

## Structure cristalline de la chalconatronite synthétique: $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

A. Mosset, J.-J. Bonnet et J. Galy

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, F-31030 Toulouse  
Cédex, France

Reçu: le 14 septembre 1977

**Résumé.**  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial  $P2_1/n$ ). Les paramètres réticulaires sont:  $a = 9,696(2)$ ,  $b = 6,101(2)$ ,  $c = 13,779(3)$  Å et  $\beta = 91,83(2)^\circ$ . La structure a été déterminée à partir de données obtenues à l'aide d'un diffractomètre automatique et affinée par moindres carrés jusqu'à un facteur de convergence  $R = 0,042$ . Le réseau cristallin peut être décrit comme un empilement de feuillets, formés par des octèdres  $\text{NaO}_6$ , parallèles au plan (101). La connexion entre feuillets est assurée par les chaînes  $\text{Cu}-\text{CO}_3-\text{Cu}$ . Chaque atome de métal, dans un environnement de type pyramidal à base carrée, est coordonné à trois groupes carbonate. Les deux groupes carbonate diffèrent par leur mode de coordination; l'un est bidentate sur un atome de cuivre, l'autre est en pont entre deux atomes de cuivre équivalents.

**Auszug.**  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $P2_1/n$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = 9,696(2)$  Å,  $b = 6,101(2)$  Å,  $c = 13,779(3)$  Å und  $\beta = 91,83(2)^\circ$ . Die Struktur wurde mit Diffraktometerdaten bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu  $R = 0,042$  verfeinert. Die Struktur wird aus  $\text{NaO}_6$ -Oktaedern aufgebaut, die Schichten parallel zu (101) bilden. Die Cu-Atome besitzen eine quadratisch-pyramidale 5-Koordination. Sie sind mit drei Carbonatgruppen verbunden, von denen eine als zweizähniger Ligand und eine andere als Brücke zwischen zwei äquivalenten Cu-Atomen wirkt.

**Abstract.**  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the monoclinic system (space group  $P2_1/n$ ). The parameters are:  $a = 6.696(2)$ ,  $b = 6.101(2)$ ,  $c = 13.779(3)$  Å and  $\beta = 91.83(2)^\circ$ . The crystal structure has been determined using X-ray techniques and refined by full-matrix least-squares calculations to  $R = 0.042$ . It consists of a stacking of  $\text{NaO}_6$  octahedra sheets, parallel to (101). The  $\text{Cu} - \text{CO}_3 - \text{Cu}$  chains assume the bridging between the sheets. The copper atom, with a five-fold coordination in form of a square pyramid, is coordinated to three carbonate groups. One of the two non-equivalent carbonate groups acts as a bidentate ligand, whereas the other one acts as a bridge between two equivalent Cu atoms.

Connu depuis longtemps, puisqu'il fut préparé pour la première fois par Deville en 1852, le dicarbonatocuprate de sodium trihydraté fut identifié, un siècle après, comme produit naturel de la corrosion des antiquités égyptiennes en bronze (Frondel et Gettens, 1955), sous le nom de chalconatronite. Plus récemment (Erdös, 1969), il fut mis en évidence dans le processus de corrosion des installations industrielles en cuivre.

Ce complexe serait également impliqué dans la géochimie de certains grès rouges d'Asie (Perel'man, 1959).

Cependant, mis à part une étude par spectrométrie infrarouge et Raman (Taravel, Berjot et Fromage, 1974), aucune étude structurale de ce composé n'a été effectuée.

### Synthèse

C'est un peu par hasard, au cours d'essais systématiques d'obtention de complexes du cuivre avec des constituants d'acides nucléiques, que les monocristaux du composé étudié ont été obtenus. Ils apparaissent dans des solutions aqueuses (0,01 M) de nitrate de cuivre(II) et de cytidine, amenées à  $\text{pH} = 10$  par addition de soude. Au cours de l'évaporation de la solution mère, à température ambiante et à l'air libre, une carbonatation de la soude se produit et la solution laisse déposer quelques magnifiques cristaux bleus.

