

planes are found for atoms bonded directly to the phenyl groups. Phenyl group C(12) to C(62) is nearly coplanar with the plane IV of the double bond C(2)–N(3), while the remaining four phenyl groups form angles of 45–65° with the planes III and V of the double bonds involving the ring atom, to which they are bonded.

The conformation of the oxazepine ring gives rise to the existence of two enantiomers of the molecule, and a rapid interconversion between these forms is assumed to take place in solution, a process analogous to that found for cycloheptatrienes (Anet, 1964), azepines (Mannschreck, Rissmann, Vögtle & Wild, 1967) and oxepines (Günther, 1965). As visualized in Fig. 1, no tendency to inversion is observed in the crystal, in which the atoms in the oxazepine ring and those bonded directly to this ring move less than the atoms in the outer parts of the molecule. In Fig. 2 a stereo view of the structure is given.

Several intermolecular van der Waals contacts have been observed, but the crystal packing is in general not very compact.

References

- AMMON, H. L., WATTS, P. H. & STEWART, J. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1079.
- ANET, F. A. L. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 458.
- BROWN, J. N., TOWNS, R. L. & TREFONAS, L. M. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7636.
- BUCHARDT, O. & JENSEN, B. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 877.
- BUCHARDT, O., JENSEN, B. & KJØLLER LARSEN, I. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 1841.
- DAVIS, R. E. & TULINSKY, A. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4583.
- FRITCHIE, C. J. JR. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 27.
- GÜNTHER, H. (1965). *Tetrahedron Letters*, 4085.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JENSEN, B. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 771
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program For Crystal Structure Illustrations*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LIMINGA, R. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1631.
- MANNSCHRECK, A., RISSMANN, G., VÖGTLE, F. & WILD, D. (1967). *Chem. Ber.* **100**, 335.
- MEIER, W., MEUCHE, D. & HEILBRONNER, E. (1962). *Helv. Chim. Acta*, **45**, 2628.
- MULLIKEN, R. S., RIEKE, C. A., ORLOFF, D. & ORLOFF, H. (1949). *J. Chem. Phys.* **17**, 1248.
- PAUL, I. C., JOHNSON, S. M., PAQUETTE, L. A., BARRETT, J. H. & HALUSKA, R. J. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5023.
- SAKORE, T. D., SCHLESSINGER, R. K. & SOBELL, H. M. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3995.
- SIMONSEN, O. (1971). Private Communication.
- SIMONSEN, O., LOHSE, C. & BUCHARDT, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 268.
- SMID, R. W. (1962). *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1982.
- SPENCE, G. G., TAYLOR, E. C. & BUCHARDT, O. (1970). *Chem. Rev.* **70**, 231.
- STEWART, J. M. (1964). Technical Report Tr 64-6, NSG-398. Computer Science Center of the Univ. of Maryland, College Park.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 781

La Structure Cristalline de l'Acide Ethylènediamine Tétracétique, EDTA

PAR MICHEL COTRAIT

Département de Chimie Physique et Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Bordeaux I,
351, Cours de la Libération, 33 Talence, France

(Reçu le 19 mai 1971)

Ethylènediaminetetra-acetic acid, EDTA, $C_{10}H_{16}O_8N_2$, crystallizes in the monoclinic system, space group $C2/c$, with cell dimensions: $a = 13.286$, $b = 5.578$, $c = 16.120$ Å, $\beta = 96.30^\circ$ and 4 molecules per unit cell. The structure was solved by the symbolic addition procedure and refined by least-squares techniques. The final R index was 0.053. The molecule of EDTA exists in the crystal as the zwitterion

$-\text{CH}_2(\text{HOOC}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{NHCH}_2\text{COO}^-)_2$. The hydrogen atom of the charged amino group $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ is involved in a trifurcated and chelated hydrogen bond. Neighbouring molecules of EDTA are bound by two very strong hydrogen bonds as short as 2.46 Å between COOH and COO⁻ groups. These nearly symmetrical hydrogen bonds, with the hydrogen atom clearly located at 1.19 Å from the oxygen, explain the high density and very low solubility of EDTA crystals. The ability of EDTA molecules and ions to adopt very different conformations is considered.

