

## Structure Cristalline du Sel de Potassium de l'Acide 5,5'-Diéthylbarbiturique(Véronal)

PAR J. BERTHOU, B. RÉRAT ET C. RÉRAT

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue (Seine-et-Oise), France

(Reçu le 9 juillet 1964)

Potassium 5,5'-diethylbarbiturate belongs to space group  $P2_12_12_1$ , No. 19, with the following unit cell:  $a=12,35$ ,  $b=12,97$ ,  $c=6,83$  Å and  $Z=4$ .

An X-ray crystal structure analysis has been carried out with three-dimensional photographic data. The atomic positions were obtained by the heavy atom method and a minimum function ( $M4$ ) calculation. The atomic parameters were refined by the least-squares isotropic method. The aromatic ring and the double ethylic chain are nearly planar, their two planes making an angle of  $88^\circ$ . Molecular packing may be explained mainly by a system of ionic and hydrogen bonds.

Cette étude fait suite à une analyse cristallographique des différentes formes du véronal et de ses sels commencée par G. Donnay (communication privée). Elle a été entreprise dans le but d'apporter des renseignements nouveaux sur les molécules apparentées à l'acide barbiturique. Ces molécules ont déjà fait l'objet de nombreux travaux (Bertinotti, Bonamico, Braibanti, Coppola & Giacomello, 1959; Jeffrey, Ghose & Warwicker, 1961; Bolton, 1963; Craven, 1964; Craven & Mascarenhas, 1964), en particulier en ce qui concerne la nature des liaisons covalentes de l'hétérocycle et l'arrangement des liaisons 'hydrogène' et ioniques dans le cristal.

### Étude cristallographique préliminaire

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse de véronal neutralisée par la potasse. La maille est orthorhombique. Ses dimensions, mesurées à partir des réflexions d'ordre élevé du rayonnement  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda=1,5405$  Å) sur les plans (100), (010) et (001), sont les suivantes:

$$a = 12,35 \pm 0,05, \quad b = 12,97 \pm 0,05, \quad c = 6,83 \pm 0,02 \text{ Å.}$$

Son volume est donc de  $1094 \text{ Å}^3$ .

La valeur théorique de la densité ( $D_x=1,35 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ ) calculée pour 4 molécules par maille est en accord avec la valeur expérimentale ( $D_m=1,36 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$ ; méthode de flottation).

L'examen complet du réseau réciproque, au réti-graphe de de Jong, montre que les extinctions systématiques sont celles du groupe de symétrie n° 19:  $P2_12_12_1$ .

### Détermination de la structure

#### Techniques expérimentales

Deux séries de diagrammes de réti-graphe ont permis d'explorer le réseau réciproque aussi complètement que possible par rotation autour des axes  $c$  et  $b$ . Ces diagrammes étaient effectués à cône constant pour les strates des niveaux inférieurs et en équi-inclinaison pour les strates des niveaux supérieurs.

Les mesures d'intensités ont été effectuées par comparaison visuelle avec une échelle de taches de diffraction d'intensités connues (méthode des films multiples).

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées au moyen des abaques de Gay (1954). En ce qui concerne l'absorption on a calculé les corrections en supposant le cristal cylindrique et en appliquant le principe de la méthode statistique de Wilson (Rérat, 1962a; Rérat & Rérat, 1963a).

On a ainsi mesuré les intensités des strates d'indice  $l \leq 6$  dans la première série de diagrammes (angle d'équi-inclinaison:  $\varphi < \varphi_7 = 52,1^\circ$ ) et d'indice  $k \leq 11$  dans la seconde série ( $\varphi_{12} = 45,5^\circ$ ). Le nombre de réflexions indépendantes était dans ces conditions, de 1189, extinctions fortuites comprises, soit 80% des réflexions observables avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. L'angle de Bragg maximum théorique correspondant est  $\theta_M = 69^\circ$  ( $d_m = 0,83$  Å).

Les mesures d'intensités de ces 19 strates ont été ajustées à une échelle commune par la méthode des moindres carrés (Rollet & Sparks, 1960), grâce au Service de Calcul Numérique de l'Institut Blaise Pascal pour la détermination des valeurs propres de la matrice. Le rapport

$$\frac{\sum_{hkl} |I_c - I_b|}{\frac{1}{2} \sum_{hkl} |I_c + I_b|}$$

portant sur les intensités des réflexions communes aux deux séries de diagrammes, est égal à 0,18. Il donne une idée de la précision des mesures. Pour ces réflexions communes (76% des réflexions observées) la moyenne des deux résultats a été adoptée comme valeur expérimentale dans les calculs.