Seule l'analyse structurale approfondie a permis de montrer qu'il s'agissait de dicarbonatocuprate de sodium, car la très faible quantité de produit cristallisé ne permettait pas de procéder à une analyse pondérale efficace.

### Etude radiocristallographique

L'examen des cristaux par la méthode de précession montre que le composé cristallise dans le système monoclinique. Les conditions d'extinctions systématiques,  $h + l = 2n + 1$  et  $k = 2n + 1$ , respectivement, pour les réflexions  $h0l$  et  $0k0$  conduisent au groupe spatial  $P2_1/n$ . Ce groupe a été retenu, plutôt que  $P2_1/c$ , pour lequel l'angle  $\beta$  serait égal à  $129,9^\circ$ , et ce de manière à éviter des corrélations éventuelles entre paramètres liés à  $x$  et  $z$ .

Après montage d'un cristal sur diffractomètre automatique CAD 4 Enraf Nonius, 25 taches  $hkl$ , choisies pour leur répartition spatiale régulière et d'angle de Bragg supérieur à  $15^\circ$ , servent de base à un affinement par moindres carrés des paramètres réticulaires (Tableau 1). Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles précédemment publiées (Tableau 2).

Calculée, a posteriori, sur la base de quatre unités formulaires  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  par maille, la masse volumique,  $\rho_x = 2,312 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , est en bon accord avec la masse volumique mesurée par flottation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et de 1,1,2,2 tétrabromoéthane ( $\rho_{\text{exp}} = 2,29(2) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont précisées dans le Tableau 1 suivant le schéma détaillé dans un précédent article (Mosset, Bonnet et Galy, 1977).

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Outre quelques programmes locaux, les programmes utilisés sont des versions du programme NUCLS de Ibers et Doedens, du programme Fourier de Zalkin, du programme ORFFE de Busing, Martin et Levy (1964) et du programme ORTEP de Johnson (1965).

### Détermination et affinement de la structure

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée par moindres carrés en inversant la totalité des équations normales. Les facteurs de convergence utilisés,  $R$  et  $R_w$ , sont donnés dans le Tableau 1. Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Cromer et Waber (1974); ceux du cuivre sont corrigés de la partie réelle de la diffusion anormale.

La déconvolution de la fonction de Patterson  $P(u,v,w)$  permet de repérer l'atome de cuivre et les deux atomes de sodium. Après affinement des positions atomiques de ces atomes, un série de Fourier

**Tableau I.** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des mesures d'intensité*1. Données physiques et cristallographiques*

Formule:  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  masse moléculaire: 283, 59  
 Système cristallin: monoclinique groupe spatial:  $P2_1/n$   
 $a = 9,696(2) \text{ \AA}$   $\alpha = 90^\circ$   $V = 814,6 \text{ \AA}^3$   
 $b = 6,101(2)$   $\beta = 91,83(2)$   $Z = 4$   
 $c = 13,779(3)$   $\gamma = 90$   $F(000) = 141$   
 $\rho_{\text{exp}} = 2,29(2) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$   $\rho_{\text{x}} = 2,31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$   
 Coefficient d'absorption:  $\mu_{(\lambda\text{Mo})} = 28,97 \text{ cm}^{-1}$   
 Morphologie: parallélépipède

*2. Conditions d'enregistrement*

Température: 22 C  
 Radiation: molybdène  $\lambda K\alpha = 0,71069$   
 Monochromatisation: cristal de graphite orienté  
 Distance cristal-détecteur: 208 mm  
 Fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm, largeur =  $1,50 + 1,10 \text{ tg } \theta$   
 Angle de "take-off":  $3,5^\circ$   
 Mode de balayage:  $\theta - 2\theta$   
 Angle de Bragg maximum:  $25^\circ$   
 Amplitude de balayage:  $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B \text{tg } \theta$ ,  $\Delta\theta_0^* = 0,65^\circ$ ,  $B = 0,35^\circ$   
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage:  
 SIGPRE\* = 0.300, SIGMA\* = 0.01, VPRE\* = 7/mn en  $\theta$  TMAX\* = 45 s

Contrôles:	– d'intensité	– d'orientation
Réflexions choisies:	013; 52 $\bar{5}$ ; 54 $\bar{5}$	040; 004; 400
Périodicité:	5400 s	100 réflexions

