

Coordination et Disposition de l'Argent dans l'Ethanedisulfonate-1,2 et le Butanedisulfonate-1,4 d'Argent(I) Cristallisés

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

(Reçu le 21 avril 1980, accepté le 21 octobre 1980)

Abstract

Silver(I) 1,2-ethanedisulphonate, $\text{Ag}_2(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{SO}_3)$, crystallizes in space group $P1$ with $a = 5.1135$ (7), $b = 5.2932$ (4), $c = 7.908$ (1) Å, $\alpha = 73.99$ (1), $\beta = 93.64$ (1), $\gamma = 119.49$ (1)°, $V = 178.4$ Å³, $Z = 1$, $D_c = 3.76$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 5.93$ mm⁻¹. Mo $K\alpha$ intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by the heavy-atom method. An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final R of 0.044 for the 1254 measured reflections. The Ag atoms lie in layers on the (001) faces, making hexagonal networks. The (001)-face inversion centres are situated at the centres of and half-way along the sides of the hexagons; in the layer, an Ag atom has three neighbours at 2.891 (1), 2.905 (1) and 3.276 (1) Å. The Ag layers are bridged by the ethanedisulphonato ligands; each Ag atom is octahedrally coordinated by six O atoms belonging to six ligands [Ag–O bonds: 2.368 (3) to 2.698 (3) Å]. The ligand has $\bar{1}$ symmetry but is also very close to $2/m$ symmetry. Silver(I) 1,4-butanedisulphonate, $\text{Ag}_2[\text{SO}_3\text{-(CH}_2)_4\text{SO}_3]$, crystallizes in space group $P2_1/c$ with $a = 8.699$ (3), $b = 5.866$ (1), $c = 8.949$ (1) Å, $\beta = 91.75$ (1)°, $V = 456.5$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 3.14$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 4.16$ mm⁻¹. With the same technique as above, the final R is 0.052 for the 1101 measured reflections. Similar to the preceding complex, the butanedisulphonato ligand also has $\bar{1}$ symmetry and is close to $2/m$ symmetry, but the distribution and coordination of the Ag atoms are quite different. They are located around 2_1 axes, and are connected by the ligands in such a manner that the Ag coordination polyhedron is a very distorted trigonal bipyramid [Ag–O bonds: 2.384 (4) to 2.577 (6) Å]. Finally, no Ag–Ag distance is very short [Ag...Ag_{min} = 3.202 (1) Å].

Introduction

Poursuivant l'étude des complexes de l'argent(I) avec divers coordinats dont les acides n -alcanemonosul-

foniques ou α,ω -disulfoniques, nous décrivons les structures cristallines de l'éthanedisulfonate-1,2 d'argent(I) et du butanedisulfonate-1,4 d'argent(I) où l'on constate entre elles de grandes différences dans la distribution et la coordination de l'argent.

Les modes de préparation et de purification des acides correspondants ont été publiés antérieurement (Charbonnier, 1971). Dans les deux cas, les complexes ont été obtenus par dissolution d'un léger excès d'oxyde Ag_2O dans l'acide en solution aqueuse $\sim 2 \times 10^{-2}$ M, et les cristaux par évaporation lente à l'air, à l'abri de la lumière.

I. Ethanedisulfonate-1,2 d'argent(I)

Résultats expérimentaux

Les clichés en chambres de Weissenberg et de précession ne révèlent aucune symétrie. Le groupe $P\bar{1}$ s'est imposé au cours de la détermination de la structure. A partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,15 × 0,25 × 0,25 mm) les intensités de 1397 réflexions d'une demi-sphère limite ont été examinées en rayonnement λ (Mo $K\alpha$) avec balayage ω - θ pour $1 \leq \theta \leq 45^\circ$ au moyen d'un diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard). Seules 1254 réflexions émergeant de plus de 30% du fond continu ont été réellement mesurées et prises en considération pour la détermination et l'affinement de la structure. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption étant négligée.

Détermination de la structure

L'interprétation de la fonction de Patterson suggère de placer un atome d'argent en (0,125; 0,3; 0) en supposant que le groupe est $P\bar{1}$. La méthode de l'atome lourd révèle en une série de Fourier les positions des atomes de soufre, oxygène et carbone, et confirme la centrosymétrie de la maille; le motif asymétrique est constitué d'un atome d'argent et d'un demi-groupement éthanedisulfonato.

