

enchaînements d'octaèdres MO_6 et en les reliant par des triangles BO_3 ; on peut même envisager l'existence de structures mixtes avec la présence simultanée entre les files MO_6 de tétraèdres et de groupements triangulaires.

De plus, les composés du bore sont caractérisés par une occupation totale des tunnels pentagonaux par les ions K^+ alors que dans $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$, les ions Ba^{2+} occupent seulement la moitié des sites disponibles: ces observations posent le problème d'une possibilité de non stoechiométrie des ions d'insertion analogue à celle rencontrée dans le cas des bronzes oxygénés de tungstène A_xWO_3 .

Références

- CHOISNET, J., NGUYEN, N., GROULT, D. & RAVEAU, B. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 887–894.
 GASPERIN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1181–1183.
 KROGH-MOE, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1827–1832.
 SHANNON, J. R. & KATZ, L. (1970a). *J. Solid State Chem.* **1**, 399–408.
 SHANNON, J. R. & KATZ, L. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 105–109.
 VEGAS, A., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1416–1419.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1845–1848

Affinement de la Structure du Tétraaqua Bis(méthanesulfonato) Cuivre(II) $[Cu(CH_3SO_3)_2(H_2O)_4]$; Mise en Evidence d'un Plan de Symétrie dans le Coordinat Méthanesulfonato

PAR F. CHARBONNIER

Laboratoire de Synthèse Minérale, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,
 69621 Villeurbanne, France

ET R. FAURE ET H. LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,
 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 15 novembre 1976, accepté le 24 novembre 1976)

Crystals of tetraaquabis(methanesulphonato)copper(II) are monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 9.3064$ (9), $b = 9.632$ (2), $c = 7.3076$ (8) Å, $\beta = 122.18$ (1)° and $Z = 2$. The structure was determined by Charbonnier, Faure & Loiseleur [*Acta Cryst.* (1975), **B31**, 2693–2694] from Weissenberg photographs. New intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation, and anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed. The final R is 0.026 for the 996 reflexions actually measured. Each Cu is surrounded by a symmetric octahedral arrangement. The base of the octahedron is constituted by the aqueous O atoms [Cu–O = 1.969 (2) and 1.947 (2) Å]. The apices of the octahedron are occupied by two methanesulphonato O atoms [Cu–O = 2.387 (2) Å]. The geometry of the methanesulphonato group is specified: a symmetry plane including the C and S atoms and one of the three O atoms is evidenced. The results are compared with those of hydrated copper sulphate $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Introduction

La structure du tétraaqua bis(méthanesulfonato) cuivre(II) a été précédemment déterminée au moyen d'intensités mesurées sur films photographiques (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1975). Les atomes d'hydrogène n'avaient pu être localisés et de ce fait la géométrie du groupement méthanesulfonato n'avait pu être clairement définie. De même l'affinement en anisotropie n'avait pu être mis en oeuvre que pour l'atome de cuivre. De meilleures mesures d'intensités obtenues

grâce à l'utilisation d'un diffractomètre automatique permettent de préciser la structure.

Résultats expérimentaux

Les paramètres cristallins affinés sur le diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) ont pour valeur: $a = 9,3064$ (9); $b = 9,632$ (2); $c = 7,3076$ (8) Å; $\beta = 122,18$ (1)°; $V = 554,4$ Å³. Les intensités de 1991 réflexions indépen-

dantes, dont 996 répondent aux critères habituels de validité, ont été mesurées sur ce même appareil à partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,25 × 0,2 × 0,2 mm). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, l'absorption a été négligée.

Affinement de la structure

En plaçant les atomes sur les positions déterminées lors de la précédente étude et en leur affectant un facteur d'agitation thermique isotrope égal à 2,0 Å², l'indice $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ vaut 0,12. Nous avons pratiqué un affinement en isotropie en minimisant la quantité $\Sigma W(F_o - F_c)^2$ avec pour pondération: $W = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2|F_o|^2/|F_o|_{\max})^{-1}$. Deux itérations concernant les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope ont conduit à un facteur R de 0,05. La pondération précédente a alors été remplacée par une du type $W = (a + b|F_o|)^{-2}$. Un affinement en deux itérations intéressant les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope fait décroître l'indice R jusqu'à 0,033. La série-différence correspondante a permis de localiser tous les atomes d'hydrogène. Après un dernier affinement en quatre itérations concernant les coordonnées de tous les atomes et les facteurs d'agitation thermique anisotrope de ceux autres que d'hydrogène (ces derniers étant affectés d'un facteur d'agitation thermique isotrope égal à 3,0 Å²), l'indice R vaut 0,026.* Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique affinés sont présentés dans les Tableaux 1 et 2. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) auxquels a été appliquée la correction réelle $\Delta f'$.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32348: 10 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 2. *Coordonnées des atomes d'hydrogène* ($\times 10^3$)

	x	y	z
H(1)	496 (6)	83 (5)	865 (10)
H(2)	523 (8)	1 (7)	720 (10)
H(3)	469 (6)	130 (6)	643 (9)
H(4)	163 (6)	-131 (5)	-143 (8)
H(5)	152 (6)	-201 (5)	-3 (9)
H(6)	147 (7)	134 (6)	-111 (9)
H(7)	153 (6)	202 (5)	11 (9)