*3. Conditions d'affinement*

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25  
 Nombre de réflexions enregistrées: 2553  
 Nombre de réflexions indépendantes: 2487  
 Nombre de réflexions utilisées: 2117 ( $> 3\sigma(I)$ )  
 Nombre de variables affinées: 128  
 Facteurs de reliabilité:  $R = \Sigma |k|F_o| - |F_c| / \Sigma k|F_o|$   
 $R_w = [\Sigma w^2(k|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w^2 k^2 F_o^2]^{1/2}$

Toutes les grandeurs marquées d'un astérisque ont été définies dans une précédente publication (Mosset, Bonnet et Galy, 1977)

**Tableau 2.** Paramètres réticulaires

	Présente étude		Hatfield	Erdős
	$P2_1/c$	$P2_1/n$	(1964)	(1969)
$a$ (Å)	9,69	9,696(2)	9,70	9,70
$b$	6,09	6,101(2)	6,12	6,09
$c$	16,63	13,779(3)	16,62	13,82
$\beta$ (°)	123,9	91,83(2)	124,24	91,92

différence permet de localiser les autres atomes. L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotropes et l'application d'une correction d'extinction secondaire, selon le schéma de Larson et Cromer (1971) ( $g = 0,23 \cdot 10^{-6}$ ), conduisent aux facteurs de convergence  $R = 0,043$  et  $R_w = 0,056$ . Le contenu de la maille n'ayant pu être établi par analyse chimique, une série de Fourier différence permet de vérifier que tous les atomes ont été localisés, à l'exception cependant des atomes d'hydrogène. Après introduction de H(W1) et H'(W1) avec une contribution fixe, un dernier cycle d'affinement conduit aux facteurs de convergence finaux:  $R = 0,042$  et  $R_w = 0,054$ .

Le Tableau 2 rassemble les différents paramètres atomiques et les écarts standard correspondants. Les principaux angles et distances interatomiques, ainsi que les longueurs des axes des ellipsoïdes de vibration thermique, sont donnés dans les Tableaux 4 et 5.

### Description et discussion de la structure

La projection de la structure sur la plan (010) (Fig. 1) montre que celle-ci peut être décrite comme un empilement de feuillets d'octaèdres  $\text{NaO}_6$ , parallèles au plan (101), de période  $\frac{1}{2}[101]$ . La connexion entre ces feuillets est assurée par les chaînes  $-\text{Cu}-\text{CO}_3-\text{Cu}-$ .

Le motif de base dans l'architecture des feuillets consiste en un bloc de deux octaèdres [ $\text{Na}(1)\text{O}_6$  et  $\text{Na}(2)\text{O}_6$ ] liés par une face (Fig. 2). Ces blocs mettent ensuite une arête commune entre eux selon l'axe hélicoïdal d'ordre 2, conduisant à des chaînes d'octaèdres enroulées autour des axes hélicoïdaux centrés en  $\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}$  et  $\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}$ . Enfin ces chaînes sont liées par une arête commune comportant également un centre de symétrie [W(3)–W(3)] (Fig. 1).

**Tableau 3.** Coordonnées atomiques et composantes des facteurs de température. — Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées. Le facteur de température anisotrope est de la forme:  
 $\exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hk a^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23})]$ . Toutes les valeurs des  $U$  sont multipliées par  $10^4$

