

- BROWN, W. E., SMITH, J. P., LEHR, J. R. & FRAZIER, A. W. (1958). *J. Phys. Chem.* **62**, 625.
- CHENG, G. C. H. & ZUSSMANN, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 767.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5486.
- CURRY, N. A., DENNE, W. A. & JONES, D. W. (1968). *Bull. Soc. Chim. France*, p. 1748.
- CURRY, N. A. & JONES, D. W. (1970). Private communication.
- DARLOW, S. F. & COCHRAN, W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1250.
- DENNE, W. A. & JONES, D. W. (1969). Abstract XII-78, VIII International Congress of Crystallography, Stony Brook, New York, August, 1969.
- DICKENS, B. & BOWEN, J. S. (1971a). *J. Res. Nat. Bur. Stands.* **A75**, 27.
- DICKENS, B. & BOWEN, J. S. (1971b). *Acta Cryst.* **B27**, 2247.
- EGAN, E. P. & WAKEFIELD, Z. T. (1964). *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 541.
- ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 260.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1209.
- HOHNE, E. (1962). *Monat. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, **4**, 72.
- JONES, D. W. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 101.
- JONES, D. W. & SMITH, J. A. S. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 1414.
- MACLENNAN, G. & BEEVERS, C. A. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 579.
- MACLENNAN, G. & BEEVERS, C. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 187.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition, p. 559. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PERLOFF, A. (1971). Private communication.
- SCHULTEN, M. A. DE (1901). *Bull. Soc. Min.* **24**, 323.
- SIME, J. G. & SPEAKMAN, J. C. (1970). *J. Chem. Soc.* p. 1919.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 806

Étude Cristallochimique d'Hydrates Intermédiaires de la Série des Aluns. Cas du Dihydrate $\text{CsTl}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR JEAN-MARIE MANOLI

*Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, Equipe de Recherche
Associée au C.N.R.S. n° 24, 1 rue Guy de la Brosse, Paris 5^e, France*

PAULETTE HERPIN

*Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de l'Université de Paris VI, Laboratoire
Associée au C.N.R.S., 9 quai Saint-Bernard, Paris 5^e, France*

ET ANDRÉ DEREIGNE

*Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, Equipe de Recherche
Associée au C.N.R.S. n° 24, 1, rue Guy de la Brosse, Paris 5^e, France*

(Reçu le 13 mai 1971)

$\text{CsTl}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in space group $C2/c$ with $a=9.320$, $b=14.610$, $c=7.121$ Å; $\beta=106.50^\circ$ and $Z=4$. The structure has been determined from Patterson and Fourier syntheses using three-dimensional data collected by the equi-inclination Weissenberg technique with $\text{Mo } K\alpha$ radiation. The structure was refined by the method of least squares. The final R value for 515 observed structure factors is 0.065. The crystal structure consists of infinite chains parallel to $[101]$ of composition $[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ linked together by Cs^+ cations. Each Cs^+ is surrounded by ten nearest oxygen neighbours at an average distance of 3.36 Å. In the infinite chains, thallium is coordinated to four separate SO_4 tetrahedra and 2 water molecules (average distance $\text{Tl}^{\text{III}}-\text{O}=2.24$ Å). The oxygen atoms with bond lengths of 2.64 and 2.66 Å are probably hydrogen-bridged.

Introduction

Dans le cadre d'une étude sur la déshydratation des sulfates doubles hydratés de formule générale $\text{A}^+\text{B}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, nous nous sommes intéressés au cas des sels à degré d'hydratation élevé formant la série des aluns. Lipson (1935) a montré que les aluns ne pouvaient pas

être considérés comme isotopes mais appartenait à trois types suivant la taille du cation alcalin monovalent. Dans le cas où le cation est petit (Na^+), ce sont les aluns γ ; l'alun de type β se forme si le cation est de grosse taille (Cs^+), alors que pour les cations de rayon ionique intermédiaire (K^+ , Rb^+ , NH_4^+), l'alun est de type α ; ce dernier est de loin le plus commun.

