

Structure Cristalline de Sulfates Doubles Hydratés de Wyrouboff

PAR JACQUES BORÈNE ET JEAN PIERRE SOLERY

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Tour 16,
9 quai Saint Bernard, Paris 5e, France

(Reçu le 23 septembre 1970, revu le 2 février 1971)

The crystals of $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are triclinic, with for the cadmium salt: $a = 5.40$, $b = 6.92$, $c = 6.98$ Å, $\alpha = 100^\circ 15'$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 114^\circ 29'$, and for the manganese salt: $a = 6.09$, $b = 7.74$, $c = 10.87$ Å, $\alpha = 109^\circ 01'$, $\beta = 98^\circ 27'$, $\gamma = 112^\circ 12'$. The double sulphates with $1.5\text{H}_2\text{O}$ are monoclinic, with for the cadmium salt: $a = 19.662$, $b = 9.755$, $c = 9.693$ Å, $\beta = 104^\circ 22'$, and for the manganese salt: $a = 19.50$, $b = 9.72$, $c = 9.63$ Å, $\beta = 104^\circ 30'$; the space group is $P2_1/n$. The crystal structure of the monoclinic salt of cadmium has been solved using three-dimensional X-ray diffraction data obtained with a Nonius automatic diffractometer. The structure has been determined using the Kutschabsky method and three-dimensional Fourier synthesis and refined by the least-squares method, giving an R index equal to 0.04. For the isomorphous manganese salt, a least-squares refinement on X-ray diffraction data obtained by measuring Weissenberg patterns, gave an R index equal to 0.09.

Introduction

Wyrouboff (1891) a mis en évidence l'existence de sulfates doubles du type $\text{MK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, où M représente un cation bivalent (Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) et m le degré d'hydratation pouvant prendre les valeurs 4, ou bien 2 ou encore 1,5. La structure de la léonite $\text{MnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui est monoclinique, groupe $C2/m$, a été décrite par Schneider (1961).

Le sulfate double $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possède d'intéressantes propriétés mécaniques, qui se manifestent par un maillage et un démaillage mécanique très facile. On peut suivre, en lumière polarisée, la propagation de bandes d'une grande finesse, correspondant aux émergences des plans de macle; inversement, on peut démailler le cristal par compression parallèle aux plans de macle.

L'objet de cet article sera de présenter les mailles cristallines des sulfates doubles dihydratés de cadmium et de manganèse, et les structures des sulfates doubles $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Préparation et données cristallines

Les différents sulfates doubles cristallisent dans une enceinte thermostatée par évaporation lente, sous la pression atmosphérique normale, à partir de la solution aqueuse des sulfates simples en proportions équimoléculaires, dans des domaines de températures donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Températures de cristallisation des sulfates doubles*

Sulfates	Température de cristallisation
$\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16–40°C
$\text{MnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45–52
$\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	> 25
$\text{MnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	> 50

Les deux sulfates doubles dihydratés possèdent la symétrie triclinique, tandis que ceux à 1,5 molécules d'eau sont monocliniques.

Des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, et, pour le sel de cadmium à 1,5 molécules d'eau, des mesures à l'aide d'un diffractomètre automatique à compteur Nonius utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène, nous ont fourni les paramètres cristallins. Pour les sels monocliniques, l'absence systématique des réflexions: $h+l=2n+1$ pour $h0l$ et $k=2n+1$ pour $0k0$, a conduit au groupe de recouvrement $P2_1/n$.

Les paramètres cristallins, les densités et le nombre de groupes formulaires par maille sont donnés dans le Tableau 2. L'ambiguïté sur le groupe spatial des sels tricliniques n'a pas pu être levée par le test de piézo-électricité, qui est négatif pour le sel de manganèse. Pour le sel de cadmium, qui se macle mécaniquement, ce test n'a pas de sens.

La similitude des formules chimiques, des paramètres cristallographiques, les faciès semblables, l'identité du groupe de symétrie, montrent l'existence d'un isomorphisme entre les sels monocliniques de cadmium et de manganèse, qui sera confirmé par la similitude des projections de Patterson.

Détermination de la structure des sels monocliniques

Les 1890 intensités des réflexions recueillis à l'aide d'un diffractomètre utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. L'étude des projections de Patterson sur le plan $x0y$, puis des projections généralisées de Patterson $h1l$ et $h2l$, nous ont fourni la position des atomes de cadmium en projection.

L'utilisation de la méthode de l'atome lourd remplaçable dans une série isomorphe, sur la strate équa-

Tableau 2. Paramètres cristallins des sulfates doubles

	CdK ₂ (SO ₄) ₂ · 2H ₂ O	MnK ₂ (SO ₄) ₂ · 2H ₂ O	CdK ₂ (SO ₄) ₂ · 1,5H ₂ O	MnK ₂ (SO ₄) ₂ · 1,5H ₂ O
<i>a</i>	5,40 ± 0,02 Å	6,09 ± 0,02 Å	19,662 ± 0,003 Å	19,50 ± 0,01 Å
<i>b</i>	6,92 ± 0,02	7,74 ± 0,02	9,755 ± 0,005	9,72 ± 0,02
<i>c</i>	6,98 ± 0,02	10,87 ± 0,02	9,693 ± 0,005	9,63 ± 0,02
α	100° 15' ± 10'	109° 01' ± 10'	90°	90°
β	90° ± 10'	98° 27' ± 10'	104° 22' ± 5'	104° 30' ± 10'
γ	114° 29' ± 10'	112° 12' ± 10'	90°	90°
<i>d</i>	2,92	2,63	3,05	2,82
<i>Z</i>	1	2	8	8
Groupe d'espace	<i>P</i> 1 ou <i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 1 ou <i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ /n	<i>P</i> ₂ /n

toriale *h0l* du sel de cadmium et du sel isomorphe de manganèse, ainsi que des séries différence de Fourier, nous ont donné les coordonnées *x* et *z* des atomes de potassium, de soufre et de dix oxygènes.