	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu	0,12300(5)	0,99013(9)	0,31960(4)	138(1)	150(1)	154(1)	-13(1)	-45(1)	39(1)
Na(1)	0,6645(2)	0,7633(3)	0,2014(1)	224(2)	165(4)	217(1)	-8(2)	-20(1)	23(2)
Na(2)	0,6063(2)	0,5223(3)	0,4018(1)	246(2)	200(5)	176(1)	15(3)	-9(1)	4(2)
O(1)	0,0327(3)	0,7380(6)	0,3864(2)	181(3)	240(9)	191(2)	-37(4)	-98(2)	82(3)
O(2)	-0,1811(3)	0,6398(5)	0,3322(2)	170(3)	176(8)	275(2)	-45(4)	-39(2)	13(3)
O(3)	-0,0647(3)	0,9177(5)	0,2664(2)	183(3)	160(7)	169(1)	-21(4)	-57(2)	49(3)
O(4)	0,3132(3)	0,7210(6)	0,2655(2)	166(3)	239(9)	275(2)	14(4)	-63(2)	-142(3)
O(5)	0,5122(3)	0,8465(5)	0,3320(2)	138(3)	196(8)	258(2)	-2(4)	-41(2)	-48(3)
O(6)	0,3094(3)	0,9749(5)	0,3783(2)	160(3)	147(7)	156(1)	21(4)	-39(2)	-24(3)
W(1)	0,0304(4)	0,7316(6)	0,4183(2)	330(4)	239(9)	182(2)	-13(5)	-45(2)	39(3)
W(2)	0,3201(4)	0,8455(6)	0,5794(2)	328(4)	206(9)	192(2)	-47(5)	-42(2)	23(3)
W(3)	0,1306(4)	0,8973(6)	0,0687(2)	313(4)	234(9)	228(2)	67(5)	-43(2)	45(3)
C(1)	-0,0767(4)	0,7596(7)	0,3282(3)	150(4)	145(10)	144(2)	12(5)	-30(2)	-10(3)
C(2)	0,3822(4)	0,8474(7)	0,3248(3)	162(4)	123(9)	134(2)	11(5)	-20(2)	11(3)
H(W1)	0,0	0,24	0,48	1,96					
H'(W1)	0,02	0,44	0,42	1,96					

**Tableau 4.** Principales distances interatomiques et principaux angles de liaison. — Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent le dernier chiffre des valeurs indiquées

Cu—O(1): 2,007(3) Å	O(1)—Cu—O(3): 65,9(1)°
Cu—O(3): 1,990(3)	O(1)—Cu—O(6): 100,6(1)
Cu—O(4): 1,946(3)	O(3)—Cu—O(4): 104,1(1)
Cu—O(6): 1,959(3)	O(4)—Cu—O(6): 88,6(1)
Cu—W(1): 2,370(3)	W(1)—Cu—O(1): 96,2(1)
	W(1)—Cu—O(3): 90,7(1)
Na(1)—O(2): 2,426(4)	
Na(1)—O(2): 2,350(4)	W(1)—Cu—O(4): 87,7(1)
Na(1)—O(3): 2,367(4)	W(1)—Cu—O(6): 99,1(1)
Na(1)—O(5): 2,418(4)	
Na(1)—W(1): 2,468(4)	Cu—O(1)—C(1): 89,9(2)
Na(1)—W(2): 2,389(4)	Cu—O(3)—C(1): 91,3(3)
	Cu—O(4)—C(2): 130,1(3)
Na(2)—O(2): 2,411(4)	Cu—O(6)—C(2): 107,8(3)
Na(2)—O(3): 2,426(4)	
Na(2)—O(5): 2,370(4)	O(2)—Na(1)—O(2): 113,9(1)
Na(2)—W(2): 2,366(4)	O(2)—Na(1)—O(3): 71,1(1)
Na(2)—W(3): 2,356(4)	O(3)—Na(1)—W(1): 80,1(1)
Na(2)—W(3): 2,466(4)	W(1)—Na(1)—O(2): 84,9(1)
	O(5)—Na(1)—O(2): 89,4(1)
C(1)—O(1): 1,317(5)	O(5)—Na(1)—O(3): 77,5(1)
C(1)—O(2): 1,251(5)	O(5)—Na(1)—W(1): 91,3(1)
C(1)—O(3): 1,295(5)	W(2)—Na(1)—O(2): 94,8(1)
	W(2)—Na(1)—O(3): 98,9(1)
C(2)—O(4): 1,294(5)	W(2)—Na(1)—W(1): 91,2(1)
C(2)—O(5): 1,261(5)	
C(2)—O(6): 1,296(5)	
W(1)—H(W1): 0.92	O(2)—Na(2)—O(3): 79,4(1)
W(1)—H'(W1): 1.04	O(3)—Na(2)—W(3): 87,1(1)
	W(3)—Na(2)—W(3): 88,2(1)
Angles dièdres	W(3)—Na(2)—O(2): 105,4(1)
$[\text{CO}_3]_1^i - [\text{CO}_3]_2^j$ : 21,9°	O(5)—Na(2)—O(2): 85,0(1)
$[\text{CO}_3]_1^i - [\text{CO}_3]_2^k$ : 88,3°	O(5)—Na(2)—O(3): 77,4(1)
$[\text{CO}_3]_2^i - [\text{CO}_3]_2^k$ : 90,2°	O(5)—Na(2)—W(3): 88,6(1)
	W(2)—Na(2)—O(2): 93,8(1)
	W(2)—Na(2)—O(3): 84,0(1)
	W(2)—Na(2)—W(3): 88,2(1)
	O(1)—C(1)—O(2): 123,5(4)
	O(1)—C(1)—O(3): 112,8(4)
	O(2)—C(1)—O(3): 123,6(4)
	O(4)—C(2)—O(5): 122,8(4)
	O(4)—C(2)—O(6): 115,9(4)
	O(5)—C(2)—O(6): 121,3(4)