Le comportement thermique de $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (type γ) a fait l'objet de l'étude de Dupuy (1969). Plusieurs hydrates intermédiaires ont été caractérisés, parmi lesquels $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui s'est révélé être identique à la tamarugite, composé naturel dont Robinson & Fang (1969) ont résolu la structure.

Nous poursuivons actuellement ces travaux sur les aluns α et β d'indium. En ce qui concerne les premiers, les phases tétrahydratées isolées $\text{KIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{In}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont isotypes de $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ composé minéral appelé goldichite (Graeber, 1969).

Le présent travail concerne la cristallographie des dihydrates $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sels dont le domaine de stabilité thermique est grand particulièrement dans le cas du césium.

Préparation

Ces sels dihydratés se forment d'autant plus facilement que la grosseur du cation trivalent augmente. Il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux de $\text{CsIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mais par contre dans le cas du thallium trivalent, $\text{CsTl}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise à une température de 25°C.

Pour préparer ce dernier composé, nous avons repris la méthode de Locke (1902): dissolution de l'oxyde de thallium Tl_2O_3 dans une solution contenant entre 10 et 40% en poids d'acide sulfurique. Par mélange de cette solution de sulfate de thallium trivalent et de sulfate de césium en quantité convenable, on obtient, après évaporation, des cristaux transparents.

Groupe spatial

Une étude goniométrique montre que le cristal appartient au système monoclinique. Un examen aux rayons X effectué en rayonnement polychromatique (diagramme de Laue) nous a permis de le vérifier. Les monocristaux allongés suivant la direction [001] présentent un développement important du pinacoïde {010} qui donne à certains un aspect tabulaire, les prismes {110}, {111} et $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ sont toujours présents.

Les extinctions systématiques (hkl existent pour $h+k=2n$ et $h0l$ pour $l=2n$) sont caractéristiques des groupes d'espace $C2/c$ et Cc . Nous n'avons décelé aucun effet piézoélectrique. Guidés alors par la morphologie, le groupe centrosymétrique $C2/c$ a finalement été retenu, la recherche structurale nous l'a d'ailleurs pleinement confirmé.

Les paramètres de la maille monoclinique, déterminés sur clichés de cristal tournant et de Weissenberg, ont permis d'indexer le spectre de poudre (Tableau 1).

Un affinement par la méthode des moindres carrés avec l'ensemble des 54 réflexions a précisé la valeur des paramètres. Les résultats obtenus sont les suivants:

$$a = 9,320 \pm 0,003, b = 14,610 \pm 0,004, c = 7,121 \pm 0,003 \text{ \AA};$$

$$\beta = 106,50 \pm 0,03^\circ.$$

Tableau 1. Diagramme de poudre effectué sur diffractomètre C.G.R. (montage par réflexion)

Radiation $K\alpha$ du cuivre 1,5418 Å.