Généralités

L'acide éthylènediamine tétra-acétique EDTA, de formule brute $C_{10}H_{16}O_8N_2$, est un réactif largement utilisé en analyse complexométrique.

La structure a été déterminée dans le cadre d'une étude générale des sites de protonation et des liaisons hydrogène dans les acides α -amino-polycarboxyliques. A partir d'une étude approfondie par spectroscopie infrarouge de certains de ces acides et de leurs sels et plus

particulièrement de l'EDTA (Novak, Cotrait & Jousot-Dubien, 1965) nous avons montré que tous ces composés existent à l'état cristallin sous forme d'ions bipolaires ou zwitterions.

Ultérieurement l'étude cristallographique de ces composés a montré que plusieurs sortes de liaisons hydrogène se manifestent.

(i) Liaisons hydrogène inter ou intramoléculaires entre les groupements aminés protonés NH^+ et NH_2^+ et les groupements COO^- , plus particulièrement pour les sels; c'est le cas des sels birubidique et bipotassique de l'EDTA (Cotrait, 1969, 1970).

(ii) Liaisons hydrogène intermoléculaires $\text{COOH}\cdots\text{HOOC}$ et NH^+ (ou NH_2^+) $\cdots\text{Cl}^-$ pour les chlorhydrates, semblables à celles des chlorhydrates d'acides aminés.

(iii) Des interactions plus complexes avec simultanément des liaisons du type NH^+ (ou NH_2^+) $\cdots^- \text{OOC}$ et $\text{COOH}\cdots^- \text{OOC}$ et éventuellement $\text{COOH}\cdots\text{HOOC}$ et NH^+ (ou NH_2^+) $\cdots\text{HOOC}$. C'est le cas de l'acide nitrilotriacétique NTA, autre acide aminopolycarboxylique important, dont la structure cristalline (Stanford, 1967) sera comparée à celle de l'EDTA.

Avant d'entreprendre la détermination de la structure de l'EDTA, nous avons utilisé, sans succès, les positions atomiques données par Tsin & Chen (1962). Par la suite, il nous est apparu que cette structure publiée sans indice de fiabilité R et sans liste des facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c) était erronée, ainsi que nous le verrons plus loin.

Partie expérimentale

Les cristaux d'acide EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$) peuvent être facilement obtenus par refroidissement lent, de 60°C à 20°C , de solutions aqueuses. Ils appartiennent au système monoclinique; les paramètres cristallins affinés sont:

$$a = 13,286 \pm 0,002, \quad b = 5,578 \pm 0,005, \\ c = 16,120 \pm 0,003 \text{ \AA}, \quad \beta = 96,30 \pm 0,05^\circ, \quad V = 1188 \text{ \AA}^3.$$

La densité du cristal, déterminée par la méthode de flottation, est $d = 1,65 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$, la densité calculée est $d = 1,635 \text{ g.cm}^{-3}$, en supposant qu'il y a 4 molécules par maille. Le groupe spatial, d'après les conditions

d'extinctions:

$$hkl: h+k=2n; \quad h0l: l=2n \quad (h=2n); \quad 0k0: k=2n,$$

pouvait être soit le groupe Cc non centrosymétrique, soit le groupe $C2/c$ centrosymétrique, la molécule d'EDTA devant alors être placée sur un élément de symétrie cristallographique. La distribution statistique des facteurs de structure normalisés E (voir Tableau 1) montre que le groupe spatial est le groupe centré $C2/c$. Comme il n'y a aucune condition d'extinction autre que celles déjà indiquées, la molécule d'EDTA admet un axe binaire comme axe de symétrie, elle ne peut être centrosymétrique comme l'ont rapporté Tsin & Chen (1962): en effet, dans ce dernier cas, une condition d'extinction systématique supplémentaire: $k+l=2n$ ou $l=2n$ pour l'ensemble des réflexions hkl , doit apparaître.

