

- DICKERSON, R. E., TAKANO, T., EISENBERG, D., KALLAI, O. B., SAMSON, L., COOPER, A. & MARGOLIASH, E. (1971). *J. Biol. Chem.* **246**, 1511–1533.
- FEENEY, J., ROBERTS, G. C. K., ROCKEY, J. H. & BURGEN, A. S. V. (1971). *Nature New Biol.* **232**, 108–110.
- FRIDRICHSONS, J. & MATHIESON, A. MCL. (1967). *Acta Cryst.* **15**, 569–577.
- GEDDES, A. J., PARKER, K. D., ATKINS, D. T. & BEIGHTON, E. (1968). *J. Mol. Biol.* **32**, 343–358.
- GELLER, S. & KATZ, H. (1962). *Bell Syst. Tech.* **41**, 425–439.
- HRUBY, V. J., BREWSTER, A. I. & GLASEL, J. A. (1971). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **68**, 450–453.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 210–212. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *Biochemistry*, **9**, 3471.
- JOHNSON, L. F., SCHWARTZ, I. L. & WALTER, R. (1969). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **64**, 1269–1275.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969–975.
- KOTELCHUCK, D., SCHERAGA, A. & WALTER, R. (1972). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **69**, 3629–3633.
- LEUNG, Y. C. & MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 17–31.
- LEWIS, P. N., MOMANY, F. A. & SCHERAGA, H. A. (1971). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **68**, 2293–2297.
- LINGAFELTER, E. C., ORIOLI, P. L., SCHEIN, J. B. & STEWART, J. B. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 451–455.
- LOW, B. W., LOVELL, F. M. & RUDKO, A. D. (1967). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **60**, 1519–1526.
- LOW, B. W. & RICHARDS, F. M. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1660.
- MATHIESON, A. MCL. & WELSH, H. K. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 599–604.
- OUGHTON, B. & HARRISON, P. M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 396–404.
- PETERSON, J., STEINRAUF, L. K. & JENSEN, L. H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 104–109.
- RAE, A. I. M. & MASLEN, E. N. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 703–704.
- RUDKO, A. D. (1972). Ph.D. Dissertation, Columbia Univ.
- RUDKO, A. D., LOVELL, F. M. & LOW, B. W. (1971). *Nature New Biol.* **232**, 18–19.
- SIM, G. A. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem*, edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN, pp. 227–235. Oxford: Pergamon Press.
- SRINIVASAN, R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1163–1167.
- STEWART, J. M. (1967). *X-RAY 67 Programs for X-ray Crystallography*. Technical Report 67–58, Computer Center, Univ. of Maryland.
- SUBRAMANIAN, E. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 910–917.
- UEKI, T., ASHIDA, T., KAKUDO, M., SASADA, Y. & KATSUBE, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1840–1849.
- UEKI, T., BANDO, S., ASHIDA, T. & KAKUDO, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2219–2231.
- URRY, D. W. & OHNISHI, M. (1970). In *Spectroscopic Approaches to Biomolecular Conformation*, edited by D. W. URRY, pp. 263–299. Chicago: Amer. Med. Assoc. Press.
- URRY, D. W. & WALTER, R. (1971). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **68**, 956–958.
- VENKATACHALAM, C. M. (1968). *Biopolymers*, **6**, 1425–1436.
- WILSON, A. J. C. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 397–398.
- WRIGHT, W. B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 632–642.
- YAKEL, H. L. & HUGHES, E. W. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 291–297.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 725

Structure Cristalline de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR M. M. BOREL ET M. LEDÉSERT

Laboratoire de Chimie Minérale B et Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (E.R.A. n° 305), U.E.R. des Sciences, Université, 14032 Caen Cedex, France

(Reçu le 23 juillet 1974, accepté le 14 octobre 1974)

The crystals of strontium ethanoate thioethanoate are monoclinic, space group $P2_1/c$ with four molecules in a unit cell of dimensions $a=12.72$, $b=7.09$, $c=12.97$ Å, $\beta=111.13$ (38)°. The structure was solved by the heavy-atom method from 871 intensities collected from layers $h0l$ to $h5l$ on a Weissenberg camera. The final $R=0.062$. The coordination of the strontium ion is nine: one sulphur atom and eight oxygen atoms.