Le nombre important d'atomes indépendants (29) et la petitesse relative des paramètres directs *b* et *c*, rendent l'interprétation des projections de Patterson sur *0kl* et *hk0* très difficile.

Nous avons donc cherché d'autres méthodes pour déterminer les coordonnées *y* de tous les atomes, *y* compris celles des atomes de cadmium. La première méthode que nous avons utilisée est celle de Kutschabsky (1965). L'expression du facteur de structure, dans le cas d'un groupe de symétrie centré, si l'on connaît les coordonnées *x_j* et *z_j* de tous les atomes pour une strate *h1l*, peut s'écrire sous la forme:

$$F(H) = \sum a_j \cos 2\pi y_j + b_j \sin 2\pi y_j$$

où les *a_j* et *b_j* sont calculables à partir des facteurs de diffusion atomique, des coordonnées connues et du groupe d'espace. On est en présence d'un système d'équations linéaires dont on ne connaît pas le signe du premier membre. Pour le résoudre, il suffit de choisir d'une part deux facteurs de structure non nuls, l'un avec *h+l=2n*, l'autre avec *h+l=2n+1*, auxquels on attribue un signe arbitraire définissant ainsi l'origine et le sens de l'axe des *y*; et, d'autre part, les autres facteurs de structure nuls non systématiquement. Ce calcul a été programmé en FORTRAN IV sur ordinateur CDC 6600 et IBM 360, on obtient séparément les valeurs de $\sin 2\pi y_j$ et $\cos 2\pi y_j$; la relation, $\sin^2 2\pi y_j + \cos^2 2\pi y_j = 1$, permet de vérifier l'homogénéité des deux résultats.

Le programme nous a fourni la valeur des coordonnées *y* pour les atomes de cadmium, de potassium et de soufre. Le *R* cristallographique était égal à 0,30.

Puis des calculs de sections de densité électronique à trois dimensions, à l'aide du programme *MONITO* (Zelwer, Derango & Tsoucaris, 1965) nous ont donné la position de tous les atomes d'oxygène dans l'espace.

Un affinement avec programme de moindre carré *SAPHIR*, dérivé de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) portant sur les coordonnées *x*, *y*, *z* et les facteurs d'agitation thermique isotrope a abaissé la valeur du *R* cristallographique à 0,06.

L'affinement portant sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope donne *R*=0,043 (Tableau 3).

Pour le sel monoclinique de manganèse, les intensités des réflexions de Bragg recueillies sur une chambre de Weissenberg utilisant le rayonnement *K α* du cuivre, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La remise à l'échelle absolue des intensités a été faite en corrigeant de l'erreur systématique (Rimsky, 1959).

Un affinement par moindre carré, portant sur les valeurs des coordonnées *x*, *y*, *z* obtenues avec le sel de cadmium, les facteurs de température étant supposés isotropes, a abaissé le *R* cristallographique à 0,09 (Tableau 4).

Tableau 3. Coordonnées *x*, *y*, *z* et facteurs de températures *B* isotropes et β_{ij} anisotropes pour CdK₂(SO₄)₂ · 1,5H₂O

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Cd(1)	0,7308	0,0064	0,2839	1,29
Cd(2)	0,6030	0,4377	0,3798	1,35
K(1)	0,0547	0,7003	0,6554	2,0
K(2)	0,2664	0,5353	0,2134	1,6
K(3)	0,4220	0,2323	0,3812	2,1
K(4)	0,1266	0,4164	0,3826	1,8
S(1)	0,4442	0,6135	0,3061	1,2
S(2)	0,2865	0,2890	0,5457	1,0
S(3)	0,2249	0,7094	0,4996	0,9
S(4)	0,5559	0,1408	0,2042	1,1
O(1)	0,355	0,344	0,617	1,9
O(2)	0,651	0,431	0,172	1,4
O(3)	0,449	0,758	0,686	1,7
O(4)	0,267	0,327	0,396	0,8
O(5)	0,417	0,527	0,404	1,4
O(6)	0,474	0,739	0,376	1,9
O(7)	0,231	0,856	0,523	2,2
O(8)	0,500	0,537	0,255	1,2
O(9)	0,387	0,644	0,185	1,2
O(10)	0,294	0,648	0,503	2,4
O(11)	0,492	0,063	0,164	2,0
O(12)	0,114	0,459	0,082	1,9
O(13)	0,306	0,148	0,390	1,2
O(14)	0,291	0,138	0,555	1,2
O(15)	0,322	0,186	0,140	1,6
O(16)	0,070	0,293	0,579	1,5
O(17)	0,232	0,337	0,620	1,3
O(18)	0,422	0,394	0,018	2,3
O(19)	0,114	0,450	0,767	2,0

N.B. Les atomes O(2), O(12), O(18) sont les atomes d'oxygènes appartenant aux molécules d'eau.