Tableau 1. Distribution des facteurs de structures normalisés E

Valeurs observées	Valeurs théoriques		
	Centré	Non centré	
Rapport de Wilson	0,626	0,637	0,785
$\langle E \rangle$	0,791	0,798	0,886
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	0,982	0,968	0,736
$ E > 1$	31,2 %	32,00 %	37,00 %
$ E > 2$	4,7 %	5,00 %	2,00 %
$ E > 3$	0,11 %	0,30 %	0,01 %

Un petit cristal ($0,2 \times 0,3 \text{ mm}$ de section) a été utilisé pour collecter 1203 réflexions indépendantes de la sphère réciproque correspondant à $\lambda \text{ Cu K}\alpha$, grâce à un diffractomètre automatique à 4 cercles Siemens. La collection s'est faite avec $\omega = \theta$, l'angle θ étant limité à 70° . Aucune correction d'absorption n'a été effectuée eu égard la dimension et la forme du cristal.

Détermination de la structure

La structure a été résolue grâce à la méthode d'addition symbolique décrite par Karle & Karle (1963). Les réflexions $\bar{1}52$ ($E=2,84$) et 517 ($E=2,72$) ont été choisies pour définir l'origine; trois symboles a , b , et c ont été respectivement attribués aux réflexions $\bar{1}4,2,6$ ($E=$

Tableau 2. Paramètres atomiques et leurs déviations standard

Le terme du à l'agitation thermique: $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl)]$

	$x(\times 10^5)$	$y(\times 10^5)$	$z(\times 10^5)$	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
N(1)	41103 (11)	-3151 (28)	17482 (10)	149 (8)	989 (38)	162 (6)	-19 (22)	-28 (10)	50 (25)
C(2)	44461 (11)	17093 (29)	23311 (10)	198 (8)	1078 (48)	202 (7)	-177 (30)	-94 (11)	65 (31)
C(3)	47068 (12)	-5909 (30)	10101 (10)	245 (8)	1538 (52)	135 (5)	111 (27)	19 (10)	95 (33)
C(4)	55046 (12)	-25375 (30)	11517 (9)	214 (8)	1366 (48)	149 (6)	-16 (26)	18 (11)	-31 (33)
O(5)	58432 (10)	-32563 (25)	4858 (8)	377 (8)	2257 (42)	157 (4)	-21 (22)	78 (9)	593 (28)
O(6)	57600 (9)	-33149 (23)	18610 (7)	267 (8)	1920 (45)	156 (4)	137 (22)	54 (9)	638 (29)
C(7)	30089 (11)	133 (30)	14594 (11)	154 (8)	1166 (48)	291 (7)	-244 (26)	-121 (11)	27 (31)
C(8)	25515 (12)	-23523 (29)	11254 (10)	235 (6)	1145 (45)	181 (4)	-51 (22)	-13 (9)	-183 (29)
O(9)	16770 (9)	-21806 (22)	6986 (8)	205 (6)	1766 (39)	244 (5)	-303 (23)	-84 (9)	-83 (25)
O(10)	29986 (11)	-42099 (25)	12979 (10)	471 (9)	1253 (40)	419 (7)	102 (26)	-331 (12)	-05 (30)

Tableau 2 (suite)

Atomes d'hydrogène	$x (\times 10^5)$	$y (\times 10^5)$	$z (\times 10^5)$	B_{iso}
H(11)	42534 (208)	30290 (513)	20077 (288)	2000
H(12)	40022 (218)	16110 (529)	27296 (178)	2000
H(13)	28446 (217)	13178 (517)	10725 (186)	2000
H(14)	27573 (209)	-10407 (522)	11879 (177)	2000
H(15)	50387 (221)	08846 (550)	9188 (173)	2000
H(16)	42975 (209)	-10308 (536)	5393 (178)	2000
H(17)	41998 (212)	-16531 (515)	20716 (181)	2000
H(18)	13465 (202)	-1817 (514)	6782 (175)	2000

3,25), $\bar{7},1,15$ ($E=2,93$) et $\bar{3},1,12$ ($E=2,95$). Les signes de 123 réflexions ayant un E supérieur à 1,50 ont été déterminés, suivant un processus itératif, avec une probabilité minimum fixée à 98 %, soit une valeur du triple produit $S \sum_k E_h E_k E_{h-k} > 2,40$. Deux séquences également probables ont été retenues; l'une d'elle: $a=b=-$, $c=+$ permet d'aboutir à la bonne solution.