Dans le cadre d'une étude comparative thermo-chimique et structurale des composés oxygénés et sulfurés, un certain nombre de thioéthanoates et dithioéthanoates ont été préparés (Borel & Ledéser, 1973; Bernard, Borel & Ledéser, 1973).

La méthode de préparation utilisée nous a conduit pour le calcium et le strontium à deux composés originaux, l'éthanoate thioéthanoate de calcium trihy-

draté $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et l'éthanoate thioéthanoate de strontium tétrahydraté $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La mise en évidence (Bernard & Borel, 1972) de ces composés originaux nous a amené à entreprendre les déterminations de leurs structures cristallines en commençant par $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale

Le mode de préparation, la composition chimique, les caractéristiques de la maille (Tableau 1) et le faciès des cristaux ont déjà été publiés (Bernard *et al.*, 1973).

Tableau 1. Données cristallographiques

$a = 12,72$ (6) Å	$V = 1094$ Å ³
$b = 7,095$ (12)	$D_{\text{mes.}} = 1,86$ (2) g cm ⁻³
$c = 12,97$ (6)	$D_{\text{cat.}} = 1,78$
$\beta = 111,13$ (38)°	$Z = 4$
Groupe spatial: $P2_1/c$	
Extinctions: $h0l \quad l=2n+1$	$\mu(\text{Cu } K\alpha) = 97$ cm ⁻¹
$0k0 \quad k=2n+1$	

Les cristaux instables à l'air sont conservés dans des tubes en verre de Lindemann. Le cristal utilisé pour l'enregistrement des intensités était une aiguille allongée suivant l'axe b , de section moyenne 0,15 mm.

L'enregistrement des réflexions ($h0l$ à $h5l$) a été effectué à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur, selon la technique des films multiples en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre.

Les réflexions ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre et parmi les 2300 réflexions indépendantes que l'on pouvait enregistrer, les intensités de 871 réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption pour un cristal cylindrique. Les autres réflexions avaient une intensité trop faible pour être mesurée. C'est le cas, en particulier, pour un grand nombre de réflexions hkl telles que $l = 2n + 1$, ce qui traduit l'existence d'une pseudo symétrie $P2_1/m$ à laquelle correspond la sous maille $a' = a$, $b' = b$, $c' = c/2$.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. La position des atomes de strontium a été déduite de l'étude des pics de Harker de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les atomes de soufre, d'oxygène et de carbone ont été placés successivement à l'aide de séries de Fourier et de séries différence tridimensionnelles.

Tous les atomes ont des coordonnées y voisines de 0,25 ou se correspondent deux à deux de part et d'autre du pseudo-miroir m de la sous maille.

L'indice R a alors la valeur 0,28 avec un facteur d'agitation thermique global $B = 1$ Å². Les facteurs de diffusion atomique pour Sr^{2+} , S, O et C sont ceux de Cromer & Waber (1965). On a tenu compte de la dispersion anormale pour Sr et S (Cromer, 1965).

Avec certaines précautions, l'affinement de la structure a été effectué par la méthode des moindres carrés. Les coordonnées atomiques x et z et les coefficients d'agitation thermique isotrope ont été affinés. A ce stade, l'indice R est égal à 0,12.

Le problème est de trouver le signe des facteurs de structure des réflexions hkl avec l impair.

Un calcul de série de Fourier et de série différence à partir des positions trouvées pour le strontium et le soufre n'a pas permis de déterminer les variations des coordonnées y de ces atomes par rapport au pseudo miroir m de la sous-maille.

Les atomes légers étant toujours placés en $y = 0,25$; 0,1 et 0,4, trois cas ont été envisagés pour les coordonnées y des atomes de strontium et de soufre: ou $y_{\text{Sr}} = y_{\text{S}} = 0,25$; ou $y_{\text{Sr}} = y_{\text{S}} = 0,265$; ou $y_{\text{Sr}} = 0,235$ et $y_{\text{S}} = 0,265$. Quelle que soit l'hypothèse de départ la coordonnée y du strontium se fixe au voisinage de 0,25, celle du soufre se déplace vers 0,287. Par la suite, le signe des facteurs de structure des réflexions hkl avec l impair ne varie plus.