h	k	l	d obs.	d cal.	I/I_0	h	k	l	d obs.	d cal.	I/I_0
0	2	0	~ 10	7,30	95	1	~	-1			1,981
1	1	-1	5,86	5,84	35	3	5	-2	1,960	1,962	25
0	2	1	5,01	4,99	25	5	3	-3	1,948	1,946	20
1	1	1	4,59	4,56	<10	0	4	3	1,932	1,932	10
2	0	0	4,50	4,47	10	1	~	1	1,914	1,914	20
1	3	0	4,30	4,26	15	1	5	3	1,902	1,904	<10
1	3	-1	3,879	3,868	15	4	2	-5	1,892	1,895	<10
2	2	-1	3,741	3,736	90	0	0	0	1,882	1,882	10
0	4	0	3,665	3,655	45	5	1	-2	1,870	1,875	<10
0	0	2	3,413	3,414	45	0	0	1	1,764	1,764	15
0	4	1	3,120	3,121	<10	5	~	1	1,725	1,726	<10
2	0	-1	3,178	3,184	15	1	~	-2	1,701	1,702	<10
0	2	2	3,087	3,093	<10	1	0	-1	1,685	1,685	<10
0	2	1	3,032	3,030	90	2	0	-1	1,681	1,681	<10
1	1	0	2,912	2,919	<10	4	0	2	1,666	1,665	<10
1	5	0	2,780	2,775	100	5	~	-2	1,640	1,640	<10
3	3	-1	2,595	2,596	10	1	5	2	1,641	1,641	<10
0	4	2	2,494	2,494	10	1	9	0	1,598	1,598	15
1	5	1		2,496		3	~	1	1,597	1,597	<10
2	4	-2	2,401	2,400	<10	1	1	4	1,580	1,580	<10
3	3	-2	2,323	2,326	<10	1	9	-1	1,572	1,573	<10
0	6	1	2,290	2,293	<10	5	3	-3	1,565	1,564	10
2	2	2	2,282	2,282	<10	5	5	1	1,557	1,557	15
1	5	-2	2,251	2,254	10	5	~	-2	1,548	1,548	<10
4	2	-1	2,210	2,210	10	1	9	1	1,538	1,538	<10
2	2	-3	2,198	2,203	10	4	4	-4	1,460	1,459	15
4	0	-2	2,159	2,174	15	6	2	0	1,459	1,459	<10
2	6	-1	2,126	2,124	10	2	2	4	1,454	1,455	10
3	5	0	2,088	2,086	30	2	6	-5	1,453	1,453	<10
1	5	2	2,066	2,067	<10	5	1	2	1,418	1,419	<10
1	7	0	2,034	2,032	15	5	1	-5	1,396	1,395	<10
0	6	2	1,993	1,992	15	2	10	0	1,387	1,388	15

La masse volumique, mesurée par pycnométrie à 25°C dans le phtalate de diéthyle après dégazage, est en bon accord avec la valeur théorique calculée pour 4 motifs par maille:

$$\text{masse volumique expérimentale: } 4,05 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\text{masse volumique calculée: } 4,04 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Etude de la structure

Un monocristal de petite taille (0,110 x 0,064 x 0,044 mm) a été choisi pour la mesure des intensités. Les diagrammes de rayons X ont été enregistrés sur trois films superposés en chambre de Weissenberg munie d'un dispositif intégrant avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Nous avons mesuré au densitomètre les strates hkl (l variant de 0 à 4) obtenues par rotation du cristal autour de c , soit 515 réflexions indépendantes. Ces dernières sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. Les corrections d'absorption, rendues nécessaires par la forme tabulaire du cristal, ont été effectuées par application du programme de Busing & Levy (1967) modifié et adapté à la géométrie de la chambre de Weissenberg par P. Laruelle.

Les atomes de Cs et de Tl^{III} peuvent être placés dans l'une des 5 positions particulières de multiplicité 4 du groupe $C2/c$. Par l'étude de la fonction de Patterson, $P(u,v,w)$ calculée à partir des intensités observées, nous avons pu éliminer les sites 4(a), 4(b), 4(c) et 4(d). En effet, aucun pic n'apparaît dans les positions $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ par conséquent les atomes de Cs et de Tl^{III} se trouvent sur l'axe binaire [site 4(e)].

L'étude de la section de Patterson ($u v \frac{1}{2}$) nous a permis de déterminer les coordonnées y des deux atomes en tenant compte des intensités des pics des différents vecteurs interatomiques, Cs-Cs, $\text{Tl}^{\text{III}}-\text{Tl}^{\text{III}}$ et Cs- Tl^{III} .

En première approximation, l'accord entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés à ce stade semble satisfaisant.

Les atomes d'oxygène sont apparus alors nettement sur des sections de densité électronique, obtenues en affectant les facteurs de structure observés des signes des facteurs calculés à partir des contributions de Cs, Tl^{III} et S.

Un affinement par la méthode des moindres carrés (programme de Busing, Martin & Levy, 1962) a donné un indice

$$R = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|} = 0,065$$

en tenant compte de la dispersion anormale et de l'agitation thermique anisotrope des atomes lourds ainsi que de l'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène et de soufre.