La structure a été affinée par méthode des moindres carrés par le programme d'Ahmed avec des facteurs d'agitation d'abord isotropes puis anisotropes: le facteur de reliabilité fut ainsi abaissé jusqu'à 0,096.

Les positions des atomes d'hydrogène ont alors été déterminées sur les séries-différences de Fourier, sur lesquelles ils apparaissent très nettement et l'affinement a été repris. Une correction de l'extinction secondaire, affectant un très petit nombre de réflexions, a été effectuée. L'indice de reliabilité final est $R=0,053$.

Les positions atomiques correspondant à la moitié de la molécule d'EDTA et les facteurs d'agitation thermique anisotropes β_{ij} pour les atomes de carbone, azote et oxygène sont rassemblées dans le Tableau 2. On doit souligner que le coefficient moyen d'agitation thermique isotrope de Debye-Waller est seulement de $1,6\text{\AA}^2$.

Discussion de la structure

La projection de la structure le long de l'axe Oy est représentée sur la Fig. 1. Les distances, les angles de liaisons et leurs déviations standard sont donnés dans le Tableau 3, et représentés sur la Fig. 2.

Tableau 3. Plans moyens des groupements chélates

Equation du plan moyen C(7)-C(8)-O(9)-O(10):

$$0,7089X + 0,6941Y + 0,1245Z - 4,2802 = 0$$

Déviations

C(7)	-0,001 Å
C(8)	0,005
O(9)	-0,002
O(10)	-0,002
N(1)	0,405

Equation du plan moyen C(3)-C(4)-O(6)-O(5):

$$0,5490X + 0,0951Y - 0,8303Z - 0,1157 = 0$$

C(3)	-0,003 Å
C(4)	-0,004
O(6)	0,013
O(5)	-0,005
N(1)	0,310

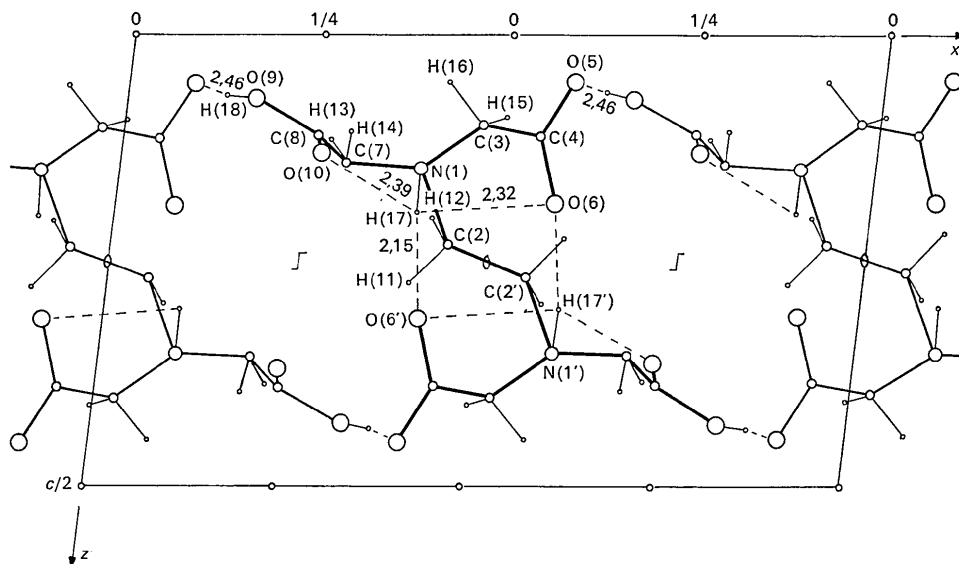
La grande précision des résultats est due en particulier à des conditions de mesure satisfaisantes et à la très faible agitation thermique.

(a) Sites de protonation

Les caractères suivants doivent être soulignés:

(i) L'atome d'azote est protoné, avec une distance azote-hydrogène de 0,97 Å et les trois angles C-N-H sont voisins de 110° (voir Tableau 4).