Tableau 3 (suite)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cd(1)	0,00058	0,00318	0,00450	-0,00007	0,00037	-0,00006
Cd(2)	0,00081	0,00337	0,00381	-0,00016	0,00052	0,00011
K(1)	0,0012	0,0036	0,0069	-0,0001	0,0006	0,0003
K(2)	0,0009	0,0053	0,0042	-0,0000	0,0006	0,0010
K(3)	0,0008	0,0055	0,0066	-0,0004	0,0003	-0,0011
K(4)	0,0005	0,0043	0,0065	0,0003	0,0004	0,0009
S(1)	0,0004	0,0024	0,0039	0,0001	0,0003	0,0001
S(2)	0,0004	0,0026	0,0030	0,0001	0,0001	0,0001
S(3)	0,0005	0,0021	0,0027	0,0000	0,0000	0,0002
S(4)	0,0005	0,0024	0,0038	0,0000	0,0003	-0,0008
O(1)	0,0003	0,002	0,0087	-0,0013	0,0003	0,0003
O(2)	0,0005	0,001	0,0052	-0,0009	0,0010	-0,0014
O(3)	0,0014	0,002	0,0076	-0,0010	0,0014	-0,0016
O(4)	0,0008	0,000	0,0026	-0,0005	0,0000	0,0011
O(5)	0,0017	0,000	0,0045	-0,0001	0,0010	0,0020
O(6)	0,0010	0,002	0,0079	0,0000	0,0009	-0,0018
O(7)	0,0019	0,004	0,0064	-0,0005	0,0012	-0,0009
O(8)	0,0002	0,002	0,0046	0,0005	0,0005	0,0004
O(9)	0,0002	0,006	0,0034	0,0003	0,0000	0,0010
O(10)	0,0007	0,008	0,0096	0,0017	0,0011	0,004
O(11)	0,0005	0,002	0,0090	-0,0003	-0,0002	-0,0017
O(12)	0,0005	0,006	0,0062	-0,0012	0,0013	-0,0015
O(13)	0,0009	0,002	0,0054	-0,0002	0,0012	-0,0022
O(14)	0,0010	0,002	0,0038	0,0013	0,0005	0,0003
O(15)	0,0008	0,005	0,0039	0,0010	-0,0003	0,0003
O(16)	0,0011	0,003	0,0043	0,0005	0,0009	-0,0002
O(17)	0,0007	0,001	0,0045	-0,0002	0,0006	-0,0012
O(18)	0,0013	0,007	0,0072	0,0002	0,0000	-0,0036
O(19)	0,0004	0,001	0,0098	-0,0007	0,0002	-0,0021

Tableau 4. Coordonnées x, y, z et facteurs de températures B isotropes pour $\text{MnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	B
Mn(1)	0,7299	0,0082	0,2827	1,32
Mn(2)	0,6034	0,4397	0,3799	1,34
K(1)	0,0547	0,700	0,6562	2,2
K(2)	0,2663	0,538	0,2140	1,6
K(3)	0,4230	0,232	0,3803	2,1
K(4)	0,1271	0,412	0,3825	1,7
S(1)	0,4451	0,615	0,3070	1,1
S(2)	0,2863	0,287	0,5450	1,0
S(3)	0,2253	0,708	0,5014	0,9
S(4)	0,5568	0,146	0,2045	0,9
O(1)	0,354	0,348	0,616	2,4
O(2)	0,653	0,435	0,176	1,3
O(3)	0,447	0,748	0,686	2,4
O(4)	0,267	0,326	0,398	0,9
O(5)	0,417	0,526	0,408	1,9
O(6)	0,475	0,746	0,374	2,7
O(7)	0,232	0,854	0,524	1,9
O(8)	0,499	0,540	0,257	1,1
O(9)	0,388	0,647	0,188	1,0
O(10)	0,296	0,655	0,507	2,0
O(11)	0,492	0,058	0,167	2,4
O(12)	0,114	0,460	0,077	2,0
O(13)	0,304	0,150	0,888	1,3
O(14)	0,289	0,133	0,555	1,3
O(15)	0,322	0,186	0,139	1,8
O(16)	0,069	0,289	0,576	1,7
O(17)	0,233	0,334	0,620	1,3
O(18)	0,422	0,391	0,019	2,9
O(19)	0,116	0,448	0,765	1,8

Description de la structure

Tous les atomes de la maille se trouvent en positions générales. Les quatre atomes indépendants de soufre

sont entourés par des tétradères d'oxygène, les distances S-O étant comprises entre les valeurs 1,43 et 1,51 Å. Les deux atomes de cadmium indépendants sont entourés par des octaèdres d'oxygène, l'un de ces oxygènes, O(2), appartenant à une molécule d'eau commune aux deux octaèdres, les cinq autres oxygènes étant communs aux ions sulfates. La distance Cd-O est comprise entre 2,20 et 2,29 Å, elle est plus longue (2,4 Å) pour l'oxygène de la molécule d'eau.

Trois des atomes indépendants de potassium ont un entourage à neuf oxygènes ($2,7 < d < 3,28$), le quatrième ayant huit voisins à des distances variant de 2,7 à 3,22 Å.

Les distances S-O des atomes d'oxygène non liés aux atomes de cadmium, ne sont pas différentes de façon significative de celles des atomes d'oxygène liés au cadmium. Les couples d'octaèdres entourant les atomes de cadmium sont liés entre eux par des ions sulfates, l'ensemble formant des couches parallèles aux plans directs $\{101\}$, dans ces couches, viennent s'insérer deux atomes de potassium et une molécule d'eau.