L'affinement avec paramètres B d'agitation isotrope conduit en huit itérations à un indice $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ égal à 0,095 et l'affinement avec paramètres β_{ij} d'agitation anisotrope a abaissé en quatre itérations la valeur à 0,044. Les positions des deux atomes d'hydrogène du motif asymétrique sont apparues sur la série 'différence' consécutive. Ces atomes ont été affectés d'un paramètre B égal à celui de l'atome de carbone porteur. Les coordonnées de ces atomes d'hydrogène ont été alors affinées en quatre itérations en même temps que tous les paramètres des autres atomes. Pour les 1254 mesures d'intensité retenues, l'indice final est 0,044 et l'indice pondéré $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum (wF_o^2)]^{1/2}$ vaut 0,048. Les facteurs de diffusion atomique sous forme analytique et les corrections réelles de diffusion anormale seules effectuées ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques et les facteurs équivalents d'agitation thermique isotrope affinés sont présentés dans le Tableau 1.*

Description de la structure

On peut considérer que les atomes d'argent sont répartis en couches sur les faces (001). Les deux atomes d'argent correspondant à la maille ne s'écartent en effet que d'une distance infime du plan de la face (001): $d = \pm 0,034$ (1) Å. L'action des centres de symétrie des faces (001) entraîne que les atomes d'argent occupent les sommets d'hexagones adjacents non réguliers et non exactement plans à cause du très faible écart précédent. Ces centres de symétrie sont situés aux centres et aux milieux des côtés des hexagones comme cela est indiqué pour l'un des hexagones du bas sur la Fig. 1. Un atome

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les deux composés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35835: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Ethanedisulfonate-1,2 d'argent(I): coordonnées relatives avec écarts-type et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes*

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)*
Ag	0,1317 (1)	0,3100 (1)	0,0045 (1)	2,0
S	0,5504 (2)	0,1238 (2)	-0,2563 (1)	1,0
O(1)	0,5240 (7)	-0,1597 (6)	-0,1448 (4)	1,7
O(2)	0,2691 (7)	0,1282 (8)	-0,2471 (5)	1,9
O(3)	0,8108 (7)	0,3875 (7)	-0,2226 (4)	1,7
C	0,6246 (8)	0,1380 (8)	-0,4757 (5)	1,5
H(1)	0,705 (19)	0,343 (19)	-0,564 (12)	1,5
H(2)	0,813 (19)	0,118 (20)	-0,477 (11)	1,5

$$*B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

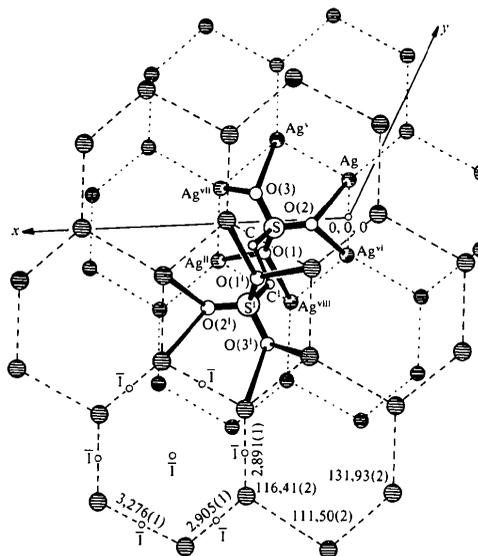


Fig. 1. Vue suivant [001] des couches d'argent de cote $z = -1, 0$ (en premier plan) et $z = 0$, montrant le pontage par un groupement éthanedisulfonato. (Distances en Å, angles en deg.)

d'argent a ainsi trois voisins aux distances notées sur la figure, qui précise aussi les angles entre les côtés des hexagones. Le code de symétrie est explicité dans le Tableau 2.

Les couches sont reliées entre elles par les groupements éthanedisulfonato qui coordinent les atomes d'argent (Fig. 1). Chaque atome d'oxygène d'un groupement SO_3 lie deux atomes d'argent appartenant à un même hexagone, de sorte qu'un groupement éthanedisulfonato relie un hexagone d'une couche à un hexagone d'une autre, coordinant ainsi douze atomes d'argent. Le polyèdre de coordination de l'argent est un octaèdre dissymétrique formé par six atomes d'oxygène