**Tableau 5.** Valeurs des axes des ellipsoïdes de vibration (Å). – Les écarts standard, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées

	Minimum	Intermédiaire	Maximum
Cu	0,096(1) Å	0,115(1) Å	0,148(1) Å
Na(1)	0,125(4)	0,141(3)	0,159(3)
Na(2)	0,131(3)	0,141(3)	0,159(3)
O(1)	0,089(8)	0,135(6)	0,189(5)
O(2)	0,111(7)	0,141(6)	0,174(5)
O(3)	0,101(7)	0,122(6)	0,163(5)
O(4)	0,098(7)	0,131(6)	0,205(5)
O(5)	0,109(6)	0,134(6)	0,172(5)
O(6)	0,107(6)	0,115(6)	0,148(5)
W(1)	0,125(6)	0,154(6)	0,189(5)
W(2)	0,132(6)	0,139(6)	0,191(5)
W(3)	0,121(6)	0,166(6)	0,189(5)
C(1)	0,107(6)	0,118(8)	0,137(7)
C(2)	0,103(6)	0,117(8)	0,133(7)

La géométrie des chaînes  $-\text{Cu}-\text{CO}_3-\text{Cu}-$ , en pont entre les feuillets d'octaèdres  $\text{NaO}_6$ , apparaît sur la Figure 3. La maille élémentaire contient deux de ces chaînes enroulées autour des axes hélicoïdaux centrés en  $\frac{1}{4}$ ,  $0$ ,  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ ,  $0$ ,  $\frac{3}{4}$ .

La disposition relative des chaînes  $-\text{Cu}-\text{CO}_3-\text{Cu}-$  et des feuillets d'octaèdres  $\text{NaO}_6$  conduit à la formation de tunnels parallèles à l'axe binaire (Fig. 1). Le contact le plus court à l'intérieur d'un tunnel est égal à 3,67 Å [W(1)–W(1)].

### Environnement du cuivre

Chaque atome de cuivre est coordonné à trois groupes carbonate et à une molécule d'eau W(1) (Fig. 3).

Le groupe  $[\text{CO}_3]_1^i$  est bidentate par les atomes d'oxygène O(1) et O(3), les deux autres  $[\text{CO}_3]_2^i$  et  $[\text{CO}_3]_2^{iv}$ , sont en pont entre deux atomes de cuivre équivalents.

L'atome de cuivre, situé dans le plan du groupe  $[\text{CO}_3]_1^i$ , est déplacé de 0,537 Å en dessous du plan  $[\text{CO}_3]_2^i$  et de 0,140 Å au dessus du plan  $[\text{CO}_3]_2^{iv}$  (Tableau 6 – Plans n° 2,3,4). Les angles dièdres formés par les plans des groupes carbonate sont donnés dans le Tableau 4.