Description de la structure

La description reste identique à celle de la précédente détermination. La Fig. 1 indique la position des atomes d'hydrogène. Les distances et les angles intramoléculaires sont groupés dans les Tableaux 3 et 4.

Tableau 3. *Principales distances intramoléculaires* (Å) *et déviations standard*

Cu-O(1)	2,387 (2)	C-H(1)	0,93 (6)
Cu-O(4)	1,969 (2)	C-H(2)	0,81 (6)
Cu-O(5)	1,947 (2)	C-H(3)	0,85 (6)
S-O(1)	1,441 (2)	O(4)-H(4)	1,01 (6)
S-O(2)	1,462 (2)	O(4)-H(5)	0,66 (5)
S-O(3)	1,463 (2)	O(5)-H(6)	0,59 (6)
S-C	1,758 (3)	O(5)-H(7)	0,77 (5)

Tableau 4. *Principaux angles intramoléculaires* (deg $\times 10$)

O(1)-Cu-O(4)	898 (1)	O(2)-S-O(3)	1112 (1)
O(1)-Cu-O(5)	901 (1)	S-C-H(1)	1030 (32)
O(4)-Cu-O(5)	899 (1)	S-C-H(2)	1024 (44)
Cu-O(1)-S	1457 (1)	S-C-H(3)	1055 (34)
O(1)-S-O(2)	1127 (1)	H(1)-C-H(2)	1123 (52)
O(1)-S-O(3)	1124 (1)	H(1)-C-H(3)	1226 (49)
O(1)-S-C	1072 (2)	H(2)-C-H(3)	1088 (51)
C-S-O(2)	1058 (2)	H(4)-O(4)-H(5)	979 (54)
C-S-O(3)	1070 (2)	H(6)-O(5)-H(7)	1058 (66)

Tableau 1. *Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique anisotrope, facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents et déviations standard des atomes de cuivre, soufre, oxygène et carbone*

Tous les paramètres sont multipliés par 10⁴, excepté B_{eq} . L'expression utilisée pour calculer le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent est: $\frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 - 2\beta_{12}ab - 2\beta_{13}ac - 2\beta_{23}bc)$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Cu	0	0	0	66 (1)	29 (1)	90 (1)	-1 (1)	50 (1)	-2 (1)	0,9
S	2627 (1)	3 (1)	5928 (1)	58 (1)	42 (1)	74 (2)	-1 (1)	37 (1)	-2 (2)	1,1
O(1)	2124 (3)	-308 (2)	3735 (3)	98 (3)	87 (3)	64 (5)	5 (2)	42 (3)	-4 (2)	1,9
O(2)	1599 (3)	1100 (2)	6057 (4)	127 (4)	49 (2)	191 (7)	22 (2)	116 (4)	19 (3)	0,4
O(3)	2669 (3)	-1235 (2)	7117 (3)	103 (3)	45 (2)	123 (5)	6 (2)	67 (4)	16 (3)	1,0
O(4)	973 (3)	-1557 (2)	-735 (4)	100 (4)	40 (2)	129 (7)	15 (2)	78 (4)	9 (3)	0,6
O(5)	1480 (3)	1283 (2)	-297 (4)	89 (3)	43 (2)	122 (6)	-6 (2)	64 (4)	0 (3)	1,4
C	4708 (4)	657 (5)	7250 (7)	89 (5)	116 (5)	174 (11)	-36 (2)	57 (6)	-14 (6)	3,8

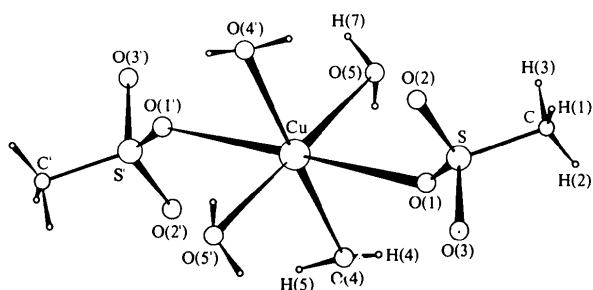


Fig. 1. Molécule du complexe vue suivant [001].