Tableau 2. *Ethanedisulfonate-1,2 d'argent(I): entourage de l'atome d'argent*

Ag-O(1 ^{II}) = Ag ^{II} -O(1)	2,368 (3) Å
Ag-O(3 ^{III}) = Ag ^{III} -O(3)	2,443 (3)
Ag-O(1 ^{IV}) = Ag ^{IV} -O(1)	2,495 (3)
Ag-O(3 ^V) = Ag ^V -O(3)	2,572 (3)
Ag-O(2 ^{VI}) = Ag ^{VI} -O(2)	2,574 (3)
Ag-O(2)	2,698 (3)
O(1 ^{II})-Ag-O(3 ^{III})	158,1 (1)°
O(1 ^{II})-Ag-O(1 ^{IV})	95,3 (1)
O(1 ^{II})-Ag-O(3 ^V)	92,1 (1)
O(1 ^{II})-Ag-O(2)	79,0 (1)
O(1 ^{II})-Ag-O(2 ^{VI})	86,5 (1)
O(3 ^{III})-Ag-O(1 ^{IV})	86,0 (1)
O(3 ^{III})-Ag-O(3 ^V)	109,3 (1)
O(3 ^{III})-Ag-O(2 ^{VI})	100,6 (1)
O(3 ^{III})-Ag-O(2)	79,2 (1)°
O(1 ^{IV})-Ag-O(3 ^V)	74,9 (1)
O(1 ^{IV})-Ag-O(2 ^{VI})	157,3 (1)
O(3 ^V)-Ag-O(2 ^{VI})	82,4 (1)
O(1 ^{IV})-Ag-O(2)	89,0 (1)
O(3 ^V)-Ag-O(2)	160,8 (1)
O(2 ^{VI})-Ag-O(2)	113,5 (1)

Code de symétrie

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

Tableau 3. *Ethanedisulfonate-1,2 d'argent(I): distances et angles de liaison à l'intérieur du groupement éthanedisulfonato*

Le code de symétrie est explicité au Tableau 2.

S—O(1)	1,461 (3) Å	C—C ¹	1,524 (7)
S—O(2)	1,457 (3)	C—H(1)	1,01 (9)
S—O(3)	1,457 (3)	C—H(2)	1,02 (8)
S—C	1,773 (4)		
O(1)—S—O(2)	111,5 (2)°	S—C—C ¹	110,7 (3)
O(1)—S—O(3)	112,3 (2)	S—C—H(1)	115 (5)
O(1)—S—C	105,9 (2)	S—C—H(2)	106 (5)
O(2)—S—O(3)	113,4 (2)	C ¹ —C—H(1)	119 (5)
O(2)—S—C	107,8 (2)	C ¹ —C—H(2)	105 (5)
O(3)—S—C	105,4 (2)	H(1)—C—H(2)	98 (7)

Tableau 4. *Ethanedisulfonate-1,2 d'argent(I): distances (Å) au plan moyen du quasi-miroir défini par les atomes S, O(3), C, S¹, O(3¹), C¹ du groupement éthanedisulfonato [(i) symétrise par rapport au centre $\bar{1}$ situé sur la liaison carbone-carbone]*

S	0,012 (1)	O(1)	-1,208 (4)
O(3)	-0,013 (4)	O(2)	1,203 (4)
C	0,028 (4)	H(1)	0,66 (10)
		H(2)	-0,85 (10)

provenant de six groupements éthanedisulfonato distincts. Les distances et angles de liaison concernant cet octaèdre sont groupés dans le Tableau 2. Les liaisons Ag—O sont comprises entre 2,368 (3) et 2,698 (3) Å et les angles de liaison sont très différents de ceux d'un octaèdre régulier.

Les distances et angles de liaison calculés dans le coordinat sont donnés dans le Tableau 3. Un centre de symétrie du groupe est situé au milieu de la liaison C—C et par conséquent le groupement éthanedisulfonato possède la symétrie $\bar{1}$. Il approche aussi de très près la symétrie 2/m: une indication en est donnée dans le Tableau 4 par les distances au plan moyen définissant le quasi-miroir.

II. Butanedisulfonate-1,4 d'argent(I)

Résultats expérimentaux

Les clichés révèlent la symétrie monoclinique, et l'extinction des ordres $h0l$ pour $l = 2n + 1$ et $0k0$ pour $k = 2n + 1$ détermine l'appartenance au groupe $P2_1/c$. A partir d'un cristal taillé en parallépipède (0,1 × 0,1 × 0,2 mm) les intensités de 1582 réflexions d'un quart de sphère limite ont été examinées en rayonnement $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ avec balayage ω - θ pour $1 \leq \theta \leq 45^\circ$ au moyen du même diffractomètre que précédemment. Seules 1101 réflexions émergent de plus de 30% du

fond continu ont été retenues. De même les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption étant négligée.