Entre ces couches sont placés deux atomes de potassium [K(2), K(4)] assurant la liaison d'une couche à l'autre; l'ensemble formant un enchaînement tridimensionnel. Les trois atomes d'oxygène [O(2), O(12), O(18)] qui ne font partie d'aucun des ions sulfates, sont les atomes d'oxygène des molécules (Fig. 1). On constate que les distances des liaisons Mn-O sont plus courtes que les distances des liaisons Cd-O, ce qui explique le volume moins important de la maille du sulfate double de manganèse par rapport au sulfate double de

cadmium. L'entourage des atomes de potassium et de soufre est le même dans les deux sulfates (Tableaux 5 et 6).

Parmi les distances des atomes d'oxygène des molécules d'eau, aux autres atomes d'oxygène qui ne font pas partie d'un même polyèdre de coordination autour

Tableau 5. Distances des liaisons Cd-O, K-O, S-O et angles des liaisons O-Cd-O, O-S-O pour $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

	<i>d</i> (Å)	σ		<i>d</i> (Å)	σ
S(1)—O(5)	1,47	0,03	S(2)—O(1)	1,45	0,03
S(1)—O(6)	1,45	0,03	S(2)—O(4)	1,44	0,03
S(1)—O(8)	1,51	0,03	S(2)—O(14)	1,48	0,03
S(1)—O(9)	1,43	0,03	S(2)—O(17)	1,51	0,03
S(3)—O(7)	1,44	0,03	S(4)—O(3)	1,47	0,03
S(3)—O(10)	1,48	0,03	S(4)—O(11)	1,44	0,03
S(3)—O(15)	1,48	0,03	S(4)—O(16)	1,46	0,03
S(3)—O(13)	1,45	0,03	S(4)—O(19)	1,46	0,03
Cd(1)—O(2)	2,37	0,02	Cd(2)—O(1)	2,28	0,02
Cd(1)—O(7)	2,27	0,02	Cd(2)—O(2)	2,42	0,02
Cd(1)—O(13)	2,24	0,02	Cd(2)—O(3)	2,18	0,02
Cd(1)—O(14)	2,22	0,02	Cd(2)—O(5)	2,24	0,02
Cd(1)—O(17)	2,20	0,02	Cd(2)—O(8)	2,29	0,02
Cd(1)—O(19)	2,30	0,02	Cd(2)—O(10)	2,22	0,02
K(1)—O(1)	2,82	0,03	K(2)—O(4)	2,69	0,03
K(1)—O(6)	3,02	0,03	K(2)—O'(4)	2,99	0,03
K(1)—O(8)	3,02	0,03	K(2)—O(5)	3,06	0,03
K(1)—O(11)	3,28	0,03	K(2)—O(7)	2,89	0,03
K(1)—O'(11)	2,86	0,03	K(2)—O(9)	2,68	0,03
K(1)—O(13)	2,92	0,03	K(2)—O(10)	2,92	0,03
K(1)—O(16)	2,89	0,03	K(2)—O(12)	3,03	0,03
K(1)—O(18)	2,64	0,03	K(2)—O(14)	2,74	0,03
K(1)—O(19)	2,80	0,03	K(2)—O(15)	2,91	0,03
K(3)—O(1)	3,11	0,03	K(4)—O(4)	2,87	0,03
K(3)—O(3)	2,77	0,03	K(4)—O(6)	3,27	0,03
K(3)—O(4)	3,22	0,03	K(4)—O(9)	2,73	0,03
K(3)—O(5)	2,88	0,03	K(4)—O(11)	2,67	0,03
K(3)—O(6)	3,24	0,03	K(4)—O(12)	2,88	0,03
K(3)—O(11)	2,81	0,03	K(4)—O(13)	3,19	0,03
K(3)—O(12)	2,70	0,03	K(4)—O(15)	2,85	0,03
K(3)—O(15)	2,68	0,03	K(4)—O(16)	2,71	0,03
			K(4)—O(17)	2,79	0,03
		σ			σ
O(5)—S(1)—O(6)	10925	20	O(1)—S(2)—O(4)	11137	20
O(5)—S(1)—O(8)	11035	20	O(1)—S(2)—O(14)	10713	20
O(5)—S(1)—O(9)	10902	20	O(1)—S(2)—O(17)	10932	20
O(6)—S(1)—O(8)	10907	20	O(4)—S(2)—O(14)	10756	20
O(6)—S(1)—O(9)	11010	20	O(4)—S(2)—O(17)	11122	20
O(8)—S(1)—O(9)	10830	20	O(14)—S(2)—O(17)	10902	20
O(7)—S(3)—O(10)	11142	20	O(3)—S(4)—O(11)	10956	20
O(7)—S(3)—O(13)	10135	20	O(3)—S(4)—O(16)	11129	20
O(7)—S(3)—O(15)	10717	20	O(3)—S(4)—O(19)	10710	20
O(10)—S(3)—O(13)	10920	20	O(11)—S(4)—O(16)	11014	20
O(10)—S(3)—O(15)	10843	20	O(11)—S(4)—O(19)	10919	20
O(13)—S(3)—O(15)	11804	20	O(16)—S(4)—O(19)	10836	20
O(2)—Cd(1)—O(7)	8532	20	O(1)—Cd(2)—O(2)	7919	20
O(2)—Cd(1)—O(13)	9232	20	O(1)—Cd(2)—O(3)	16358	20
O(2)—Cd(1)—O(14)	9156	20	O(1)—Cd(2)—O(5)	9018	20
O(2)—Cd(1)—O(17)	9843	20	O(1)—Cd(2)—O(8)	8317	20
O(2)—Cd(1)—O(19)	17017	20	O(1)—Cd(2)—O(10)	9321	20
O(7)—Cd(1)—O(13)	17341	20	O(2)—Cd(2)—O(3)	8921	20
O(7)—Cd(1)—O(14)	8251	20	O(2)—Cd(2)—O(5)	16629	20
O(7)—Cd(1)—O(17)	9708	20	O(2)—Cd(2)—O(8)	9240	20
O(7)—Cd(1)—O(19)	9408	20	O(2)—Cd(2)—O(10)	8534	20
O(13)—Cd(1)—O(14)	9113	20	O(3)—Cd(2)—O(5)	10227	20
O(13)—Cd(1)—O(17)	8906	20	O(3)—Cd(2)—O(8)	8600	20
O(13)—Cd(1)—O(19)	8645	20	O(3)—Cd(2)—O(10)	9703	20
O(14)—Cd(1)—O(17)	17000	20	O(5)—Cd(2)—O(8)	9441	20
O(14)—Cd(1)—O(19)	7825	20	O(5)—Cd(2)—O(10)	8628	20
O(17)—Cd(1)—O(19)	9057	20	O(8)—Cd(2)—O(10)	17627	20