#### Détermination proprement dite

Les positions atomiques ont été déterminées en utilisant à la fois la méthode de l'atome lourd et la méthode des superpositions. Les calculs des séries de Fourier ayant conduit à cette détermination ont été effectués, à l'exception de celui de la fonction minimale de Buerger, au moyen d'un photosommateur

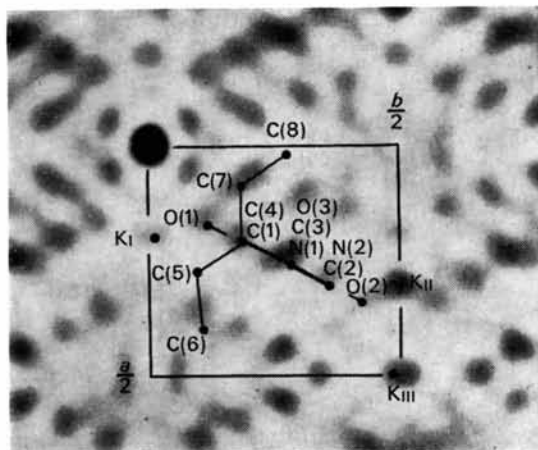


Fig. 1. Projection du diagramme de Patterson ponctualisé sur le plan (001). Interprétation effectuée *a posteriori*: on a représenté l'extrémité des vecteurs reliant un atome de potassium aux 3 autres atomes de potassium ( $K_I$ ,  $K_{II}$ ,  $K_{III}$ ) et à l'une des 4 molécules organiques. Dans les premiers essais le maximum  $K_I$  a paru trop faible pour être attribué à l'atome de potassium. Le cycle hexagonal, parallèle à l'axe  $c$ , se présente par la tranche. Il en est de même pour les 3 autres cycles, ce qui explique les alignements de maximums parallèles au plan (210) dont le facteur de structure a la valeur la plus élevée.

de von Eller (1955). Une machine électronique CAB 500 a été utilisée pour exécuter les autres calculs (Rérat & Rérat, 1963*b*, *c*).

Les projections du diagramme de Patterson suivant les axes  $c$  et  $a$  n'ont pas permis de déterminer la position de l'atome de potassium, même après correction de ponctualisation (Fig. 1). Plusieurs calculs de projection de densité électronique n'ont alors donné aucun résultat.

Il a donc été nécessaire de calculer le diagramme de Patterson dans l'espace à trois dimensions (10 sections équidistantes perpendiculaires à l'axe  $c$ , pour  $0 \leq z \leq 0,5$ ). Sur ces diagrammes on voit que l'atome de potassium doit se trouver approximativement dans le plan  $y=0$  du système d'axes des tables internationales (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Il en résulte que le diagramme de densité électronique, calculé en utilisant les phases de la contribution de l'atome de potassium dans les facteurs de structure, présente un plan de symétrie qui n'existe pas dans le cristal. Il n'a pas été possible d'obtenir de plus amples renseignements à partir de ce dernier diagramme (5 sections tous les  $0,38 \text{ \AA}$  pour  $0 \leq z < 0,25$ ): les maximums de densité électronique correspondant aux positions atomiques apparaissent mal et sont masqués par de nombreux maximums parasites. Un examen du diagramme dessiné sur plaques de plexiglass montre cependant une accumulation de maximums assez intenses de contour approximativement hexagonal dans un plan parallèle au plan (210). La comparaison avec le diagramme de Patterson tridimensionnel ainsi qu'avec un modèle en boules de liège a permis alors de proposer une solution vrais-

emblable, mais avec trois positions possibles pour les chaînes éthyliques. Cependant, les calculs de facteurs de structure correspondants, d'indices  $hk0$ , sont restés sans résultats encourageants, et la longueur de ces calculs a fait obstacle à une recherche plus minutieuse de la structure par cette méthode. De même le diagramme tridimensionnel de densité électronique, effectué en utilisant les phases de la contribution de l'atome de potassium et de deux atomes qui paraissaient identifiés avec certitude au cours des étapes précédentes, n'a pas donné d'amélioration.

Afin d'utiliser dans les meilleures conditions les informations que peut fournir le diagramme de Patterson, il fut décidé alors d'en calculer la fonction minimale de Buerger dans l'espace à trois dimensions, relative à l'atome de potassium. Le diagramme d'une des fonctions  $M2$  effectué graphiquement au moyen