Les facteurs de diffusion employés sont ceux publiés par Cromer & Waber (1965), pour l'atome d'oxygène, nous avons pris la moyenne des valeurs données par l'oxygène neutre et pour O⁻ par Freeman (1959).

Tableau 2. Paramètres structuraux de CsTl^{III}(SO₄)₂·2H₂O et leur écart type évalué par le programme d'affinement

	x (× 10 ⁴)	y (× 10 ⁴)	z (× 10 ⁴)	B (Å ²)
Tl ^{III}	0	8058 (1)	2500	
Cs	0	3874 (2)	2500	
S	2452 (8)	1441 (4)	1906 (16)	1.41 (12)
O ₁	3175 (23)	951 (16)	710 (45)	2.58 (38)
O ₂	1162 (22)	1995 (16)	777 (43)	2.48 (38)
O ₃	1876 (26)	797 (16)	3061 (48)	2.70 (48)
O ₄	3464 (20)	2076 (13)	3279 (39)	1.83 (37)
O(H ₂ O)	3808 (27)	4171 (16)	3617 (50)	3.42 (50)

Facteurs d'agitation thermique anisotrope

	β ₁₁ × 10 ⁴	β ₂₂ × 10 ⁴	β ₃₃ × 10 ⁴	β ₁₃ × 10 ⁴
Tl ^{III}	46 (1)	13 (0)	135 (7)	52 (2)
Cs	82 (4)	41 (1)	169 (16)	91 (5)

Le Tableau 2 donne les valeurs des coordonnées des atomes, l'écart-type σ et les facteurs d'agitation ther-

mique obtenus à la fin de l'affinement. Les coefficients β_{ij} des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont ceux de l'expression :

$$\exp [- (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] .$$

La symétrie du site 4(c) impose pour les atomes lourds des coefficients β₁₂ et β₂₃ nuls. Dans le Tableau 3 sont