des cadmium et des potassium, nous avons trouvé six distances H₂O—O comprises entre 2,7 et 3,04 Å, qui correspondent à des liaisons hydrogène. Il n'a pas été possible de mettre ces atomes d'hydrogène en évidence sur les densités électroniques différences. Les angles O—(H₂O)—O correspondant ont été calculés; on

Tableau 6. Distances des liaisons Mn—O, K—O, S—O et angles des liaisons O—Mn—O, O—S—O pour MnK₂(SO₄)₂·1,5H₂O

	<i>d</i> (Å)	σ		<i>d</i> (Å)	σ
Mn(1)—O(2)	2,32	0,03	Mn(2)—O(1)	2,22	0,03
Mn(1)—O(7)	2,26	0,03	Mn(2)—O(2)	2,39	0,03
Mn(1)—O(13)	2,23	0,03	Mn(2)—O(3)	2,10	0,03
Mn(1)—O(14)	2,18	0,03	Mn(2)—O(5)	2,20	0,03
Mn(1)—O(17)	2,20	0,03	Mn(2)—O(8)	2,29	0,03
Mn(1)—O(19)	2,22	0,03	Mn(2)—O(10)	2,20	0,03
S(1)—O(5)	1,50	0,03	S(2)—O(1)	1,46	0,03
S(1)—O(6)	1,48	0,03	S(2)—O(4)	1,43	0,03
S(1)—O(8)	1,46	0,03	S(2)—O(14)	1,49	0,03
S(1)—O(9)	1,42	0,03	S(2)—O(17)	1,47	0,03
S(3)—O(7)	1,44	0,03	S(4)—O(3)	1,49	0,03
S(3)—O(10)	1,45	0,03	S(4)—O(11)	1,50	0,03
S(3)—O(13)	1,45	0,03	S(4)—O(16)	1,43	0,03
S(3)—O(15)	1,45	0,03	S(4)—O(19)	1,48	0,03
K(1)—O(1)	2,84	0,03	K(2)—O(4)	3,02	0,03
K(1)—O(6)	2,95	0,03	K(2)—O'(4)	2,71	0,03
K(1)—O(8)	2,99	0,03	K(2)—O(5)	3,06	0,03
K(1)—O(11)	3,25	0,03	K(2)—O(7)	2,92	0,03
K(1)—O'(11)	2,82	0,03	K(2)—O(9)	2,66	0,03
K(1)—O(13)	2,92	0,03	K(2)—O(10)	2,96	0,03
K(1)—O(16)	2,85	0,03	K(2)—O(12)	3,03	0,03
K(1)—O(18)	2,65	0,03	K(2)—O(14)	2,71	0,03
K(1)—O(19)	2,81	0,03	K(2)—O(15)	2,87	0,03
K(3)—O(1)	3,12	0,03	K(4)—O(4)	2,82	0,03
K(3)—O(3)	2,76	0,03	K(4)—O(6)	3,20	0,03
K(3)—O(4)	3,22	0,03	K(4)—O(9)	2,66	0,03
K(3)—O(5)	2,87	0,03	K(4)—O(11)	2,67	0,03
K(3)—O(6)	2,69	0,03	K(4)—O(12)	2,93	0,03
K(3)—O(11)	3,19	0,03	K(4)—O(13)	3,25	0,03
K(3)—O(12)	2,79	0,03	K(4)—O(15)	2,87	0,03
K(3)—O(15)	2,68	0,03	K(4)—O(16)	2,65	0,03
			K(4)—O(17)	2,78	0,03
		σ			σ
O(2)—Mn(1)—O(7)	8600	20	O(1)—Mn(2)—O(2)	7847	20
O(2)—Mn(1)—O(13)	9056	20	O(1)—Mn(2)—O(3)	16341	20
O(2)—Mn(1)—O(14)	9120	20	O(1)—Mn(2)—O(5)	8954	20
O(2)—Mn(1)—O(17)	9723	20	O(1)—Mn(2)—O(8)	8326	20
O(2)—Mn(1)—O(19)	17116	20	O(1)—Mn(2)—O(10)	9535	20
O(7)—Mn(1)—O(13)	17234	20	O(2)—Mn(2)—O(3)	8938	20
O(7)—Mn(1)—O(14)	8217	20	O(2)—Mn(2)—O(5)	16507	20
O(7)—Mn(1)—O(17)	9619	20	O(2)—Mn(2)—O(8)	9400	20
O(7)—Mn(1)—O(19)	9157	20	O(2)—Mn(2)—O(10)	8432	20
O(13)—Mn(1)—O(14)	9102	20	O(3)—Mn(2)—O(5)	10320	20
O(13)—Mn(1)—O(17)	9047	20	O(3)—Mn(2)—O(8)	8558	20
O(13)—Mn(1)—O(19)	8804	20	O(3)—Mn(2)—O(10)	9442	20
O(14)—Mn(1)—O(17)	17104	20	O(5)—Mn(2)—O(8)	9409	20
O(14)—Mn(1)—O(19)	8002	20	O(5)—Mn(2)—O(10)	8709	20
O(17)—Mn(1)—O(19)	9119	20	O(8)—Mn(2)—O(10)	17823	20
O(5)—S(1)—O(6)	11228	20	O(1)—S(2)—O(4)	10952	20
O(5)—S(1)—O(8)	11002	20	O(1)—S(2)—O(14)	11101	20
O(5)—S(1)—O(9)	10809	20	O(1)—S(2)—O(17)	10822	20
O(6)—S(1)—O(8)	10838	20	O(4)—S(2)—O(14)	10855	20
O(6)—S(1)—O(9)	10750	20	O(4)—S(2)—O(17)	11101	20
O(8)—S(1)—O(9)	10941	20	O(14)—S(2)—O(17)	10740	20
O(7)—S(3)—O(10)	10744	20	O(3)—S(4)—O(11)	11151	20
O(7)—S(3)—O(13)	10736	20	O(3)—S(4)—O(16)	11409	20
O(7)—S(3)—O(15)	10728	20	O(3)—S(4)—O(19)	10849	20
O(10)—S(3)—O(13)	11236	20	O(11)—S(4)—O(16)	10853	20
O(10)—S(3)—O(15)	11039	20	O(11)—S(4)—O(19)	10543	20
O(13)—S(3)—O(15)	11034	20	O(16)—S(4)—O(19)	10700	20