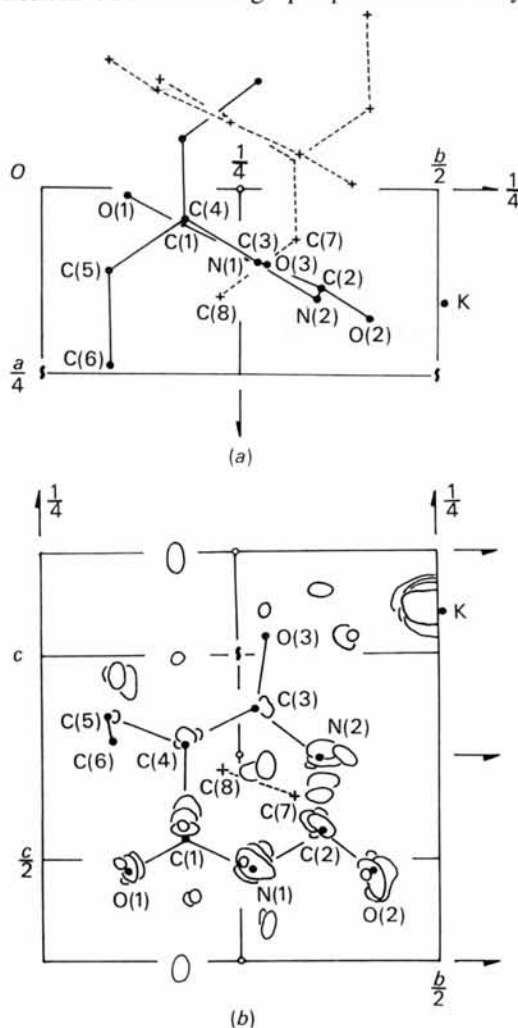


Fig. 2. Diagramme composite des sections de la fonction minimale de Buerger dans la région  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$  (a), parallèles au plan (100) (b). En traits interrompus: molécule organique apparaissant par suite de la présence du plan de symétrie parasite d'équation  $y=0$ . Les positions atomiques (cercles et croix) correspondent au dernier cycle d'affinement par la méthode des moindres carrés.

de photosommes, s'est d'abord révélé satisfaisant en confirmant les résultats déjà obtenus, mais sans les compléter. Le diagramme de la fonction  $M4$  a ensuite été obtenu sur machine CAB 500, par comparaison des sections de Patterson par groupes de 4. Il fait bien apparaître le noyau hexagonal (Fig. 2); par contre les chaînes éthyliques restent à peine visibles.

### Affinement

A partir de ces résultats, la projection de la structure suivant l'axe  $c$  fut affinée par la méthode des moindres carrés. Après 12 cycles le facteur résiduel passait d'une valeur initiale de 0,41 à une valeur finale de 0,26. La projection suivant l'axe  $a$ , traitée dans les mêmes conditions, donnait aussi un bon résultat, le facteur résiduel passant de 0,47 à 0,27 après 10 cycles d'affinement.

L'affinement des positions atomiques dans l'espace à trois dimensions n'a ensuite convergé que très lentement vers le résultat définitif. On l'a effectué en faisant d'abord varier les positions atomiques seules (14 cycles;  $R=0,246$ ), puis également les facteurs de température atomiques isotropes (7 cycles;  $R=0,219$ ). Les positions atomiques étaient alors convenablement stabilisées mais encore très incorrectes à en juger par les longueurs inhabituelles des liaisons aliphatiques dans les chaînes éthyliques. Des essais d'affinement pondéré (4 cycles;  $\nu/w=1/F_o$  pour  $F_o > 1$ ,  $\nu/w=1$  pour  $F_o \leq 1$ ) n'ont pas apporté d'amélioration sensible ( $R=0,242$ ;  $\nu/\Sigma w\Delta^2$  varie de 13,8 à 13,3). Le facteur résiduel final a une valeur relativement élevée. On peut en attribuer la cause aux erreurs systématiques importantes (absorption) qu'il n'a pas été possible de corriger complètement sur les facteurs de structure correspondant aux réflexions les plus intenses. On n'a pas jugé utile d'éliminer ces derniers dans les calculs.

Les paramètres atomiques actuels sont donnés dans le Tableau 1 et les facteurs de structure observés et calculés dans le Tableau 2.

Les calculs des moindres carrés dans l'espace à deux dimensions ont été exécutés sur machine CAB 500 avec approximation diagonale (Rérat & Rérat, 1963*d, e*). Dans l'espace à trois dimensions, ils ont