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
0	0	0	2001	2001	0	0	0	2001	2001	0	0	0	2001	2001	0	0	0	2001	2001
0	0	1	1111	1111	0	0	1	1111	1111	0	0	1	1111	1111	0	0	1	1111	1111
0	0	2	2222	2222	0	0	2	2222	2222	0	0	2	2222	2222	0	0	2	2222	2222
0	0	3	3333	3333	0	0	3	3333	3333	0	0	3	3333	3333	0	0	3	3333	3333
0	0	4	4444	4444	0	0	4	4444	4444	0	0	4	4444	4444	0	0	4	4444	4444
0	0	5	5555	5555	0	0	5	5555	5555	0	0	5	5555	5555	0	0	5	5555	5555
0	0	6	6666	6666	0	0	6	6666	6666	0	0	6	6666	6666	0	0	6	6666	6666
0	0	7	7777	7777	0	0	7	7777	7777	0	0	7	7777	7777	0	0	7	7777	7777
0	0	8	8888	8888	0	0	8	8888	8888	0	0	8	8888	8888	0	0	8	8888	8888
0	0	9	9999	9999	0	0	9	9999	9999	0	0	9	9999	9999	0	0	9	9999	9999
0	1	0	1100	1100	0	1	0	1100	1100	0	1	0	1100	1100	0	1	0	1100	1100
0	1	1	1110	1110	0	1	1	1110	1110	0	1	1	1110	1110	0	1	1	1110	1110
0	1	2	1120	1120	0	1	2	1120	1120	0	1	2	1120	1120	0	1	2	1120	1120
0	1	3	1130	1130	0	1	3	1130	1130	0	1	3	1130	1130	0	1	3	1130	1130
0	1	4	1140	1140	0	1	4	1140	1140	0	1	4	1140	1140	0	1	4	1140	1140
0	1	5	1150	1150	0	1	5	1150	1150	0	1	5	1150	1150	0	1	5	1150	1150
0	1	6	1160	1160	0	1	6	1160	1160	0	1	6	1160	1160	0	1	6	1160	1160
0	1	7	1170	1170	0	1	7	1170	1170	0	1	7	1170	1170	0	1	7	1170	1170
0	1	8	1180	1180	0	1	8	1180	1180	0	1	8	1180	1180	0	1	8	1180	1180
0	1	9	1190	1190	0	1	9	1190	1190	0	1	9	1190	1190	0	1	9	1190	1190
0	2	0	2200	2200	0	2	0	2200	2200	0	2	0	2200	2200	0	2	0	2200	2200
0	2	1	2210	2210	0	2	1	2210	2210	0	2	1	2210	2210	0	2	1	2210	2210
0	2	2	2220	2220	0	2	2	2220	2220	0	2	2	2220	2220	0	2	2	2220	2220
0	2	3	2230	2230	0	2	3	2230	2230	0	2	3	2230	2230	0	2	3	2230	2230
0	2	4	2240	2240	0	2	4	2240	2240	0	2	4	2240	2240	0	2	4	2240	2240
0	2	5	2250	2250	0	2	5	2250	2250	0	2	5	2250	2250	0	2	5	2250	2250
0	2	6	2260	2260	0	2	6	2260	2260	0	2	6	2260	2260	0	2	6	2260	2260
0	2	7	2270	2270	0	2	7	2270	2270	0	2	7	2270	2270	0	2	7	2270	2270
0	2	8	2280	2280	0	2	8	2280	2280	0	2	8	2280	2280	0	2	8	2280	2280
0	2	9	2290	2290	0	2	9	2290	2290	0	2	9	2290	2290	0	2	9	2290	2290
0	3	0	3300	3300	0	3	0	3300	3300	0	3	0	3300	3300	0	3	0	3300	3300
0	3	1	3310	3310	0	3	1	3310	3310	0	3	1	3310	3310	0	3	1	3310	3310
0	3	2	3320	3320	0	3	2	3320	3320	0	3	2	3320	3320	0	3	2	3320	3320