trouve respectivement 97, 106 et 120° ($\pm 1^\circ$) (Tableau 7).

Tableau 7. Longueurs des liaisons hydrogène pour $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Atomes d'oxygène des molécules d'eau	Autres atomes d'oxygène	Distance
O(2)	O(16)	2,7 Å
	O(18)	2,65
O(12)	O(19)	3,04
	O(6)	2,85
O(18)	O(7)	2,96
	O(8)	2,78

Analyse de l'agitation thermique

Le calcul des déplacements atomiques moyens dus à l'agitation thermique supposé anisotrope (root-mean-square, Tableau 8) et le dessin de la projection de la structure calculée par le programme *ORTEP* de Johnson (1965) (Fig. 2) montrent que les atomes de soufre et de cadmium et, à un degré moindre, ceux de potassium, ont une agitation thermique presque isotrope. Au contraire, les atomes d'oxygène sont beaucoup plus agités dans la direction perpendiculaire au plan des liaisons O-Cd et O-S qu'ils assurent.

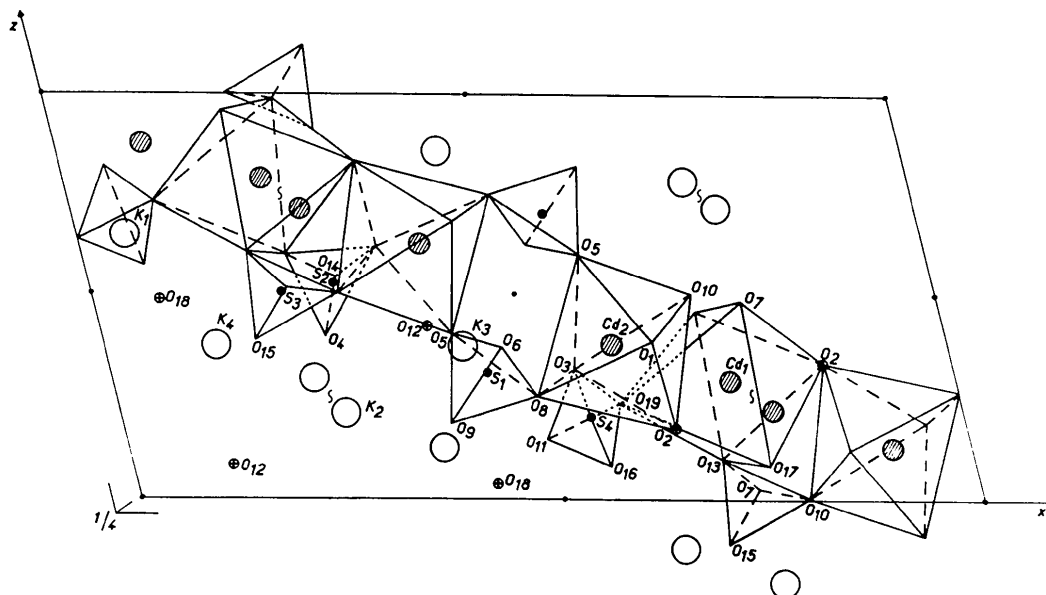


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ sur le plan xOz .