L'atome de cuivre est sur le centre de symétrie d'un octaèdre dont la base, formée par quatre molécules d'eau, est un carré plan presque parfait [Cu—O(4) = 1,962 (2), Cu—O(5) = 1,947 (2) Å] et dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène de groupements méthanesulfonato [Cu—O(1) = 2,387 (2) Å]. Pour ce groupement on peut admettre un plan de symétrie défini par les atomes O(1), S, C. En effet, comme le montrent les Tableaux 4 et 5, O(2) et O(3) d'une part, H(2) et H(3) d'autre part sont équidistants par rapport à ce plan et les angles concernés sont suffisamment proches de l'égalité. De plus H(1) est pratiquement situé dans ce plan. Par ailleurs on observe un écart léger mais significatif des distances de liaison S—O: la distance S—O(1) [1,441(2) Å], O(1) étant l'atome d'oxygène coordonné à l'atome de cuivre, est plus courte que les deux autres distances S—O(2) et S—O(3) qui valent 1,462 (2) et 1,463 (2) Å respectivement.

Il n'existe pas de liaison hydrogène très nettes mettant en jeu les atomes d'hydrogène du groupement méthyle. Néanmoins nous avons pu mettre en évidence une liaison hydrogène pour chaque atome d'hydrogène aqueux (Tableau 6). Ces liaisons hydrogène sont

Tableau 5. Distances (Å) des atomes au plan de symétrie défini par S, O(1) et C dans le groupement méthanesulfonato

O(2)	-1,212	H(3)	-0,64	H(1)	0,01
Cu	-1,045	O(3)	1,201	H(2)	0,70

Tableau 6. Liaisons hydrogène (Å)

1	2	3	d_{12}	d_{23}	d_{13}	$\angle 123$
O(4)—H(4)...	O(3 ⁱⁱ)		1,01 (5)	1,78 (6)	2,773 (3)	168 (4) ^o
O(4)—H(5)...	O(3 ⁱⁱⁱ)		0,66 (5)	2,16 (5)	2,803 (3)	165 (6)
O(5)—H(6)...	O(2 ⁱⁱ)		0,59 (6)	2,15 (6)	2,730 (3)	168 (5)
O(5)—H(7)...	O(2 ^{iv})		0,77 (5)	1,92 (5)	2,688 (3)	179 (5)

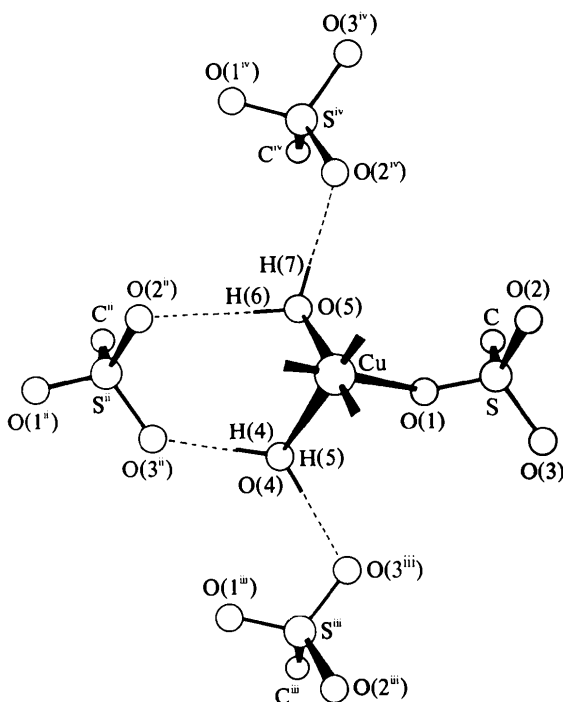


Fig. 2. Schéma des liaisons hydrogène concernant les molécules d'eau et les atomes d'oxygène du groupement méthanesulfonato non coordonnés à l'atome de cuivre.

représentées sur la Fig. 2. Elles n'intéressent que des atomes d'oxygène du groupement méthanesulfonato non coordonnés à l'atome de cuivre [O(2) et O(3)].

La codification des positions équivalentes est la suivante: (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (ii) $x, y, z - 1$; (iii) $x, \bar{y} - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (iv) $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$.

Discussion

Cette nouvelle étude a permis de confirmer l'existence d'un plan de symétrie dans le groupement méthanesulfonato.