Les trois distances C-N très proches de 1,50 Å, sont en bon accord avec la valeur moyenne de 1,51 Å trouvée pour la liaison C-N⁺ dans un grand nombre de

Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOz .

structures (Birnbaum, 1967) au lieu de 1,47 Å pour les distances C-N normales.

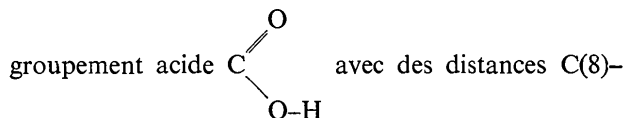
Tableau 4. Distances et angles avec leurs déviations standard entre parenthèses

C(2)–C(2')	1,512 (2) Å	C(2')–C(2)–N(1)	110,30
N(1)–C(2)	1,505 (2)	C(2)–N(1)–C(7)	108,21
N(1)–C(3)	1,508 (2)	C(7)–N(1)–C(3)	110,20
N(1)–C(7)	1,497 (2)	C(2)–N(1)–C(3)	115,03
C(3)–C(4)	1,518 (2)	N(1)–C(3)–C(4)	111,55
C(7)–C(8)	1,526 (2)	C(3)–C(4)–O(5)	113,50
C(4)–O(5)	1,273 (2)	C(3)–C(4)–O(6)	120,28
C(4)–O(6)	1,235 (2)	O(5)–C(4)–O(6)	125,41
C(8)–O(9)	1,288 (2)	N(1)–C(7)–C(8)	109,58
C(8)–O(10)	1,212 (2)	C(7)–C(8)–O(10)	119,30
C(1)–H(17)	0,911 (28)	O(9)–C(8)–O(10)	125,16
C(2)–H(11)	0,941 (34)	C(7)–C(8)–O(9)	115,10
C(2)–H(12)	0,965 (29)	C(7)–N(1)–H(17)	109,53
C(7)–H(13)	0,957 (29)	C(3)–N(1)–H(17)	108,43
C(7)–H(14)	0,974 (28)	C(2)–N(1)–H(17)	104,16
C(3)–H(15)	0,939 (29)	H(11)–C(2)–H(12)	106,26
C(3)–H(16)	0,969 (30)	H(15)–C(3)–H(16)	110,13
O(9)–H(18)	1,197 (27)	H(13)–C(7)–H(14)	98,50
		C(8)–O(9)–H(18)	112,60°

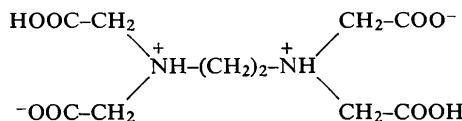
Longueurs des liaisons hydrogène

O(6)···H(17)	2,329 (28)	N(1)···O(6)	2,748 (2)
O(6')···H(17)	2,149 (28)	N(1)···O(6')	2,787 (2)
O(10)···H(17)	2,387 (29)	N(1)···O(10)	2,682 (2)
O(5')···H(18)	1,284 (30)	O(9)···O(5')	2,460 (2)
O(9)···H(18)	1,197 (27)		

(ii) Un des deux groupements carboxyliques est un



O(9) et C(8)–O(10) respectivement égales à 1,288 Å et 1,212 Å; la distance O(9)–H(18) est égale à 1,19 Å. L'autre est un groupement carboxylate COO⁻, avec toutefois les distances carbone–oxygène légèrement différentes: 1,235 Å pour C(4)–O(6) et 1,273 Å pour C(4)–O(5). Nous en verrons la raison au paragraphe suivant. Ces résultats montrent bien que la molécule d'EDTA est, comme nous l'avons déduit de notre étude par spectroscopie infrarouge, (Novak, Cotrait, Jousset-Dubien & Lascombe, 1965) l'ion bipolaire suivant:



(b) Liaisons hydrogène

Il y a 3 fortes liaisons hydrogène intramoléculaires non linéaires, entre le groupement aminé protoné ⁺NH, le groupement acide COOH voisin et les deux groupements COO⁻, ainsi que l'attestent les distances N(1)–O(6), N(1)–O(6') et N(1)–O(10) respectivement égales à 2,748, 2,787 et 2,682 Å. Ceci est à rapprocher de l'acide NTA dans lequel l'atome d'hydrogène du grou-

pement ⁺NH est engagé dans une liaison hydrogène bivalente avec des distances N···O de 2,63 et 2,68 Å. L'atome H(17) de l'EDTA est, quant à lui, engagé dans une liaison hydrogène de type trifide, ainsi qu'on peut le voir sur la Fig. 1, avec des distances H···O assez inégales. L'une d'elles O(6')···H(17) de 2,15 Å nettement plus courte que les deux autres, voisines de 2,35 Å, correspond à une liaison hydrogène forte entre un groupement NH⁺ et un groupement COO⁻. Par suite de la nature de cette liaison, les deux groupements chélatés ⁺NH–CH₂COO⁻ et ⁺NHCH₂COOH ne sont pas exactement plans, ainsi qu'on peut le voir sur le Tableau 3, avec des liaisons ⁺NH···O non linéaires. Ce phénomène est généralement observé avec les aminoacides (Birnbaum, 1967).

Il y a une très forte liaison hydrogène intermoléculaire entre un groupement COOH et un groupement COO⁻ de deux molécules voisines; la distance O(9)···O(5') égale à 2,46 Å est très proche des valeurs observées pour les liaisons hydrogène de type symétrique O···H···O. Ce type de liaison est particulièrement fréquent dans le cas de sels acides tels que NaH(CH₃COO)₂ (Speakman & Mills, 1961) et a été étudié par Speakman et ses collaborateurs. Dans certains de ces composés, tel que le biphenylacetate acide de potassium (Manojlovic & Speakman, 1968), l'atome d'hydrogène a été placé sur un élément de symétrie cristallographique; la distance oxygène–oxygène O···O est aussi courte que 2,44 Å.

Dans le cas de l'EDTA, les distances O(9)–H(18) et O(5')···H(18) ne sont pas identiques: 1,19 et 1,29 Å respectivement, la liaison O–H···O étant pratiquement linéaire. Par ailleurs, bien que l'effet de la liaison hydrogène sur le groupement COO⁻ soit particulièrement important (distances C(4)–O(6) et C(4)–O(5) égales à 1,235 et 1,273, au lieu de 1,25 Å normalement et liaisons C(4)–O(5) et C(8)–O(9) assez voisines, de 1,273 et 1,288 Å respectivement), les deux groupements COOH et COO⁻ sont nettement différenciés.

Chaque molécule d'EDTA est liée à deux de ses voisines qui se déduisent d'elle par l'axe 2₁ et on a ainsi

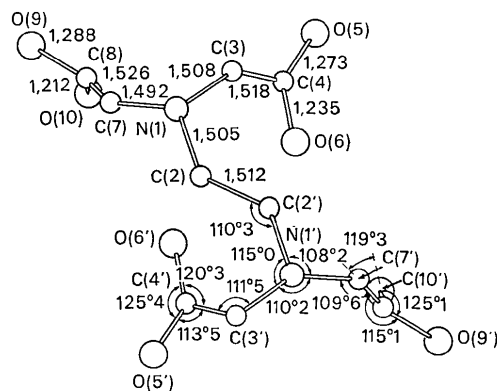


Fig. 2. Distances et angles interatomiques dans la molécule de l'EDTA.

des enchaînements suivant la rangée [210]. Il n'y a pas de liaisons hydrogène entre ces chaînes, les contacts se faisant par des liaisons de van der Waals.

La densité élevée des cristaux d'EDTA ($1,64 \text{ g.cm}^{-3}$), qui peut être comparée à celle du NTA ($1,66 \text{ g.cm}^{-3}$) ainsi d'ailleurs qu'une très faible solubilité dans l'eau sont des manifestations de ces fortes liaisons hydrogène.

(c) Configuration de la molécule

Les structures cristallines des sels de rubidium et de potassium de l'EDTA montrent que l'ion H_2Y^{2-} , où Y représente le tétra-anion de l'EDTA de formule $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2]_2$, s'y présente sous deux conformations différentes, correspondant à deux sortes d'interactions $\text{NH}^+ \cdots \text{OOC}$ chélatées:

pseudosymétrie $2/m$ avec des liaisons hydrogène bifides pour le sel de rubidium;

pseudosymétrie 2 avec des liaisons hydrogène trifides pour le sel de potassium.