Le polyèdre de coordination du métal est une pyramide à base carrée (Fig.4). La base est occupée par les atomes d'oxygène de

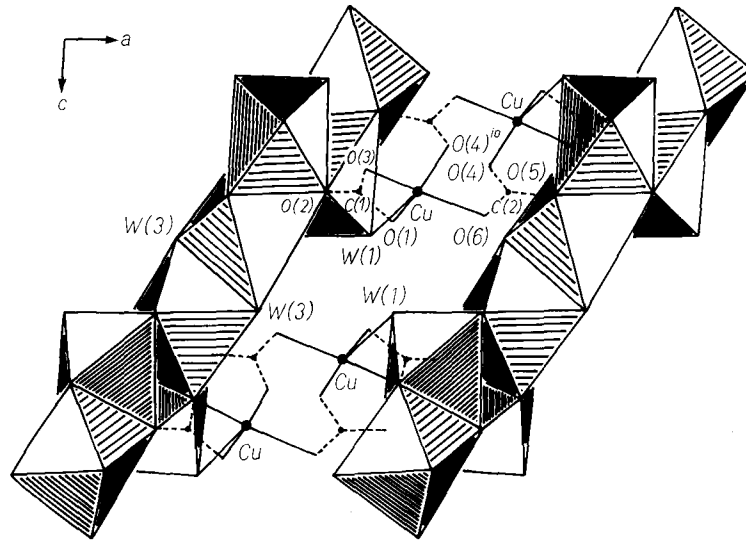


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (010)

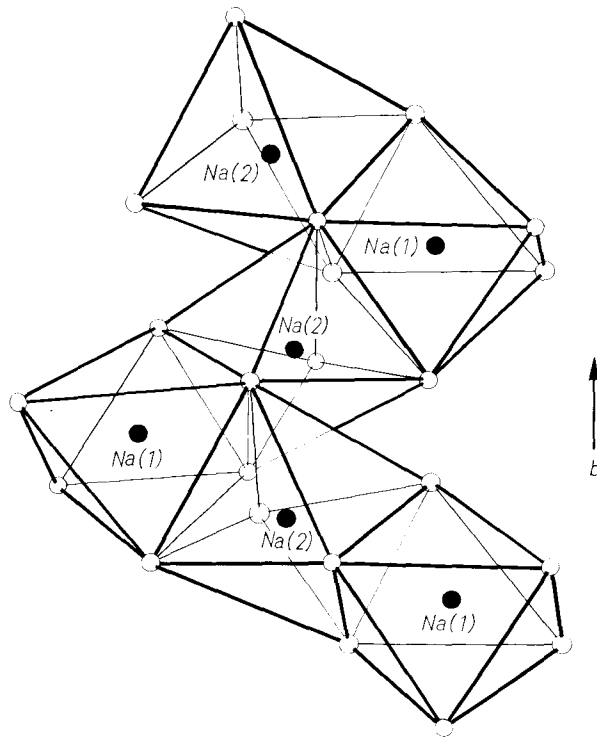
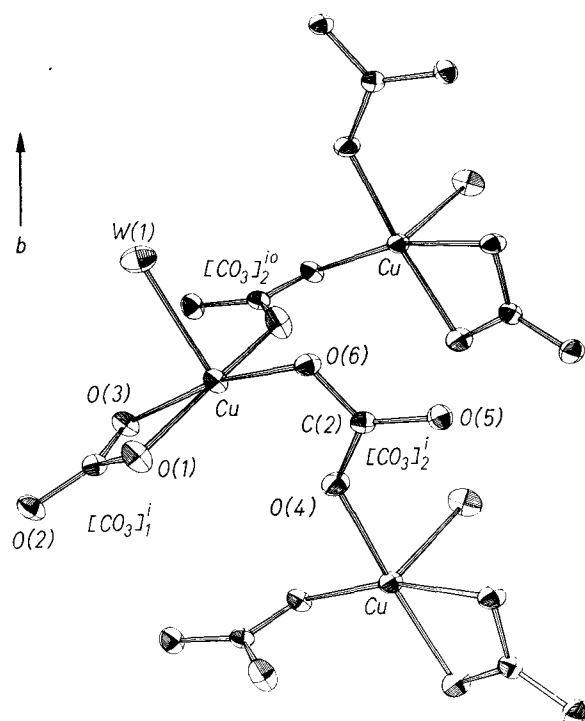