0	3	3	3330	3330	0	3	3	3330	3330	0	3	3	3330	3330	0	3	3	3330	3330
0	3	4	3340	3340	0	3	4	3340	3340	0	3	4	3340	3340	0	3	4	3340	3340
0	3	5	3350	3350	0	3	5	3350	3350	0	3	5	3350	3350	0	3	5	3350	3350
0	3	6	3360	3360	0	3	6	3360	3360	0	3	6	3360	3360	0	3	6	3360	3360
0	3	7	3370	3370	0	3	7	3370	3370	0	3	7	3370	3370	0	3	7	3370	3370
0	3	8	3380	3380	0	3	8	3380	3380	0	3	8	3380	3380	0	3	8	3380	3380
0	3	9	3390	3390	0	3	9	3390	3390	0	3	9	3390	3390	0	3	9	3390	3390
0	4	0	4400	4400	0	4	0	4400	4400	0	4	0	4400	4400	0	4	0	4400	4400
0	4	1	4410	4410	0	4	1	4410	4410	0	4	1	4410	4410	0	4	1	4410	4410
0	4	2	4420	4420	0	4	2	4420	4420	0	4	2	4420	4420	0	4	2	4420	4420
0	4	3	4430	4430	0	4	3	4430	4430	0	4	3	4430	4430	0	4	3	4430	4430
0	4	4	4440	4440	0	4	4	4440	4440	0	4	4	4440	4440	0	4	4	4440	4440
0	4	5	4450	4450	0	4	5	4450	4450	0	4	5	4450	4450	0	4	5	4450	4450
0	4	6	4460	4460	0	4	6	4460	4460	0	4	6	4460	4460	0	4	6	4460	4460
0	4	7	4470	4470	0	4	7	4470	4470	0	4	7	4470	4470	0	4	7	4470	4470
0	4	8	4480	4480	0	4	8	4480	4480	0	4	8	4480	4480	0	4	8	4480	4480
0	4	9	4490	4490	0	4	9	4490	4490	0	4	9	4490	4490	0	4	9	4490	4490
0	5	0	5500	5500	0	5	0	5500	5500	0	5	0	5500	5500	0	5	0	5500	5500
0	5	1	5510	5510	0	5	1	5510	5510	0	5	1	5510	5510	0	5	1	5510	5510
0	5	2	5520	5520	0	5	2	5520	5520	0	5	2	5520	5520	0	5	2	5520	5520
0	5	3	5530	5530	0	5	3	5530	5530	0	5	3	5530	5530	0	5	3	5530	5530
0	5	4	5540	5540	0	5	4	5540	5540	0	5	4	5540	5540	0	5	4	5540	5540
0	5	5	5550	5550	0	5	5	5550	5550	0	5	5	5550	5550	0	5	5	5550	5550
0	5	6	5560	5560	0	5	6	5560	5560	0	5	6	5560	5560	0	5	6	5560	5560
0	5	7	5570	5570	0	5	7	5570	5570	0	5	7	5570	5570	0	5	7	5570	5570
0	5	8	5580	5580	0	5	8	5580	5580	0	5	8	5580	5580	0	5	8	5580	5580
0	5	9	5590	5590	0	5	9	5590	5590	0	5	9	5590	5590	0	5	9	5590	5590
0	6	0	6600	6600	0	6	0	6600	6600	0	6	0	6600	6600	0	6	0	6600	6600
0	6	1	6610	6610	0	6	1	6610	6610	0	6	1	6610	6610	0	6	1	6610	6610
0	6	2	6620	6620	0	6	2	6620	6620	0	6	2	6620	6620	0	6	2	6620	6620
0	6	3	6630	6630	0	6	3	6630	6630	0	6	3	6630	6630	0	6	3	6630	6630
0	6	4	6640	6640	0	6	4	6640	6640	0	6	4	6640	6640	0	6	4	6640	6640
0	6	5	6650	6650	0	6	5	6650	6650	0	6	5	6650	6650	0	6	5	6650	6650
0	6	6	6660	6660	0	6	6	6660	6660	0	6	6	6660	6660	0	6	6	6660	6660
0	6	7	6670	6670	0	6	7	6670	6670	0	6	7	6670	667					