L'acide EDTA, H_4Y , possède un axe de symétrie binaire 2, et présente des liaisons hydrogène trifides chélatées, différentes du sel de potassium, puisque tous les groupements carboxyliques n'y sont pas ionisés. Cette grande liberté de conformation permet d'expliquer la tendance des ions de l'EDTA à former des complexes très stables de conformation variable avec un grand nombre d'ions métalliques.

Ainsi dans les complexes $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)HY}$, l'ion HY^{3-} est-il pentacoordonné à l'ion ferrique (Hoard, Kennard & Smith, 1963) alors qu'il se trouve être hexacoordonné aux ions Co(III) et Ni(II) dans les complexes CoY^- et $\text{Ni(H}_2\text{Y)H}_2\text{Y}$ (Weakliem & Hoard, 1959; Smith & Hoard, 1959).

Références

- BIRNBAUM, G. I. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 526.
 COTRAIT, M. (1969). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **268C**, 1848.
 COTRAIT, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1152.
 HOARD, J. L., KENNARD, C. H. & SMITH, G. S. (1963). *J. Inorg. Chem.* **2**, 1316.
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.
 MANOJLOVIĆ, L. & SPEAKMAN, L. C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 323.
 NOVAK, A., COTRAIT, M., JOUSSOT-DUBIEN, J. & LASCOMBE, J. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1440.
 NOVAK, A., COTRAIT, M. & JOUSSOT-DUBIEN, J. (1965a). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1808.
 NOVAK, A., COTRAIT, M. & JOUSSOT-DUBIEN, J. (1965b). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 2536.
 SMITH, G. S. & HOARD, J. L. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 556.
 SPEAKMAN, J. C. & MILLS, M. N. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 1164.
 STANFORD, R. M. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 875.
 TSIN, L. Y. & CHEN, S. M. (1962). *Acta Sci. Sin.* p. 469.
 WEAKLIEM, H. A. & HOARD, J. L. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 549.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 785

Analysis of the Superstructure of U_4O_9 by Neutron Diffraction

BY NORIO MASAKI AND KENJI DOI

Physics Division, JAERI, Tokai, Ibaraki, Japan

(Received 25 March 1971 and in revised form 22 July 1971)

The superlattice structure of U_4O_9 at room temperature is cubic (space group $I4_132$), with the cell dimension 21.76 \AA , which is 4 times that of the fundamental structure of $\text{U}_4\text{O}_8 (= \text{UO}_2)$. Structure analysis was made with single-crystal neutron diffraction from the $hk0$ superlattice reflexions. The arrangement of 64 additional oxygen atoms in the superlattice and the displacements of the uranium atoms from the positions in the fluorite-type fundamental structure are determined. Forty of the 64 additional oxygen atoms are located at the centres of interstices formed by cubes of oxygen atoms in a fluorite-type structure. The remaining 24 atoms are displaced from the centres of the interstices by 0.52 \AA along the face-diagonal directions. Of the 256 uranium atoms constituting the fluorite-type structure, 16 are found to be displaced by 0.45 \AA along the body-diagonal directions from their normal positions.

1. Introduction

Alberman & Anderson (1949) pointed out that there is a new phase of uranium oxide, with oxygen content slightly higher than in UO_2 , whose structure is closely related to the fluorite-type structure of UO_2 . This phase was identified as U_4O_9 by Hering & Perio (1952).

The structural investigations on U_4O_9 were made with X-ray (Belbeoch, Piekarski & Perio, 1961),

neutron (Willis, 1964) and electron diffraction (Blank & Ronchi, 1968). In addition to the fundamental reflexions appropriate to the fluorite-type structure, many superlattice reflexions were observed, suggesting long-range order in the arrangement of the additional oxygen atoms and also displacements of some of the uranium atoms. The superlattice reflexions are found to correspond to a cubic lattice with the unit translation a , which is four times that of the fluorite-type UO_2