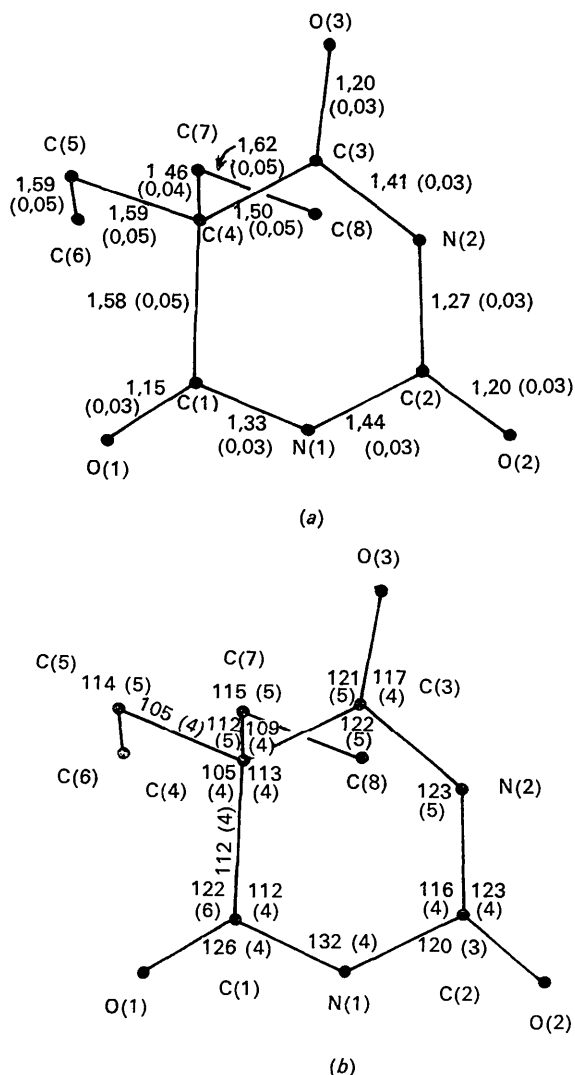


Fig. 3. (a) Distances interatomiques et (b) angles valentiels (Å et degrés). Angle C(5)C(4)C(3): 105° (4°); angle C(1)C(4)C(7): 112° (4°). Les erreurs quadratiques moyennes données entre parenthèses sont calculées d'après les résultats du Tableau 1 en supposant négligeables les coefficients de corrélation entre les coordonnées.

Tableau 1. Paramètres atomiques et leurs erreurs quadratiques moyennes ( $\times 10^4$ )

	$x$	$\sigma(x)$	$y$	$\sigma(y)$	$z$	$\sigma(z)$	$B(\text{Å}^2)$	$\sigma(B)(\text{Å}^2)$
K	-1547	2	-115	3	4024	6	5,5	0,1
O(1)	93	15	1097	16	4652	40	9,4	0,4
O(2)	1742	9	4180	9	4649	23	5,8	0,2
O(3)	1030	13	2846	13	418	29	7,4	0,3
N(1)	883	12	2624	13	4755	31	6,3	0,3
N(2)	1453	12	3494	13	7490	31	5,8	0,3
C(1)	429	14	1784	14	5512	31	5,8	0,3
C(2)	1324	16	3534	16	5650	38	6,5	0,4
C(3)	977	16	2726	17	8674	39	6,2	0,4
C(4)	404	24	1812	27	7825	59	8,7	0,6
C(5)	1092	26	838	29	8501	64	10,6	0,8
C(6)	2329	26	881	30	7844	80	9,6	0,7
C(7)	-697	22	1789	21	8585	57	8,9	0,6
C(8)	-1462	31	2732	38	7877	89	11,6	1,0







Table 2 (cont.)

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8
k									
0		9.2 6.4	9.0 3.0	17.4 6.7	8.6 5.7	10.3 4.1	6.8 1.0	6.9 7.7	
1	6.3 3.4	16.8 8.4	12.0 8.7	16.1 7.7	11.0 7.4	5.9 3.0	4.9 5.4	10.8 4.5	7.2 7.0
2	8.2 7.5	24.6 13.5	8.1 7.5	26.0 16.3	14.5 6.5	7.2 5.5	6.5 2.8	5.5 7.3	5.1 4.8
3	9.0 0.7	9.0 4.2	26.9 20.2	19.8 11.0	8.2 6.9	7.6 0.4	10.0 5.1	16.1 7.9	7.4 8.8
4	19.5 8.6	13.7 6.9	15.2 8.3	19.2 14.4	12.6 5.1	18.8 8.5	7.8 3.2	18.1 10.9	6.3 4.3
5	9.3 5.9	6.3 4.2	16.5 9.4	14.2 5.5	9.0 13.7	6.7 6.0	7.2 3.6	5.2 3.1	2.7 8.1
6	5.3 0.0	12.0 12.0	10.2 6.5	12.2 10.4					

h	0	1	2	3	4	5
k						
0	4.9 1.9	16.2 11.5				
1	19.0 13.3	4.2 2.4	10.3 5.8	3.2 2.5	5.1 7.0	
2	5.8 1.1	15.4 9.7	5.5 3.9	4.8 2.3	2.9 1.8	8.2 8.4
3	17.1 9.3	6.2 2.8	6.0 4.4	5.5 4.0	12.1 7.0	4.1 3.7
4	4.8 3.5	17.6 7.5	3.5 2.7	2.4 3.1	10.3 5.3	7.4 5.6
5	16.2 7.6	10.3 4.5	4.0 1.8	8.1 3.9		