consignées les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

Description et discussion de la structure

Le Tableau 4 donne les distances interatomiques évaluées à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1964). Un atome y est repéré par sa nature, et en indice par un chiffre romain correspondant à la carte de symétrie (Tableau 5). Les Figs. 1 et 2 représentent les vues dans l'espace de la structure suivant **b** et suivant **c**

(illustrations réalisées grâce au programme *ORTEP* de Johnson, 1965).

Le thallium trivalent est entouré de 4 atomes d'oxygène et de 2 molécules d'eau (à des distances variant de 2,21 à 2,28 Å) formant un octaèdre déformé.

Les polyèdres de coordination sont liés entre eux par l'intermédiaire des groupements sulfate, pour former des chaînes infinies d'octaèdres $[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Graeber, Morosin & Rosenzweig (1965) dans la structure de la krausite $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont mis en évidence des chaînes de composition $n[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$,

Tableau 4. Distances interatomiques en Å et angles de liaisons

Distances		Angles	
Tétraèdre SO_4^{2-}			
S(I)-O(1,I)	1,44 (0,04) Å	O(1,I)-S(I)-O(2,I)	113 (2)°
S(I)-O(2,I)	1,49 (0,04)	O(1,I)-S(I)-O(3,I)	108 (2)
S(I)-O(3,I)	1,43 (0,04)	O(1,I)-S(I)-O(4,I)	113 (2)
S(I)-O(4,I)	1,45 (0,04)	O(2,I)-S(I)-O(3,I)	107 (2)
Moyenne 1,45		O(2,I)-S(I)-O(4,I)	106 (2)
		O(3,I)-S(I)-O(4,I)	109 (2)
		Moyenne 109°	
Coordination du thallium			
(× 2) Tl(VI)-O(4,I)	2,21 (0,03) Å	(× 2) O(4,I)-Tl(VI)-O(H ₂ O,I)	88 (1)°
(× 2) Tl(VI)-O(2,VIII)	2,28 (0,05)	O(H ₂ O,I)-Tl(VI)-O(H ₂ O,III)	87 (2)
(× 2) Tl(VI)-O(H ₂ O,I)	2,28 (0,04)	O(4,III)-Tl(VI)-O(4,I)	99 (2)
Moyenne 2,24		(× 2) O(4,I)-Tl(VI)-O(H ₂ O,III)	169 (2)
		O(2,VIII)-Tl(VI)-O'(2,VI)	176 (2)
		(× 2) O(2,VIII)-Tl(VI)-O(4,I)	83 (1)
		(× 2) O(2,VIII)-Tl(VI)-O(H ₂ O,I)	78 (2)
		(× 2) O(2,VIII)-Tl(VI)-O(H ₂ O,III)	105 (2)
		(× 2) O(2,VIII)-Tl(VI)-O(4,III)	94 (2)
Environnement du césium			
(× 2) Cs(V)-O(1,IV)	3,21 (0,04) Å		
(× 2) Cs(V)-O(2,VII)	3,31 (0,04)		
(× 2) Cs(V)-O(4,II)	3,28 (0,04)		
(× 2) Cs(V)-O(H ₂ O,V)	3,44 (0,04)		
(× 2) Cs(V)-O'(1,I)	3,54 (0,04)		
Moyenne 3,36			

Nota: L'atome dont le symbole est affecté d'un prime se trouve dans une maille voisine de la maille origine. Pour la commodité du calcul des distances, nous avons pris comme coordonnées du Tl(I) $x=0,0000$, $y=0,1942$, $z=0,7500$.

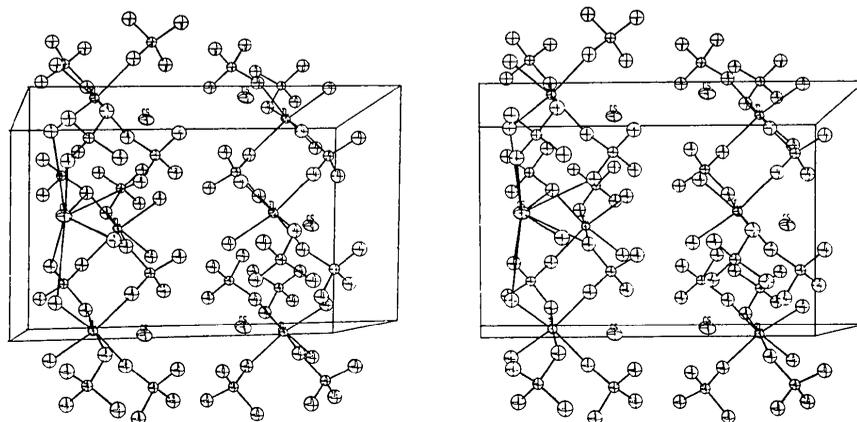


Fig. 2. Maille cristalline de $\text{CsTl}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vue suivant **c**. La structure entière a été représentée.

de même récemment Hardy & Gravereau (1970) dans le cas de $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ signalent des chaînes de formule $n[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Dans les deux travaux cités, les successions d'octaèdres sont parallèles à l'axe binaire. Sur la Fig. 1 nous avons représenté les arrangements autour du thallium trivalent; ils peuvent être considérés comme parallèles à une direction moyenne [101] (les ions Tl^{3+} se disposant en dents de scie autour de cette direction moyenne).

Tableau 5. Cartes de symétrie utilisées

I	x	y	z
II	$1-x$	$1-y$	$1-z$
III	$1-x$	y	$\frac{1}{2}-z$
IV	x	$1-y$	$\frac{1}{2}+z$
V	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}+y$	z
VI	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$1-z$
VII	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$
VIII	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$

La Fig. 2 qui nous donne un autre aperçu de la structure fait mieux ressortir l'empilement en couches parallèles au plan (010). Le césium joue le rôle de lien entre chaînes de différentes couches, il est entouré de 10 atomes d'oxygène à des distances variant de 3,21 à 3,54 Å et appartenant à trois chaînes différentes. Sur le même schéma nous avons relié un des ions césium aux atomes d'oxygène qui l'entourent dans une même couche (distances Cs-O 3,21 à 3,44 Å).