Il est intéressant de comparer cette structure avec celle du sulfate de cuivre pentahydraté publiée par Bacon & Curry (1962). Dans ce composé, il existe pour chaque atome de cuivre le même entourage octaédrique symétrique: carré plan formé de molécules d'eau, avec une distance de liaison moyenne Cu—O valant 1,97 Å et liaisons axiales formées avec des atomes d'oxygène appartenant à des groupements sulfato (Cu—O = 2,38 ou 2,44 Å). Ainsi l'entourage des atomes de cuivre est semblable dans les deux structures; mais contrairement à ce que l'on observe dans le cas du tétraaqua bis(méthanesulfonato) cuivre(II), il n'y a pas de

molécule individuelle de sulfate de cuivre car les ions sulfate forment ponts entre les atomes de cuivre.

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 et à l'aide d'une bibliothèque de programmes organisée au laboratoire de Chimie Analytique II.

Références

- BACON, G. E. & CURRY, N. A. (1962). *Proc. Roy. Soc. A* **226**, 95–108.
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2693–2694.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1848–1851

The Crystal Structure of Uranyl Diformate Monohydrate, $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

BY BERNARD F. MENTZEN AND JEAN-PIERRE PUAUX

*Laboratoire de Cinétique et Génie Chimiques, INSA de Lyon,
 20 avenue Albert Einstein, F-69621, Villeurbanne, France*

AND HENRI LOISELEUR

*Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,
 F-69621, Villeurbanne, France*

(Received 15 November 1976; accepted 24 November 1976)

The crystal structure of uranyl diformate monohydrate, $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, has been established by X-ray diffraction of a single crystal at room temperature. This compound crystallizes in the orthorhombic space group *Fdd2*, with $a = 5.994$ (1), $b = 19.331$ (3), $c = 11.550$ (2) Å, $Z = 8$. The structure has been determined by Fourier synthesis and refined by full-matrix least-squares computations. The final weighted R_w was 0.056 (conventional $R = 0.055$) for 568 unique reflexions. The U atom is surrounded by seven O atoms forming a pentagonal bipyramid. The apical O atoms are those of the uranyl group, which is nearly linear [$\text{U}-\text{O} = 1.76$ (1) Å, $\text{O}-\text{U}-\text{O} = 177$ (1)°]. The mean equatorial $\text{U}-\text{O}$ bond distance is 2.41 (1) Å; the water molecule is coordinated to the U atom. The bipyramids are linked by the bridging of formate groups forming infinite $-\text{formate}-\text{U}-\text{formate}-$ chains, and by hydrogen bonds involving the water molecule.

Introduction

Infrared spectroscopic studies show that all the formate groups in $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are equivalent [$\nu_s(\text{CO}) = 1360$, $\nu_{as}(\text{CO}) = 1560$, $\rho(\text{COO}) = 1396$, $\delta(\text{OCO}) = 782 \text{ cm}^{-1}$] and that the uranyl group appears to be nearly linear [$\nu_{as}(\text{UO}_2) = 930$, $\nu_s(\text{UO}_2) = 864$ and $\nu_{as} + \nu_s(\text{UO}_2) = 1796 \text{ cm}^{-1}$]. The relations of Jones (1959) enable us to calculate the $\text{U}-\text{O}$ distance in the UO_2 group [1.74 (2) Å (Sautereau, 1976)]. Furthermore, the $\rho(\text{H}_2\text{O})$ band at 640 cm^{-1} , assigned to the hindered rotation of the water molecule, shows that H_2O is directly coordinated to the U atom, and the $\nu(\text{O}_1\text{H})$ bands at 2415 and 2355 cm^{-1} indicate the presence of hydrogen bonds in the solid.

$\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is sensitive to visible, ultraviolet and X radiation, and its photolytic behaviour is presently under investigation in the Laboratoire de Cinétique et Génie Chimiques. The determination of the crystal structure of $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been undertaken

in order to elucidate the mechanism of its thermal (Bideau, 1976) and photolytic decompositions (Claudel, Fève, Piaux & Sautereau, 1975; Claudel, Piaux & Renouprez, 1976).

Experimental results

Uranyl diformate monohydrate has been prepared according to a method described elsewhere (Sahoo, Panda & Patnaik, 1960). We selected a yellow, transparent crystal which was shaped into a sphere of 0.17 mm diameter ($\mu R = 1.96$) and mounted on the four-circle Enraf-Nonius CAD-4 automatic diffractometer of the Centre de Diffractométrie Automatique, Lyon. The intensities were collected with the $\omega-2\theta$ scan for $1 < \theta < 45^\circ$, with $I > 2\sigma(I)$. After data reduction, 568 unique reflexions were obtained and their intensities corrected for Lorentz and polarization factors, as well as for absorption. Furthermore, the intensities