Détermination de la structure

Partant des coordonnées indiquées pour l'argent par la fonction de Patterson la méthode de l'atome lourd a révélé la structure en une série de Fourier. L'affinement des coordonnées et des B isotropes de sept atomes du motif asymétrique conduit en quatre itérations à $R = 0,095$. L'affinement des coordonnées et des β_{ij} en quatre itérations abaisse la valeur à 0,053. La pondération utilisée était du même type que pour l'éthanedisulfonate. La série-différence consécutive a mis en évidence les quatre atomes d'hydrogène du motif asymétrique. Ils ont été affectés de facteurs d'agitation isotrope fixes égaux aux facteurs équivalents des atomes de carbone porteurs. L'affinement définitif en quatre itérations intéressant toutes les coordonnées et les β_{ij} conduit à un indice final $R = 0,052$ et à un indice pondéré $R_w = 0,062$. Les coordonnées et les facteurs équivalents sont dans le Tableau 5.*

Description de la structure

Les atomes d'argent sont répartis autour des axes 2₁ des faces (100). La distance d'un atome d'argent à l'axe est 0,642 (3) Å et la distance à la face 0,457 (1) Å. La plus courte distance entre deux atomes d'argent est Ag...Ag^{iv} = 3,202 (1) Å. D'une face (100) à l'autre, les groupements butanedisulfonato forment un pont entre les atomes d'argent qui sont coordonnés par les atomes d'oxygène sulfonique. Le polyèdre de coordination de l'argent est une bipyramide trigonale dissymétrique. Les cinq atomes d'oxygène appartiennent à cinq groupements distincts.

* Voir note précédente.

Tableau 5. *Butanedisulfonate-1,4 d'argent(I): coordonnées relatives avec écarts-type et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes*

	x	y	z	B _{éq} (Å ²)*
Ag	0,0526 (1)	-0,1123 (1)	0,2012 (1)	2,1
S	0,2135 (1)	0,1142 (2)	0,5420 (2)	1,3
O(1)	0,2354 (5)	0,0004 (8)	0,4007 (5)	2,2
O(2)	0,0924 (5)	0,2885 (8)	0,5313 (6)	2,5
O(3)	0,1867 (6)	-0,0379 (9)	0,6675 (6)	2,9
C(1)	0,3860 (5)	0,2614 (9)	0,5906 (6)	1,5
C(2)	0,4330 (8)	0,4287 (9)	0,4718 (8)	2,6
H(1)	0,351 (11)	0,343 (17)	0,685 (13)	1,5
H(2)	0,452 (12)	0,155 (17)	0,594 (13)	1,5
H(3)	0,469 (16)	0,332 (25)	0,360 (18)	2,6
H(4)	0,350 (17)	0,513 (28)	0,417 (16)	2,6

* $B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$.

Tableau 6. *Butanedisulfonate-1,4 d'argent(I): entourage de l'atome d'argent*

Ag—O(3 ⁱⁱ) = Ag ^v —O(3)	2,384 (4) Å
Ag—O(1)	2,445 (5)
Ag—O(2 ⁱⁱⁱ) = Ag ^{vii} —O(2)	2,464 (5)
Ag—O(2 ^{iv}) = Ag ^{viii} —O(2)	2,470 (5)
Ag—O(3 ^v) = Ag ^{vi} —O(3)	2,577 (6)

O(3 ⁱⁱ)—Ag—O(1)	90,9 (2)°	O(1)—Ag—O(2 ^{iv})	169,4 (1)°
O(3 ⁱⁱ)—Ag—O(2 ⁱⁱⁱ)	120,4 (2)	O(1)—Ag—O(3 ^v)	95,2 (2)
O(3 ⁱⁱ)—Ag—O(2 ^{iv})	86,0 (2)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Ag—O(2 ^{iv})	74,9 (2)
O(3 ⁱⁱ)—Ag—O(3 ^v)	139,2 (2)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Ag—O(3 ^v)	98,5 (2)
O(1)—Ag—O(2 ⁱⁱⁱ)	98,1 (2)	O(2 ^{iv})—Ag—O(3 ^v)	93,8 (2)

Distances au plan moyen défini par les atomes Ag, O(3ⁱⁱ), O(2ⁱⁱⁱ), O(3^v)