Les coordonnées xyz et les facteurs d'agitation thermique isotrope ont été affinés, en utilisant une pondération selon le schéma de Cruickshank. Les con-

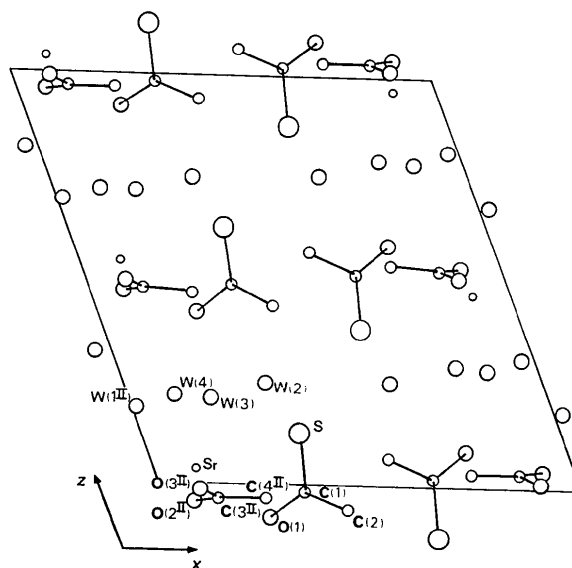
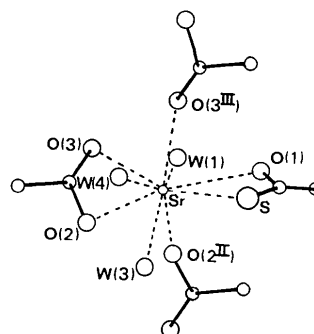
Fig. 1. Projection suivant l'axe b de la structure de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 2. Polyèdre de coordination du strontium.

stantes de mise à l'échelle ont été calculées à nouveau, l'indice R est devenu égal à 0,066. Au cours des derniers cycles, les variations étaient toutes inférieures à $0,1\sigma$. Nous avons alors poursuivi le calcul en affinant le facteur d'agitation thermique anisotrope de l'atome de strontium. L'indice R final est 0,062, $R' = \{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2\}^{1/2} = 0,089$. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique obtenus figurent

Tableau 2. Paramètres atomiques

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes

	x	y	z	B
Sr	1051 (1)	2492 (4)	292 (1)	
S	3757 (3)	2872 (8)	1208 (3)	2,52 (8)
O(1)	2445 (8)	2613 (25)	-846 (8)	2,66 (19)
O(2)	-837 (9)	924 (18)	395 (11)	1,72 (24)
O(3)	-976 (10)	4049 (19)	70 (11)	2,13 (27)
C(1)	3449 (12)	2580 (37)	-168 (11)	2,26 (25)
C(2)	4357 (17)	2485 (44)	-645 (17)	4,52 (41)
C(3)	-1373 (10)	2459 (43)	254 (10)	1,61 (20)
C(4)	-2551 (12)	2362 (38)	303 (12)	2,55 (27)
W(1)	-250 (8)	2358 (23)	-1851 (8)	2,29 (18)
W(2)	3525 (12)	7269 (27)	2488 (12)	4,81 (31)
W(3)	1942 (10)	201 (22)	2116 (10)	2,85 (24)
W(4)	1222 (11)	4125 (20)	2157 (11)	2,90 (26)

Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^6$) de l'atome de strontium. $f = f_0 \exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sr	21 (1)	65 (4)	27 (1)	-2 (3)	9 (1)	-4 (4)

dans le Tableau 2.* En affinant les facteurs d'agitation thermique anisotrope des autres atomes l'abaissement de l'indice R à la valeur 0,057 n'est pas significatif.

Pour les réflexions en l impair, l'indice $R = 0,147$ est du même ordre de grandeur que celui des réflexions faibles en l pair.