1 - 8

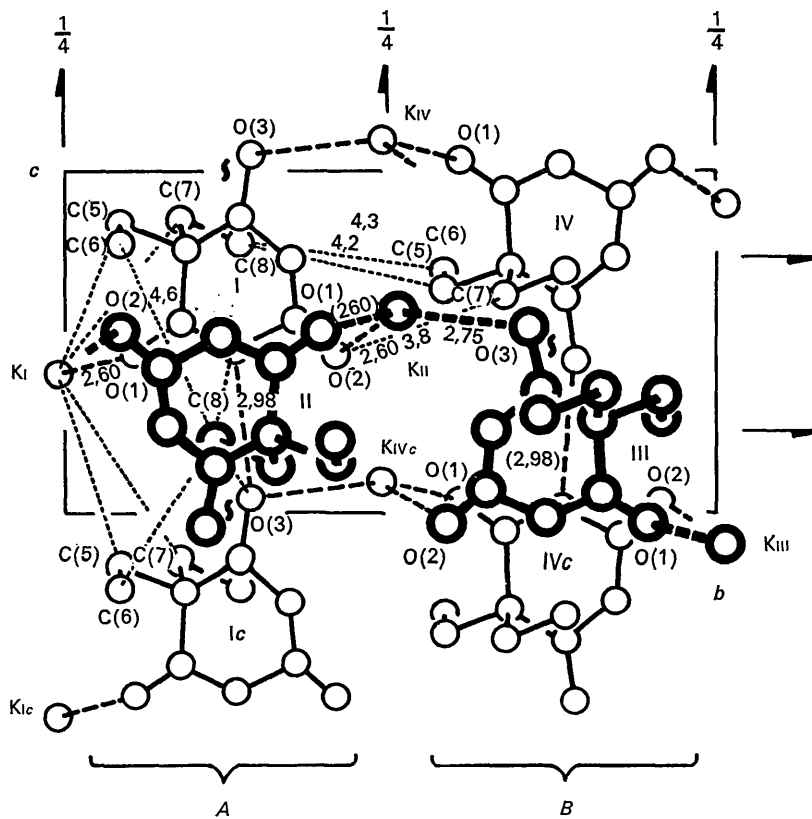


Fig. 4. Vue du cristal suivant l'axe  $a$ . En traits interrompus: liaisons ioniques ou 'hydrogène'. En traits pointillés: liaisons de van der Waals. Les molécules sont assemblées en couches ( $A$ ,  $B$ ) perpendiculaires à l'axe  $b$ .

été exécutés sur ordinateur IBM 704 (matrice complète; programme de Busing & Lévy, 1962) par le Service de Calcul Numérique de l'Institut Blaise Pascal (L. Nolin). Les facteurs de diffusion atomiques étaient ceux des tables internationales (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

### Description de la structure

#### 1. Structure de l'ion diéthylbarbiturique (Fig. 3)

Les 4 atomes de carbone et les 2 atomes d'azote du cycle hexagonal sont situés approximativement dans un plan  $P_1$ , presque parallèle à l'axe  $c$ , d'équation:

$$-1,030x + 0,569y + 0,042z = 1, \quad (P_1),$$

l'ångström étant pris pour unité de longueur.

Les distances à ce plan des 6 atomes du cycle et des 3 atomes d'oxygène sont les suivantes:

$$\begin{aligned} C(1): 0,06; N(1): 0,04; C(2): -0,07; \\ N(2): 0,05; C(3): -0,02; C(4): -0,04 \text{ \AA}; \\ O(1): 0,15; O(2): 0,00; O(3): 0,08 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Les longueurs des liaisons interatomiques et les valeurs des angles valentiels sont indiquées Fig. 3.

Leurs erreurs quadratiques moyennes sont calculées d'après les résultats du Tableau 1 en supposant nuls les coefficients de corrélation entre les coordonnées. Bien que ces résultats soient assez approximatifs, ils paraissent compatibles avec les formules mésomères suivantes de l'ion diéthylbarbiturique:

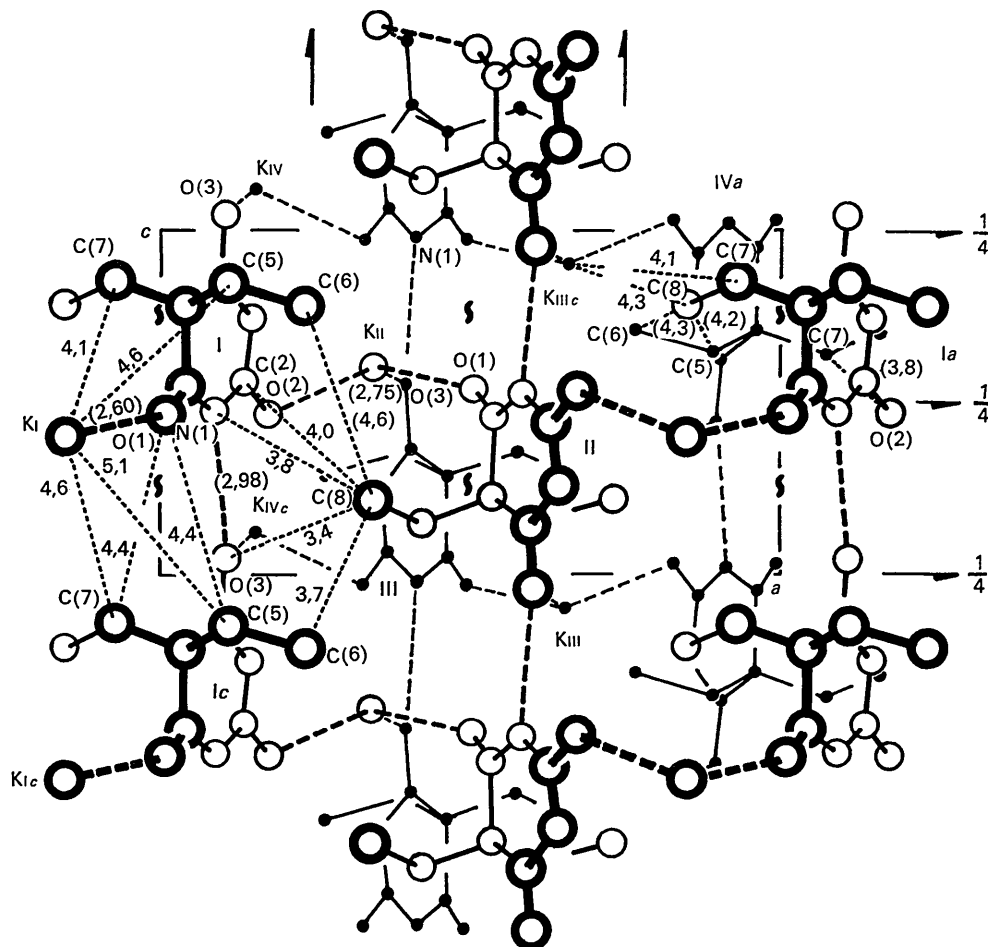
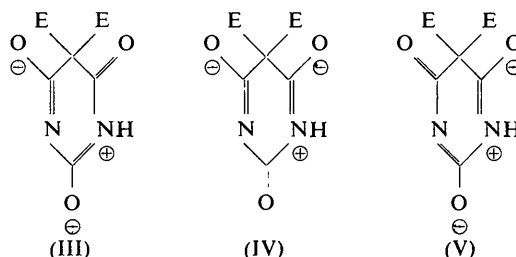
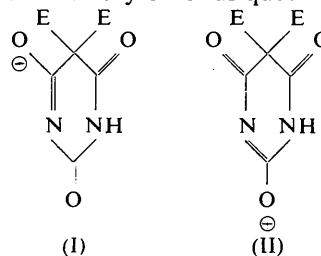


Fig. 5. Vue du cristal suivant l'axe  $b$ . En traits épais: couche  $A$ ; en traits fins: couche  $B$ .



Les longueurs des liaisons CO (1,15; 1,20; 1,20 Å) semblent bien correspondre aux formes cétoniques (Pauling, 1960). En donnant un poids double aux formules n'ayant qu'une charge négative on trouve que la liaison CO comprise entre la fonction NH et l'atome de carbone tétraédrique devrait présenter dans le rapport 5/2 les caractères de double et simple liaisons, les deux autres liaisons CO les présentant dans le rapport 3/4. Les résultats expérimentaux montrent bien que cette liaison est plus courte que les deux autres, de 0,05 Å, mais la précision n'est pas suffisante pour affirmer que cette différence est significative. D'autre part ces 3 liaisons sont dans leur ensemble trop courtes par rapport aux longueurs prévues (double liaison, 1,22 Å; simple liaison, 1,34 Å; Craven, 1964).

Les liaisons CN (1,33; 1,44; 1,27; 1,41 Å) ont des longueurs intermédiaires entre celles des liaisons simple et double, mais il est difficile de préciser dans quelles proportions se fait l'hybridation. En outre, il faut remarquer que l'angle C(1)N(1)C(2) est de 132° et l'angle C(2)N(2)C(3) de 123°. La fermeture de l'angle de l'atome d'azote portant un doublet électronique libre a déjà été signalée, par exemple dans le cas de la pyridine (Rérat, 1962*b*), et de l'isoniazide (Tsoucaris, 1964). Comme le montre l'examen du cristal (§2) l'atome d'azote N(2) est bien ici porteur d'un doublet électronique libre et la différence angulaire observée peut sans doute être attribuée à cette particularité.