Ag	0,136 (1) Å	O(1)	2,574 (5) Å
O(3 ⁱⁱ)	-0,056 (5)	O(2 ^{iv})	-2,273 (5)
O(2 ⁱⁱⁱ)	-0,035 (5)		
O(3 ^v)	-0,045 (5)		

Code de symétrie

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

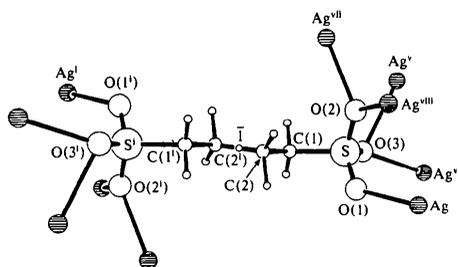


Fig. 2. Groupement butanedisulfonate et atomes d'argent coordonnés.

Tableau 7. *Butanedisulfonate-1,4 d'argent(I): distances et angles de liaison à l'intérieur du groupement butanedisulfonate*

Le code de symétrie est explicité au Tableau 6.

S—O(1)	1,447 (5) Å	C(2)—C(2 ⁱ)	1,508 (11) Å
S—O(2)	1,469 (4)	C(1)—H(1)	1,03 (11)
S—O(3)	1,459 (5)	C(1)—H(2)	0,85 (10)
S—C(1)	1,774 (5)	C(2)—H(3)	1,20 (15)
C(1)—C(2)	1,512 (8)	C(2)—H(4)	0,99 (15)
O(1)—S—O(2)	112,2 (3)°	C(2)—C(1)—H(1)	112 (6)°
O(1)—S—O(3)	114,7 (3)	C(2)—C(1)—H(2)	108 (8)
O(1)—S—O(1)	107,8 (3)	H(1)—C(1)—H(2)	122 (9)
O(2)—S—O(3)	110,2 (3)	C(1)—C(2)—C(2 ⁱ)	110,3 (7)
O(2)—S—C(1)	106,1 (3)	C(1)—C(2)—H(3)	111 (7)
O(3)—S—C(1)	105,3 (3)	C(1)—C(2)—H(4)	118 (9)
S—C(1)—C(2)	112,9 (4)	C(2 ⁱ)—C(2)—H(3)	109 (7)
S—C(1)—H(1)	99 (6)	C(2 ⁱ)—C(2)—H(4)	115 (9)
S—C(1)—H(2)	103 (7)	H(3)—C(2)—H(4)	92 (11)

Les distances et angles de liaison de coordination figurent dans le Tableau 6. Les liaisons Ag—O s'étagent de 2,384 (4) à 2,577 (6) Å. La base de la bipyramide est formée par les atomes O(3ⁱⁱ), O(2ⁱⁱⁱ) et O(3^v), et les sommets sont constitués par les atomes O(1) et O(2^{iv}). Le code de symétrie est explicité dans le Tableau 6. On peut noter dans la structure que pour un groupement SO₃ donné chaque atome d'oxygène du type O(1) coordine un seul atome d'argent alors que les deux autres atomes du type O(2) et O(3) coordinent chacun deux atomes d'argent: au total le groupement butanedisulfonate est décacoordinant (Fig. 2).

Les distances et angles de liaison à l'intérieur du groupement butanedisulfonate sont donnés dans le Tableau 7. Le centre de symétrie ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) est au milieu de la liaison C—C centrale: le coordiant possède la symétrie $\bar{1}$. On peut signaler que le groupement butanedisulfonate approche aussi la symétrie $2/m$, mais d'une manière plus grossière que le groupement éthanedisulfonate.

Discussion

Nous avons eu l'occasion de remarquer à propos des méthanesulfonate et méthanedisulfonate d'argent(I) (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977a, 1979) que lorsque les atomes coordinants sont tous des atomes d'oxygène le polyèdre de coordination de l'argent(I) est très dissymétrique. Il en est de même pour l'éthanedisulfonate-1,2 et le butanedisulfonate-1,4 d'argent(I) puisque les polyèdres sont respectivement un octaèdre et une bipyramide trigonale très distordus. L'octaèdre a déjà été rencontré pour la moitié des atomes d'argent du méthanedisulfonate et la bipyramide trigonale a été décrite dans le méthanesulfonate et pour l'autre moitié des atomes du méthanedisulfonate.