Description et discussion de la structure

Sur la Fig. 1, nous avons représenté une projection de la structure de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ parallèlement à $[010]$. Les distances interatomiques et les angles sont donnés dans le Tableau 3, ainsi que leurs écarts types correspondants.

L'ion éthanoate est pratiquement plan, la distance de C(3) au plan formé par les trois autres atomes est négligeable (0,003 Å). Compte tenu de la valeur du σ (0,03 Å) sur les distances C-O la différence entre les

Tableau 3. Distances (Å) et angles ($^\circ$)

Les positions équivalentes à la position x, y, z sont définies ci-dessous:

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

Ion thioéthanoate

C(1)-S	1,696 (16)	S—C(1)-O(1)	121 (1,4)
C(1)-O(1)	1,264 (15)	S—C(1)-C(2)	121 (1,5)
C(1)-C(2)	1,49 (3)	O(1)-C(1)-C(2)	117 (1,8)

Ion éthanoate

C(3)-O(2)	1,26 (3)	O(2)-C(3)-O(3)	124 (1,7)
C(3)-O(3)	1,28 (3)	O(2)-C(3)-C(4)	116 (1,6)
C(3)-C(4)	1,53 (2)	O(3)-C(3)-C(4)	120 (1,7)

Sr—S	3,224 (4)	W(2)-S ^{iv}	3,28 (1)
Sr—O(1)	2,69 (1)	W(2)-S	3,60 (2)
Sr—O(2)	2,69 (1)	W(1)-W(3 ⁱⁱ)	2,74 (2)
Sr—O(3)	2,72 (1)	W(1)-W(4 ⁱⁱⁱ)	2,75 (2)
Sr—O(2 ⁱⁱ)	2,56 (1)	W(1)-W(4 ^{iv})	2,83 (2)
Sr—O(3 ⁱⁱⁱ)	2,50 (1)	W(2)-W(3 ⁱ)	2,81 (2)
Sr—W(1)	2,67 (1)	W(3)-W(4)	2,93 (2)
Sr—W(3)	2,75 (1)	W(3)-O(1 ^v)	2,93 (2)
Sr—W(4)	2,62 (1)	W(4)-O(1 ^v)	2,79 (2)

longueurs C-O (1,26 et 1,29 Å) n'a vraisemblablement pas de signification chimique. Ces valeurs, ainsi que celle de l'angle O-C-O = 124 (1,7) $^\circ$ sont en accord avec celles trouvées dans la littérature (Galigné, Mouvet & Falgueirettes, 1970; Harrison & Trotter, 1972).

L'ion thioéthanoate est approximativement plan. La distance du carbone du groupement carboxylique au plan formé par les trois autres atomes (0,049 Å) est de 2,5 σ . Les distances C-O (1,26 Å) et C-S (1,70 Å) sont voisines de celles qui ont été trouvées dans le thioéthanoate de potassium (C-O = 1,23 Å; C-S = 1,70 Å) (Borel & Ledésert, 1974).

Le strontium est entouré par un soufre (Sr...S = 3,224 Å) et un oxygène (Sr...O = 2,69 Å) d'un ion thioéthanoate; quatre oxygènes (Sr...O de 2,50 à 2,72 Å) d'ions éthanoates et trois molécules d'eau (Sr...W de 2,62 à 2,75 Å) (Fig. 2). Le polyèdre est le même que celui qui a été trouvé pour certains sels de strontium hydratés (Wells, 1962). C'est un prisme trigonal très déformé dont les bases sont SW(4)O(3ⁱⁱⁱ) et W(1)O(2)O(2ⁱⁱ); chaque face latérale est remplacée par une pyramide. Ces polyèdres liés entre eux par des arêtes, forment des chaînes de direction $[010]$, direction qui est celle de l'allongement du cristal.

Les molécules d'eau W(1), W(3) et W(4) sont en contact avec un atome de strontium. La molécule W(2) est proche de deux soufres, la distance O-S = 3,28 Å permet de penser à l'existence d'une liaison hydrogène O-H...S. De telles valeurs, inférieures à la distance de van der Waals, ont déjà été publiées (Philippot & Lindqvist, 1970; Sletten, Sletten & Jensen, 1969). De nombreuses distances O-O, comprises entre 2,74 et 2,93 Å, sont compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30730: 7 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.