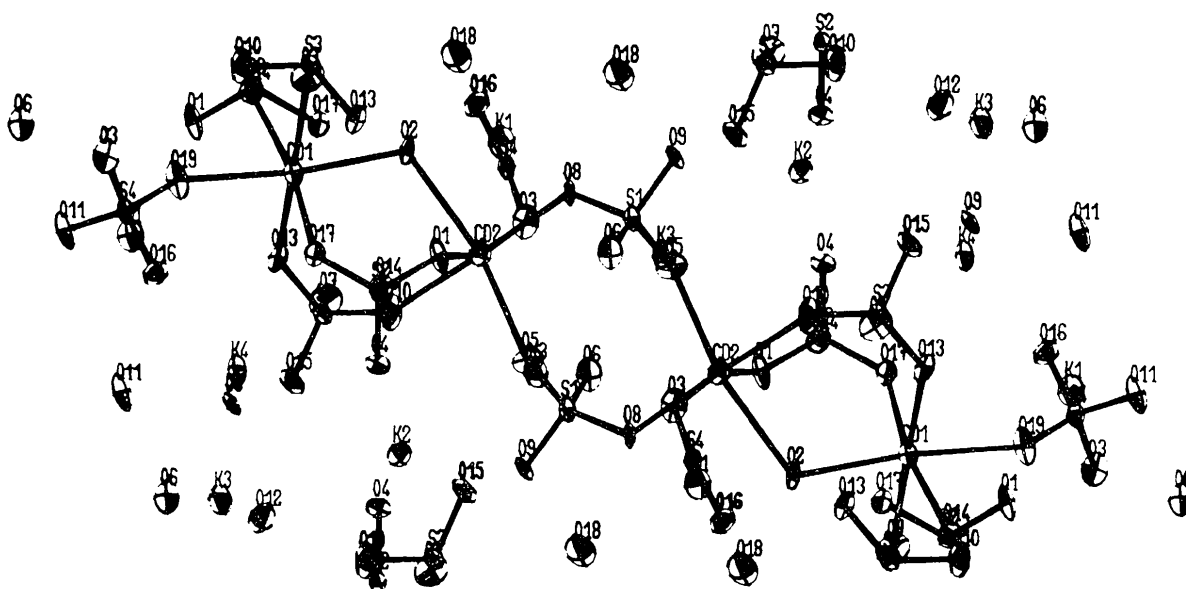


Fig. 2. Projection de la structure de $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ sur le plan xOz obtenue avec *ORTEP*.

Tableau 8. *Modules et orientations des ellipsoïdes thermiques, et module des r.m.s. dans la direction définie par les atomes (S-O, puis O-S), pour CdK₂(SO₄)₂·1,5H₂O*

Atome	<i>i</i>	R.m.s. anisotrope	R.m.s. isotrope	Angles des axes principaux avec			
				<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	
Cd(1)	1	0,103	0,128	13	94	82	O(10)
	2	0,142		82	93	172	
	3	0,124		100	5	92	
Cd(2)	1	0,116	0,131	33	112	59	O(11)
	2	0,132		114	134	67	
	3	0,130		111	52	41	
K(1)	1	0,097	0,159	18	93	104	O(12)
	2	0,176		107	66	153	
	3	0,141		95	25	67	
K(2)	1	0,130	0,142	68	98	22	O(13)
	2	0,177		154	90	69	
	3	0,149		102	8	83	
K(3)	1	0,119	0,163	31	81	70	O(14)
	2	0,184		119	58	40	
	3	0,160		98	34	124	
K(4)	1	0,124	0,150	50	145	67	O(15)
	2	0,169		140	113	76	
	3	0,136		94	63	27	
S(1)	1	0,087	0,123	21	96	110	O(16)
	2	0,133		110	84	159	
	3	0,110		96	8	86	
S(3)	1	0,093	0,107	46	89	102	O(17)
	2	0,124		109	85	162	
	3	0,101		49	150	102	
S(2)	1	0,088	0,107	19	89	102	O(18)
	2	0,119		106	70	156	
	3	0,114		100	20	70	
S(4)	1	0,099	0,118	56	115	141	O(19)
	2	0,140		144	100	116	
	3	0,100		100	27	117	
O(1)	1	0,101	0,155	40	96	50	
	2	0,200		126	98	41	
	3	0,149		105	10	80	
O(2)	1	0,101	0,133	51	92	40	
	2	0,166		136	51	59	
	3	0,102		73	39	113	
O(3)	1	0,073	0,147	70	84	23	
	2	0,198		147	46	78	
	3	0,151		65	45	109	
O(4)	1	0,090	0,101	74	111	24	
	2	0,150		119	136	98	
	3	0,104		34	127	113	
O(5)	1	0,100	0,133	81	113	23	
	2	0,176		70	156	113	
	3	0,151		22	82	90	
O(6)	1	0,093	0,155	104	70	23	
	2	0,195		165	83	102	
	3	0,137		93	21	108	
O(7)	1	0,135	0,167	81	74	21	
	2	0,194		124	23	101	
	3	0,164		36	74	108	
O(8)	1	0,045	0,123	19	100	107	
	2	0,145		109	70	155	
	3	0,123		89	22	74	
O(9)	1	0,059	0,123	35	71	99	
	2	0,176		125	26	104	
	3	0,138		90	73	17	

Tableau 8 (suite)

<i>i</i>		<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
1	0,079	33	87	118
2	0,250	122	39	123
3	0,162	80	50	46
1	0,078	52	77	46
2	0,215	135	87	46
3	0,120	111	13	101
1	0,125	33	105	57
2	0,208	76	153	116
3	0,150	60	69	135
1	0,056	77	121	31
2	0,175	159	69	71
3	0,116	75	39	66
1	0,055	53	95	142
2	0,169	84	172	90
3	0,132	38	97	52
1	0,087	46	67	65
2	0,186	72	145	56
3	0,148	50	115	136
1	0,109	50	123	49
2	0,158	91	146	120
3	0,142	40	84	125
1	0,073	91	70	21
2	0,150	173	69	93
3	0,108	63	30	110
1	0,129	46	81	51
2	0,233	156	84	67
3	0,158	68	135	48
1	0,026	54	83	140
2	0,218	142	79	128
3	0,116	100	13	77