D'autre part si l'on compare les structures des complexes des deux coordinats avec le cuivre(II) à celles des complexes de l'argent(I) on constate de grandes différences. L'éthanedisulfonate-1,2 et le butanedisulfonate-1,4 de cuivre présentent entre eux une grande ressemblance structurale puisqu'il y a des chaînes constituées par les motifs Cu(H₂O)₄ reliés par les coordinats dont chacun des groupements SO₃ terminaux ne donne qu'une liaison avec le métal (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977b,c). Dans l'éthanedisulfonate et le butanedisulfonate d'argent les atomes d'argent sont répartis de manière différente soit en hexagones sur les faces (001) soit près des axes 2₁ des faces (100). Le pontage par les coordinats existant dans les deux cas s'effectue par un mode de coordination de l'argent qui diffère d'un complexe à l'autre, et qui est sans analogie avec la coordination dans les deux complexes du cuivre puisque tous les atomes d'oxygène sulfonique sont concernés. On note néan-

moins que dans ces quatre structures la symétrie du coordinaat est toujours $\bar{1}$ car coïncidant avec la centrosymétrie du groupe et qu'elle avoisine plus ou moins la symétrie $2/m$.

On peut souligner deux autres différences entre les deux complexes de l'argent. D'une part l'éthanedisulfonate d'argent(I) est, à notre connaissance, le premier complexe de l'argent(I) décrit où l'argent présente une telle distribution en couches. D'autre part dans ce complexe il y a deux distances Ag...Ag égales à la distance de liaison des atomes d'argent dans le métal pur (2,89 Å) alors que rien de tel n'est observé pour le butanedisulfonate. Il n'est pas encore possible, à notre avis, d'affirmer si cette distance, observée parfois dans les complexes de l'argent(I), correspond effectivement à une liaison entre atomes d'argent.

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 classiques organisée par H. Loiseleur au Laboratoire de Chimie Analytique 2 (Quagliari, Loiseleur & Thomas, 1972).

Références

- CHARBONNIER, F. (1971). *Ann. Chim. (Paris)*, **6**, 405–411.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 2824–2826.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 3342–3345.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977c). *Acta Cryst.* **B33**, 3759–3761.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1773–1775.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583–2590.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 826–829

The Structure of Whewellite, CaC₂O₄·H₂O, at 328 K

BY S. DEGANELLO

*Department of Biophysics and Theoretical Biology, The University of Chicago,
 920 East 58th Street, Chicago, Illinois 60637, USA*

(Received 29 April 1980; accepted 28 October 1980)

Abstract

At 328 K whewellite is monoclinic, space group $I2/m$, with $a = 9.978$ (1), $b = 7.295$ (1), $c = 6.292$ (1) Å, $\beta = 107.07$ (3)°, $Z = 4$. 373 intensities were collected by the θ - 2θ scan technique (Mo $K\alpha$: $\lambda = 0.71069$ Å; 328 K), and the structure was refined to $R = 0.047$. There are two crystallographically non-equivalent oxalate ions, (I) and (II), in special position $2/m$, linking Ca-centered polyhedra. The C–O distances vary between 1.229 and 1.253 Å while individual Ca–O lengths are between 2.425 and 2.469 Å. The hydrogen-bond network appears to control the planarity of oxalate (I) as well as structural stability.

Introduction

Whewellite (CaC₂O₄·H₂O) is found in sediments, plants, animals, and is a major constituent of human urinary calculi. Whewellite, weddellite [CaC₂O₄·(2 + x)H₂O with $x \leq 0.5$] and calcium oxalate trihydrate (CaC₂O₄·3H₂O) have been generally accepted to

represent the polymorphism of the hydrates of calcium oxalate. The crystal structure of whewellite was originally studied by Cocco (1962) and Cocco & Sabelli (1962), and recently reexamined by Tazzoli & Domeneghetti (1980) and Deganello & Piro (1981). The crystal structure of weddellite was proposed by Sterling (1965) and refined by Tazzoli & Domeneghetti (1980). The structure of calcium oxalate trihydrate has likewise recently been determined (Deganello, Kampf & Moore, 1981). Since then, the existence of yet another polymorph has been demonstrated (Deganello, 1980). Precession photographs of whewellite taken at high temperature showed the existence of both a basic* structure (stability range ≈ 318 –425 K) and a derivative structure (stability range ≈ 293 †–318 K). Transition from the former to the latter takes place

* Since the high- and low-temperature form conform to the topogeometrical criteria discussed by Buerger (1947), the terminology, basic structure and derivative structure proposed by that author will be used in this paper.

† This figure is only indicative since no information is available regarding low-temperature work.