Nous remercions Mme J. Chardon pour sa collaboration technique.

Références

- BERNARD, M. A. & BOREL, M. M. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 1743–1745.
 BERNARD, M. A., BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2194–2198.
 BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 181–183.
 BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2777–2778.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 GALIGNÉ, J. L., MOUVET, M. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 368–372.
 HARRISON, W. & TROTTER, J. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton*, **1**, 956–960.
 PHILIPPOT, E. & LINDQVIST, O. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 877–880.
 SLETTEN, E., SLETTEN, J. & JENSEN, L. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1330–1338.
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 728

Structure de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

PAR H. LELIGNY ET J. C. MONIER

Groupe de Cristallographie et de Chimie du Solide, Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, U.E.R. des Sciences, Université, 14032 Caen Cedex, France*

(Reçu le 23 juillet 1974, accepté le 14 octobre 1974)

$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic system (space group $P2_1/n$). The unit-cell dimensions are $a=9.21$ (2), $b=11.88$ (2), $c=10.08$ (2) Å; $\beta=93^\circ 30'$ (10'); $D_m=2.84$ (06); $Z=8$. The structure was refined by anisotropic least-squares calculations to a final R of 0.053 ($R_w=0.070$) for 932 independent reflexions registered with a precession camera. The cadmium atoms are octahedrally coordinated. The structure can be described as a framework of octahedral groups strengthened by hydrogen bonds. The environment of each oxygen atom is a distorted tetrahedron; the approximate hydrogen-atom positions are proposed and crystal morphology is explained by periodic bond-chain theory.

Nous avons entrepris la détermination de la structure de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ dans le cadre d'une étude d'hydrates et plus spécialement ici des hydrates $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, \frac{1}{2}, 4$) et $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hering, 1936).

Les cristaux de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ s'obtiennent en évaporant à la température ordinaire (20°C) une solution saturée de CdCl_2 dans l'eau; ils sont instables à l'atmosphère ambiante. Ils présentent des formes monocliniques dont les plus fréquentes sont celles mentionnées par Groth (1906): les trois pinacoïdes $\{010\}$, $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$ et les deux prismes $\{110\}$ et $\{011\}$; leurs notations se réfèrent à nos données cristallographiques (Tableau 1). Bien que ces cristaux soient en général isométriques, ils manifestent souvent un pseudo-allongement dont la direction identifiée par rayons X ou avec le microscope polarisant est suivant les cas celle des rangées $[100]$ ou $[\bar{1}11]$. En outre, il existe, selon Groth, un clivage facile suivant le plan (101).

Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été effectué avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda_{\text{Mo } K\alpha}=0,7107$ Å) pour laquelle $\mu=63$ cm⁻¹. Le cristal utilisé, de dimensions

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Formule chimique: $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	
a	$= 9,21$ (2) Å
b	$= 11,88$ (2)
c	$= 10,08$ (2)
β	$= 93^\circ 30'$ (10')
$d_{\text{mes.}}$	$= 2,84$ (06) à 20°C
$d_{\text{cal.}}$	$= 2,785$
G.S.:	$P2_1/n$
Z	$= 8$
Extinctions:	$0k0 \quad k=2n+1$
	$h0l \quad h+l=2n+1$

$0,3 \times 0,3 \times 0,6$ mm, avait une section pseudo-hexagonale. L'axe de pseudo-allongement était parallèle à $[100]$. Nous avons introduit le cristal dans un tube en verre de Lindemann rempli au préalable d'huile de paraffine. Deux familles de plans ($hklj$, $j=0, 1, 2, 3, 4$; hli , $i=0, 1, 2, 3, 4, 5$) ont été enregistrées à la chambre de précession. Pour chaque strate, les intensités I_{hkj} et I_{hli} furent mesurées à l'aide d'un microphotomètre Nonius sur quatre ou cinq films réalisés avec des temps de pose croissants. La totalité des intensités obtenues, correspondant à 1117 réflexions (soit 932 indépendantes), ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption.

* Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 305.