Fig. 2. Enchaînement des octaèdres  $\text{NaO}_6$



**Fig.3.** Géométrie des chaînes  $\text{Cu}-\text{CO}_3-\text{Cu}$ . Les chiffres romains, portés en indices supérieurs, indiquent qu'une des opérations de symétrie suivantes a été appliquée:

(i) $x \quad y \quad z$	(iii) $\frac{1}{2} + x \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{1}{2} + z$
(ii) $-x - y \quad -z$	(iv) $\frac{1}{2} - x \quad \frac{1}{2} + y \quad \frac{1}{2} - z$

groupes carbonates et la position apicale par la molécule d'eau W(1). L'atome de cuivre est déplacé, hors du plan de base, de 0,115 Å en direction de W(1) (Tableau 6 – Plan 1).

Les deux groupes carbonates, cristallographiquement indépendants, n'ayant pas le même mode de coordination, il s'ensuit une déformation sensible de la pyramide à base carrée. En effet, l'angle  $\text{O}(1)-\text{Cu}-\text{O}(3)$ , correspondant au groupe bidentate  $[\text{CO}_3]_1^i$ , est très refermé:  $65,9^\circ$ . Au contraire, l'angle opposé par la sommet,  $\text{O}(4)-\text{Cu}-\text{O}(6)$ , conserve une valeur proche de la valeur habituelle:  $88,6^\circ$ . Une telle déformation se rencontre également dans la structure du bromure de carbonatotétraamine cobalt(III) (Barclay et Hoskins, 1962), où le groupe carbonate est bidentate sur l'atome de cobalt ( $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ :  $70,5^\circ$ ).

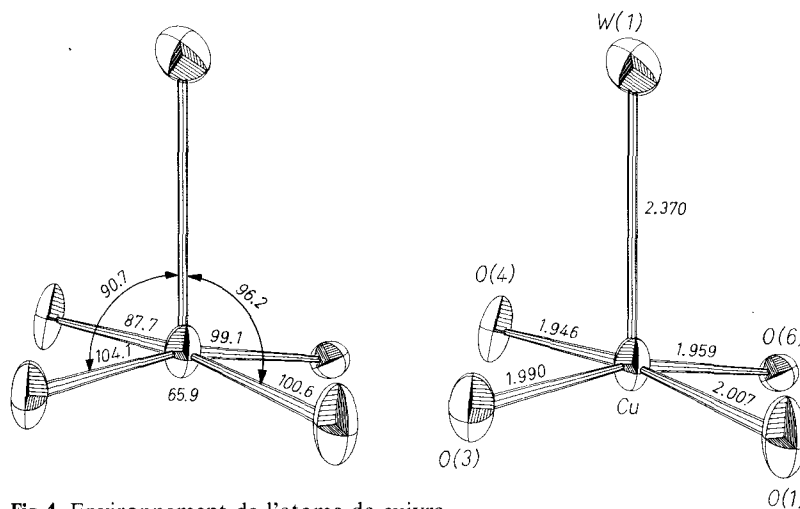


Fig. 4. Environnement de l'atome de cuivre

**Tableau 6.** Plans moyens. L'équation des plans, déterminées par moindres carrés, à l'aide d'un programme local, est de la forme:  $AX + BY + CZ + D = 0$ , où  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont les coordonnées des atomes en Å dans un système cartésien; l'axe  $OY$  coïncide avec l'axe cristallographique  $Oy$ ; l'axe  $OX$  est la projection de l'axe cristallographique  $Ox$  sur le plan perpendiculaire à  $Oy$ , l'axe  $OZ$  complétant le trièdre direct

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Plan n° 1: O(1),O(3),O(4) <sup>iv</sup> ,O(6):	0,34925	-0,65618	-0,66892	2,42206
Plan n° 2: C(1),O(1),O(2),O(3):	0,42115	-0,63410	-0,64850	2,37475
Plan n° 3: C(2),O(4),O(5),O(6):	0,05360	0,70843	-0,70374	3,62120
Plan n° 4: C(2) <sup>iv</sup> ,O(4) <sup>iv</sup> ,O(5) <sup>iv</sup> ,O(6) <sup>iv</sup> :	0,05352	-0,70860	-0,70358	3,13777

