résultat en admettant une substitution partielle de Co^{2+} ou Zn^{2+} par Mn^{2+} .

Dans $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ le degré d'oxydation du manganèse a été trouvé exactement égal à quatre à la précision des mesures près. Cette valeur du degré d'oxydation peut s'expliquer par le polyèdre de coordination très singulier de Cu^{2+} qui empêche toute substitution de Cu^{2+} par Mn^{2+} .

Dans tous les cas le degré d'oxydation du manganèse dans les feuillets octaédriques $[\text{Mn}_3\text{O}_8]^{4n-}$ serait toujours exactement égal à quatre, en accord avec les

caractéristiques géométriques des octaèdres: distances métal—oxygène et oxygène—oxygène.

Références

- FLÜGEL-KAHLER, E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1009–1014.
 LECERF, A. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **277**, 969–971.
 LECERF, A. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **279**, 879–882.
 MARTÍNEZ-RIPOLL, M. & GARCÍA-BLANCO, S. (1971). *Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. Madrid*, **65**, 533–561.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
 RIOU, A. & LECERF, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2487–2489.
 SLETTEN, E. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1480–1491.
 VAND, V., EILAND, F. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1900–1906

The Crystal Structures of Calcium Malonate Dihydrate and Strontium Malonate

BY B. BRIGGMAN AND Å. OSKARSSON

Inorganic Chemistry 1, Chemical Center, University of Lund, POB 740, S-220 07 Lund 7, Sweden

(Received 2 November 1976; accepted 4 December 1976)

$\text{CaC}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is monoclinic, space group $C2/m$, with $a = 13.8707(4)$, $b = 6.8120(2)$, $c = 6.8040(2)$ Å, $\beta = 106.289(4)^\circ$, $Z = 4$. The structure has been refined to $R = 0.032$. The malonate ion is coordinated to four different Ca ions forming layers that are stacked along a . The Ca ion is coordinated by six carboxylate and two water O atoms forming a distorted square antiprism. $\text{SrC}_2\text{H}_2\text{O}_4$ is orthorhombic, space group $Pnan$, with $a = 6.7538(4)$, $b = 10.6270(8)$, $c = 12.6744(11)$ Å, $Z = 8$. The structure has been refined to $R = 0.026$. The compound is composed of a three-dimensional network of linked nine-coordinate Sr^{2+} complexes. The coordination polyhedron is a distorted tricapped trigonal prism. It contains a six-membered chelate ring, which imposes a conformation on the malonate ion in which the C—C—C angle is $112.5(3)^\circ$.

Introduction

The crystalline state contains substantial information of chemical interest since it represents the atomic arrangement of minimum energy. The energy minimum is a compromise between intra- and intermolecular forces. In order to understand the significance of the geometry of a molecule in the solid state it is necessary to know something about the relative importance of these factors. A study of the same chemical group in several crystalline compounds should provide the necessary information.

The group $-\text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$, where R is C, N, O or S,

has been shown to have a preferred planar arrangement in the solid state (Oskarsson, 1973, 1976; Dunitz & Strickler, 1968; Kanters, Kroon, Peerdeman & Schoone, 1967; Leiserowitz & Schmidt, 1965). Because of $\text{O} \cdots \text{O}$ repulsion this empirical rule cannot be fulfilled in the malonate ion without a severe distortion of the C—C—C angle. Consequently, intermolecular forces are expected to be of great importance in determining the geometry of the malonate ion. So far only