Enfin l'atome de carbone C(4) a bien une structure tétraédrique, ce qui rend compte des longueurs des liaisons C(4)C(1) et C(4)C(3) (1,58; 1,50 Å).

Les atomes des chaînes éthyliques sont situés approximativement dans un plan d'équation:

$$0,046x + 0,086y + 0,144z = 1. \quad (P_2)$$

Leurs distances à ce plan sont:

$$\begin{aligned} \text{C(4): } & 0,02; \text{ C(5): } 0,03; \text{ C(6): } -0,02; \\ & \text{C(7): } -0,04; \text{ C(8): } 0,01 \text{ Å.} \end{aligned}$$

L'angle que font entre eux les plans  $P_1$  et  $P_2$  est de 88°.

D'après les longueurs des liaisons interatomiques dans ces chaînes (1,59; 1,59; 1,46; 1,62 Å), très différentes de la longueur normale (1,53 Å), il semble bien justifié de considérer les coordonnées atomiques du Tableau I comme encore assez imprécises.

On constate enfin que dans les chaînes les facteurs de température atomiques sont plus importants que dans le cycle.

Il est probable que l'étude en cours du sel de sodium, qui est isomorphe, donnera des résultats plus sûrs par suite de la meilleure qualité des diagrammes de diffraction.

## 2. Structure de cristal (Fig. 4 et 5)

Dans la direction de l'axe  $c$  les molécules sont reliées les unes aux autres par l'intermédiaire de liaisons 'hydrogène' (NH...O=2,98 Å), qui s'éta-

blissent entre l'une des fonctions imine (N(1)) et l'une des fonctions cétone (O(3)), de deux molécules se déduisant par la translation  $c$ . Il se forme ainsi des chaînes parallèles à cet axe.

Dans la direction de l'axe  $a$ , deux chaînes consécutives se déduisent l'une de l'autre par l'opération de l'axe binaire hélicoïdal correspondant. Elles sont maintenues en contact, d'une part au moyen de deux liaisons à caractère ionique, par l'intermédiaire de l'ion potassium (K...O=2,60; 2,60 Å), d'autre part au moyen de liaisons de van Waals convergeant vers l'atome C(8) (C...O=3,4; C...N=3,8; C...C=4,0; 3,7 Å).

Le long d'une chaîne l'atome de potassium  $K_I$  vient se placer à peu près à égales distances des atomes de carbone C(5) et C(7) de deux molécules consécutives (4,6; 4,1; 5,1; 4,6 Å) donc à proximité du plan  $P_1$  de ces molécules ( $K_I...P_1=0,85$  Å). Son homologue  $K_{II}$  n'est pas non plus très éloigné du plan  $P_1$  ( $K_{II}...P_1 = -1,23$  Å).

Les couches de molécules ainsi formées, perpendiculaires à l'axe  $b$ , s'empilent dans cette direction. On peut considérer qu'une couche de molécules se déduit de la couche suivante par l'opération de symétrie des axes binaires hélicoïdaux parallèles aux axes  $b$  ou  $c$  indifféremment. Elles se placent de telle manière que l'atome de potassium  $K_{II}$  de l'une est situé en face d'un atome d'oxygène O(3) de l'autre (K...O=2,75 Å). Il en résulte la formation d'une troisième liaison à caractère ionique. Ces couches sont aussi maintenues en contact par l'intermédiaire de liaisons de van der Waals (C(7)...O(2)=3,8; C(8)...C(5)=4,2; C(8)...C(6)=4,3 Å).

L'ensemble des résultats précédents peut être comparé aux résultats qui ont été obtenus pour l'acide diéthylbarbiturique et les molécules apparentées, et pour d'autres acides organiques.

En ce qui concerne l'acide diéthylbarbiturique (Bertinotti *et al.*, 1959), les formules mésomères que l'on peut envisager sont voisines de celles de l'ion. Il n'est donc pas étonnant de ne pas observer de différences significatives entre les liaisons covalentes de ces deux composés. Par contre, l'assemblage des molécules est réalisé de façons différentes: par doubles chaînes de liaisons 'hydrogène' dans l'acide (2,88 Å) et par simples chaînes dans le sel de potassium (2,98 Å). En effet, dans l'ion diéthylbarbiturique, un seul des atomes d'azote porte un atome d'hydrogène, l'atome d'hydrogène de l'autre atome d'azote étant éliminé au cours de la neutralisation.

On constate par ailleurs, comme le font prévoir les formules mésomères, que le cycle de l'ion diéthylbarbiturique ressemble plus à celui de l'acide barbiturique (Jeffrey *et al.*, 1961; Bolton, 1963) qu'à celui de l'ion correspondant (barbiturate d'ammonium, Craven, 1964). En particulier, dans ce dernier, les liaisons covalentes de l'atome de carbone C(4) prennent une configuration plane, lors qu'elles ont une structure tétraédrique dans les deux premiers.