Chaque groupement sulfate a deux atomes d'oxygène qui appartiennent à deux octaèdres consécutifs, tandis que les deux autres participent à l'entourage de l'ion alcalin. L'angle O-S-O variant de 106 à 113° indique que le tétraèdre est déformé, les différentes distances S-O (1,43 à 1,49 Å) accentuent d'ailleurs cette distorsion.

Nous avons ensuite cherché les atomes d'oxygène pouvant se trouver dans une sphère de rayon 3,15 Å autour de l'oxygène de la molécule d'eau. Cette distance pouvant être considérée comme maximale pour l'établissement des liaisons par pont hydrogène.

Plusieurs possibilités sont à envisager, à des distances variant de 2,64 à 3,12 Å, celles-ci étant connues, nous avons alors calculé les divers angles O-O(H₂O)-O. Divers travaux sur les structures des sulfates hydratés, ont montré que ces angles pouvaient prendre des valeurs allant de 91,8 à 146,8° (structure de $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par Baur, 1964). La diffraction des rayons X ne nous permet évidemment pas de préciser la position des protons, mais nous pouvons émettre plusieurs hypothèses, voici celles qui nous ont parues les plus vraisemblables.

Distance O(H₂O)-O

O(H ₂ O, VI)-O(3, I)	= 2,64 (0,07) Å
O(H ₂ O, VI)-O'(3, IV)	= 2,66 (0,05)
O(H ₂ O, VI)-O'(2, III)	= 2,84 (0,06)

Angles O-O (H₂O)-O

[O(3, I)	-O(H ₂ O, VI)-O'(3, IV)	= 107 (2)°
	O(3, I)	-O(H ₂ O, VI)-O'(2, III)	= 83 (2)
	O'(3, IV)	-O(H ₂ O, VI)-O'(2, III)	= 146 (2)

Les distances de 2,64 et 2,66 Å ainsi que l'angle de 107° nous paraissent les plus plausibles; ils ont l'avantage de permettre l'établissement de deux liaisons par pont hydrogène pratiquement linéaires. De plus, elles lient des atomes d'oxygène qui n'appartiennent pas au même polyèdre de coordination du thallium, mais au contraire à des chaînes différentes faisant partie de couches voisines.

Une confirmation de cette hypothèse sera amenée par des études de diffraction des neutrons, ou de résonance magnétique nucléaire du proton.

Nous allons maintenant étendre cette étude cristallographique à d'autres dihydrates obtenus par déshydratation des aluns. Dans une prochaine publication, nous établirons la parenté structurale de ce sel avec $\text{CsIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CsIn}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ce dernier étant obtenu en monocristaux.

Deichman, Rodicheva & Kryšina (1966) a isolé lors de l'étude du ternaire $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ un hydrate de composition $\text{NaIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, il serait intéressant de préciser le groupe spatial de ce composé et de vérifier les analogies structurales entre $\text{NaIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CsTl}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

References

- BAUR, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 863.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1967). *Acta Cryst.* **10**, 180.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Crystallographic Least Squares Program*, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *A Fortran Crystallographic Function and Error program*, Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 DEICHMAN, E. N., RODICHEVA, G. V. & KRYSINA, L. S. (1966). *Russ. J. Inorg. Chem.* **11**, 1199.
 DUPUY, A. (1969). Thèse 3ème Cycle, Paris.
 FREEMAN, A. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 261.
 GRAEBER, E. J., MOROSIN, B. & ROSENZWEIG, A. (1965). *Amer. Min.* **50**, 1929.
 GRAEBER, E. J. (1969). 8th International Congress of Crystallography, Stony Brook, New York.
 HARDY, A. & GRAVEREAU, P. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 1304.
 JOHNSON, C. K. (1965). *A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 LOCKE, J. (1902). *Amer. Chem. J.* **27**, 280.
 LIPSON, H. (1935). *Proc. Roy. Soc. A* **151**, 347.
 ROBINSON, P. D. & FANG, J. H. (1969). *Amer. Min.* **54**, 19.