Atome 1	Atome 2	R.m.s. (relative à l'atome 1)
S(1)	O(5)	0,120
S(1)	O(6)	0,115
S(1)	O(8)	0,099
S(1)	O(9)	0,112
S(2)	O(1)	0,099
S(2)	O(4)	0,115
S(2)	O(14)	0,113
S(2)	O(17)	0,104
S(3)	O(7)	0,104
S(3)	O(10)	0,108
S(3)	O(15)	0,100
S(4)	O(3)	0,105
S(4)	O(11)	0,101
S(4)	O(16)	0,138
S(4)	O(19)	0,115
O(5)	S(1)	0,058
O(6)	S(1)	0,109
O(8)	S(1)	0,075
O(9)	S(1)	0,073
O(1)	S(2)	0,059
O(4)	S(2)	0,092
O(14)	S(2)	0,107
O(17)	S(2)	0,104
O(7)	S(3)	0,138
O(10)	S(3)	0,090
O(13)	S(3)	0,088
O(15)	S(3)	0,105
O(3)	S(4)	0,128
O(11)	S(4)	0,087
O(16)	S(4)	0,119
O(19)	S(4)	0,041

Conclusion

Le sulfate double $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possède une macle mécanique; par compression perpendiculairement au plan (001) du cristal, on suit en lumière polarisée la propagation de bandes fines, correspondant aux émergences des plans de macle. Ces cristaux se maclent par simple contact. Les deux sulfates doubles tricliniques dihydratés stables à température ordinaire ne sont pas isomorphes. Cependant, en chauffant une lame de $\text{MnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vers 70°C , on voit le cristal se macler, avec formation de bandes semblables à celles que l'on rencontre toujours avec $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La transformation est très brutale; si le cristal n'est pas mince, il se divise parallèlement aux bandes en un nombre de lamelles. Cette nouvelle phase est stable jusqu'à 120°C , et possède la macle observée pour le sulfate de cadmium dihydraté, il existe donc un isomorphisme entre ces deux corps.

Nous avons essayé de rattacher les deux structures déterminées à celle du sulfate triclinique de cadmium, mais aucun rapport simple n'a pu être mis en évidence, les mailles n'ayant pas des dimensions comparables. Dans le cas de $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, il n'y a qu'un atome de cadmium par maille, il se trouve donc soit sur l'une des séries de centre de symétrie dans l'hypothèse d'une structure centrosymétrique, ou en un point quelconque

dans l'autre cas; dans les deux alternatives, les distances Cd-Cd sont totalement différentes de celles du sulfate double monoclinique.

Il semble probable que la liaison Cd(1)-O(2)-Cd(2) du sel monoclinique se coupe au niveau de la molécule d'eau O(2), pour permettre l'adjonction de la demi-molécule d'eau supplémentaire.

Les données actuelles n'étant pas suffisantes, l'interprétation structurale de la formation de la macle mécanique ne pourra être trouvée que par la résolution de la structure.

La liste des facteurs de structure peut être obtenue au Centre de Documentation du C.N.R.S., 15 quai Anatole France, Paris 7e, sous le numéro A.O. 489.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 410.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KUTSCHABSKY, L. & HOHNE, E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 747.
 RIMSKY, A. (1959). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **82**, 370.
 SCHNEIDER, V. M. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 784.
 WYROUBOFF. (1891). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **14**, 233.
 ZELWER, C., DERANGO, C. & TSOUCHARIS, G. (1965). *Colloque de l'Association française de Cristallographie*, p. 155.

Acta Cryst. (1972). B28, 2694

The Crystal Structure of (+)-D-Tris(ethylenediamine)cobalt(III) Nitrate*

BY DAVID WITIAK, JON C. CLARDY AND DON S. MARTIN JR

Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa 50010, U.S.A.

(Received 5 March 1971)

The crystal structure of D-[Co(en)₃](NO₃)₃ has been determined by three-dimensional single-crystal X-ray analysis. The compound crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$. The lattice constants are $a = 14.570 \pm 0.017$, $b = 12.607 \pm 0.016$, and $c = 8.756 \pm 0.003$ Å with four formula units in the unit cell. Atoms of Co, N, C, and O were refined anisotropically. The derived structure was refined by least-squares methods to an unweighted R index of 8.4%. The coordination about the central cobalt atom is essentially octahedral with an average Co-N distance of 1.964 ± 0.008 Å.

Introduction

The crystal structures and absolute configurations of (+)-D-2[Co(en)₃]Cl₃·3H₂O (Nakatsu, Saito & Kuroya, 1956), (+)-D-2[Co(en)₃]Cl₃·NaCl·6H₂O (Nakatsu, Shiro Saito & Kuroya, 1957), (+)-D-[Co(en)₃]Br₃·H₂O (Nakatsu, 1962) and (+)-D-[Co(en)₃]Cl₃·H₂O (Iwata, Nakatsu & Saito, 1969), where en = ethylenediamine, have been determined. The space group of the chloride and bro-

midé complexes is tetragonal, with space group $P4_12_12$ or $P4_32_12$. The present work was undertaken to aid in explaining the anomalous ΔH^* of this salt observed in the study of solid state racemization, performed in this laboratory.

Experimental

A sample of the compound was first prepared by Werner (1912) and yellow crystals were obtained by recrystallization from a water solution. Microscopic examination revealed that the crystals were either triangular prisms or needles with sharply defined faces.

* Work was performed in the Ames Laboratory of the U.S. Atomic Energy Commission. Contribution No. 2941.