Enfin, les liaisons ioniques de ce cristal ( $K \dots O = 2,60; 2,60; 2,75 \text{ \AA}$ ) sont tout à fait comparables à celles que l'on trouve dans les sels de potassium d'acides organiques: acide fumarique:  $2,65; 2,89 \text{ \AA}$  (Gupta, 1956); acide maléique:  $2,82; 2,89; 2,87; 3,03 \text{ \AA}$  (Darlow & Cochran, 1961); acide glycuronique:  $2,79; 2,85; 2,97; 2,99 \text{ \AA}$  (Gurr, 1963).

#### Références

- BERTINOTTI, F., BONAMICO, M., BRAIBANTI, A., COPPOLA, F. & GIACOMELLO, G. (1959). *Ann. Chim. Roma*, **49**, 825.  
 BOLTON, W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 166.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *I.U.Cr. World List of Crystallographic Computer Programs*. Groningen.  
 CRAVEN, B. M. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 282.  
 CRAVEN, B. M. & MASCARENHAS, Y. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 407.  
 DARLOW, S. F. & COCHRAN, W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1253.  
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 157.  
 GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.  
 GUPTA, M. P. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 264.  
 GURR, G. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 690.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I, p. 105. Birmingham: Kynoch Press.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JEFFREY, G. A., GHOSE, S. & WARWICKER, J. O. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 881.  
 MAZÉ, M. (1963). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **86**, 196.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. p. 228. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 RÉRAT, C. (1962a). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **254**, 3110.  
 RÉRAT, C. (1962b). *Acta Cryst.* **15**, 427.  
 RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963a). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **86**, 86, 286.  
 RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963b). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **86**, 194.  
 RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963c). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **86**, 423.  
 RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963d). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **86**, 287.  
 RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963e). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **86**, 286.  
 ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.  
 TSOUCARIS, D. (1964). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **87**, 57.

*Acta Cryst.* (1965). **18**, 777

## The Crystal Structure of Clinoclase, $Cu_3AsO_4(OH)_3$

BY SUBRATA GHOSE AND M. FEHLMANN

*Institut für Kristallographie, Eidg. Technische Hochschule, Sonneggstrasse 5, Zürich 6, Switzerland*

AND M. SUNDARALINGAM\*

*Crystallography Laboratory, University of Pittsburgh, Pittsburgh 13, Pennsylvania, U.S.A.*

(Received 9 June 1964)

The dark bluish green mineral clinoclase,  $Cu_3AsO_4(OH)_3$ , is monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with  $a_0 = 7.24$ ,  $b_0 = 6.46$ ,  $c_0 = 12.38 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99^\circ 30'$ . The heavy atoms were located from three-dimensional Patterson sections, using Buerger's minimum function method. The light atom positions were revealed in the subsequent three-dimensional Fourier synthesis. The atomic parameters were refined by the method of full-matrix least squares, using three-dimensional data.

The coordination of the three independent copper atoms is essentially fivefold distorted tetragonal pyramidal. Cu–O (or OH) distances within the coordination plane average  $1.96 \text{ \AA}$ , while the fifth Cu–O (or OH) bond varies in length from  $2.30$  to  $2.51 \text{ \AA}$ , and the sixth from  $2.84$  to  $3.32 \text{ \AA}$ . The copper coordination plane is always curved in a boat shape towards the fifth ligand. Clinoclase contains two sets of  $Cu_2(OH)_4O_4$  dimeric groups, each formed by two tetragonal pyramids, sharing an edge of the equatorial plane. One set of dimers forms an infinite chain by sharing two OH corners with two adjacent dimers. These chains, occurring zigzag with respect to each other in the unit cell, sandwich between them isolated  $Cu_2(OH)_4O_4$  dimers and  $AsO_4$  tetrahedra, thus giving rise to a complex sheet structure running parallel to the (100) plane. These complex sheets are held to each other through long Cu–O and O–H ... O bonds.

### Introduction

As part of a structural study of basic copper arsenates and phosphates, the structure determination of clinoclase,  $Cu_3AsO_4(OH)_3$ , and cornetite,  $Cu_3PO_4(OH)_3$  has been undertaken. In spite of the chemical analogy, these two minerals are not isostructural. Clinoclase crystallizes in the monoclinic system, but cornetite in the orthorhombic system. In contrast, basic copper phosphate–arsenate pairs, like libethenite,  $Cu_2PO_4(OH)$ , and olivenite,  $Cu_2AsO_4(OH)$  (Heritsch, 1938,

\* Present address: Department of Biological Structure, University of Washington, Seattle, Washington, U.S.A.