<i>A</i> (1)	<i>A</i> (2)	<i>A</i> (3)	<i>A</i> (4)
Cu -0,115	Cu -0,002	Cu -0,537	Cu 0,140
O(1) -0,037	O(1) 0,000	O(4) -0,001	O(4) <sup>iv</sup> 0,001
O(3) 0,037	O(2) 0,000	O(5) -0,002	O(5) <sup>iv</sup> 0,002
O(4) <sup>iv</sup> -0,026	O(3) 0,000	O(6) -0,001	O(6) <sup>iv</sup> 0,001
O(6) 0,028	C(1) -0,000	C(2) 0,004	C(2) <sup>iv</sup> -0,004

L'application des critères angulaires de Muetterties et Guggenberger (1974) précise la position du polyèdre de coordination par rapport aux polyèdres idéaux possibles pour une pentacoordination: pyramide à base carrée (PBC) ou bipyramide trigonale (BPT). Une péréquation effectuée sur l'ensemble des angles dièdres calculés dans ce but

(Galy, Bonnet et Andersson, 1977) permet d'évaluer le pourcentage de distorsion, soit environ 8,5 %, par rapport à la PBC.

Ce composé fournit un nouvel exemple de la pentacoordination du cuivre rencontrée dans des composés très dissemblables comme  $\text{Cu}_5\text{Se}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$  (Galy, Bonnet, Andersson, 1977),  $\text{Cu}(\text{glycylglycine}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Strandberg, Lindqvist, Rosenstein, 1961) ou le composé présenté dans cette étude.

L'environnement du cuivre qui vient ainsi d'être précisé est en contradiction avec les conclusions de l'étude par spectrométrie infrarouge et Raman (Tavarell, Berjot et Fromage, 1974). En effet, cette dernière prévoyait un environnement octaédrique du métal, le plan équatorial étant occupé par deux groupes carbonate bidentate et les positions apicales par deux molécules d'eau. En fait, aucune molécule d'eau ne vient, en position apicale, compléter l'octaèdre. Notons cependant que l'atome d'oxygène O(4) du groupe  $[\text{CO}_3]_2^i$  s'approche de cette position. Toutefois il est douteux qu'une liaison  $\text{Cu}-\text{O}(4)$  puisse s'établir, étant donné les valeurs de la distance  $\text{Cu}-\text{O}(4)$  (2,597 Å) et, surtout, de l'angle  $\text{O}(4)-\text{Cu}-\text{O}(6)$  ( $55,5^\circ$ ).

### Géométrie des groupes carbonate

La différence dans le mode de coordination des deux groupes carbonates entraîne des écarts significatifs entre leurs géométries. Toutefois, ces différences n'affectent pas la planéité des groupes (Tableau 6 – Plans 2 et 3).

Dans le groupe en pont  $[\text{CO}_3]_2$ , les distances  $\text{C}(2)-\text{O}(4)$  et  $\text{C}(2)-\text{O}(6)$ , égales à 1,294(5) et 1,296(5) Å, sont identiques à celles observées pour l'ion libre dans la calcite (1,29 Å). Dans le groupe bidentate  $[\text{CO}_3]_1$ , la distance  $\text{C}(1)-\text{O}(3)$  possède une valeur identique [1,295(5) Å] mais la liaison  $\text{C}(1)-\text{O}(1)$  s'allonge sensiblement pour assurer la chélation [1,317(5) Å].

Par ailleurs, les liaisons  $\text{C}-\text{O}$ , correspondant aux atomes d'oxygène non coordonnés [O(2) et O(5)] sont plus courtes [1,251(5) Å dans le groupe  $[\text{CO}_3]_1$  et 1,261(5) Å dans le groupe  $[\text{CO}_3]_2$ ]. Ce raccourcissement sensible est toutefois moins accentué que ceux observés pour des structures comparables comme l'azurite (1,24 Å) (Gatow et Zemmann, 1958), le bromure de carbonatotétraammine cobalt(III) (1,237 Å) (Barclay et Hoskins, 1962) ou le dicarbonatocuprate de sodium anhydre [1,22(2) Å] (Healy et White, 1972).

