

## Etude Structurale des Hydroxysulfates de Cadmium. I. Structure Cristalline de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$

PAR JEAN LABARRE, DANIEL LOUËR, MICHELE LOUËR ET DANIEL GRANDJEAN

*Université de Rennes, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière',  
Laboratoire de Cristallographie, 35031 Rennes Cédex, France*

(Reçu le 11 mai 1975, accepté le 9 juin 1976)

The crystal structure of  $\beta\text{-Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes in a unit cell of symmetry  $C2/c$ , with the following parameters:  $a=11.546$  (3),  $b=7.705$  (2),  $c=6.486$  (1) Å,  $\beta=116.49$  (2)°;  $Z=4$ . Data were collected on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer. The structure was solved by the heavy-atom method and refined to  $R$  and  $R'$  values of 0.065 and 0.066 for 811 independent reflexions. The crystal structure can be described in terms of layers parallel to (100) consisting of highly distorted  $\text{CdO}_6$  octahedra sharing edges and corners. The  $\text{SO}_4$  tetrahedra join these layers in the [100] direction by sharing corners with the octahedra. The structure of  $\beta\text{-Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  can be regarded as being derived from the corresponding hydroxide.

### Introduction

De nombreux hydroxysels de métaux bivalents dérivent structurellement du type brucite (Feitknecht, 1953). Ces relations structurales ont été explicitées pour les hydroxynitrates de métaux bivalents dans un travail précédent (Louër, Louër & Grandjean, 1973). La présente étude sur les hydroxysulfates de cadmium est réalisée dans le même esprit et a aussi pour objet de préciser l'existence de certains de ces composés dont les formulations chimiques ont été discutées dans de récents travaux (Margulis, Shokarev, Beisekeeva & Verzhinina, 1970; Ben'Yash, Bulakhova, Shokarev & Sukhorukova, 1974; Walter-Lévy, Groult & Visser, 1974). Dans cet article, nous décrivons la structure cristalline de l'hydroxysulfate de cadmium  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$ .

### Partie expérimentale et données cristallographiques

Les monocristaux ont été préparés en tube scellé en verre, par action de l'oxyde de cadmium  $\text{CdO}$  sur une solution aqueuse de sulfate de cadmium 0,5  $M$ . L'ensemble est porté à 250–300°C pendant trois à quatre jours. Le diagramme de diffraction des rayons X correspondant au solide obtenu est en parfait accord avec celui qui a été publié par Walter-Lévy *et al.* (1974) pour l'hydroxysulfate de cadmium  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$ .

Les paramètres cristallins déterminés sur chambre de Weissenberg et de précession ont été affinés selon une méthode de moindres carrés, à partir des données du diagramme de poudre. Les caractéristiques cristallographiques, publiées dans une étude préliminaire (Labarre, Louër, Louër & Grandjean, 1975) sont:  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$ ;  $M=354,86$ ; système monoclinique:  $a=11,546$  (3),  $b=7,705$  (2),  $c=6,486$  (1) Å,  $\beta=116,49$  (2)°;  $V=516,4$  Å<sup>3</sup>;  $d_m=4,564$  (Walter-Lévy *et al.*, 1974),  $d_c=4,565$  g cm<sup>-3</sup>;  $Z=4$ ; groupe spatial  $C2/c$ . Les extinctions systématiques ( $hkl$ :  $h+k=2n+1$ ,  $h0l$ :

$l=2n+1$ ) sont compatibles avec les groupes spatiaux  $Cc$  et  $C2/c$ . Le groupe centrosymétrique  $C2/c$  a été choisi d'après les résultats d'un test préliminaire fondé sur la distribution statistique des intensités et confirmé ensuite par la convergence des cycles d'affinement.

Un monocristal de  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$  avec des dimensions approximatives de  $0,10 \times 0,07 \times 0,07$  mm a été choisi pour l'enregistrement des intensités diffractées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4, avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda=0,71069$  Å). Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur graphite, balayage  $\omega-2\theta$ , angle de balayage:  $S=1,40 \pm 0,35$  tg  $\theta$  (en degrés), ouverture du compteur:  $D=2,50 \pm 0,50$  tg  $\theta$  (en mm).

Sur 1085 intensités mesurées, 811 subsistent après moyenne des réflexions équivalentes et rejet des taches pour lesquelles  $\sigma(I)/I > 0,5$ . La moyenne et les corrections de Lorentz-polarisation ont été effectuées à l'aide du programme *MAXE* (Le Marouille, 1972), en négligeant les corrections d'absorption.

### Détermination et affinement de la structure

L'atome de cadmium, en position générale  $8(f)$ , et l'atome de soufre, en position particulière  $4(e)$ , ont été localisés par résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les coordonnées relatives des atomes d'oxygène ont été obtenues par la méthode de l'atome lourd et interprétation de la fonction densité électronique tridimensionnelle.

L'affinement a été effectué à l'aide d'un programme dérivé de *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Les facteurs de diffusion atomiques sont calculés d'après la relation:  $f_{oj} = A \exp(-a \sin^2 \theta/\lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta/\lambda^2) + C$  (Vand, Eiland & Pepinsky, 1957); les constantes  $A, B, C, a, b$  sont tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de cadmium et de soufre, avec les coefficients



atomes indépendants (atomes d'hydrogène exclus), avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, conduit à un facteur  $R$  de 0,074. L'introduction des facteurs de température anisotropes et les corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Larson (1967) conduisent à un facteur  $R$  final de 0,065. Le facteur  $R$  pondéré  $\{R' = [\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega|F_o|^2]^{1/2}\}$  est de 0,066. Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations observées sur tous les paramètres sont inférieures à 20% des écarts types correspondants.

Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique des cinq atomes indépendants sont indiqués dans le Tableau 1. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1 qui représente la projection de la structure le long de l'axe  $b$ . Dans le Tableau 2 sont rassemblées les principales valeurs des distances et angles de liaison.\*

### Description de la structure et discussion

L'étude structurale de  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$  révèle une coordination octaédrique pour les atomes de cadmium. La structure, dont une vue schématique générale est représentée Fig. 2, peut être décrite comme un assemblage d'octaèdres (cadmium-oxygène) formant des couches équidistantes parallèles à  $bc$ , reliées entre elles par les tétraèdres des ions sulfates (Fig. 1).

L'ion  $\text{SO}_4$  est peu déformé; les distances S-O (1,476 et 1,495 Å; Tableau 2) sont comparables aux valeurs trouvées dans la littérature (Iitaka, Oswald & Locchi, 1962; Dubler & Oswald, 1971; Tardy & Brégeault, 1974), la valeur moyenne calculée d'après un grand nombre d'études étant de 1,47 Å (Baur, 1964).

La plus courte distance S-O correspond aux deux atomes d'oxygène reliés à un seul atome de cadmium [ $\text{O}(2^i)$  et  $\text{O}(2^{iii})$ ]; la plus longue correspond aux deux atomes d'oxygène reliés à deux atomes de cadmium [ $\text{O}(1^i)$  et  $\text{O}(1^{iii})$ ]. Chaque tétraèdre échange ses quatre sommets avec six octaèdres différents. Le spectre de vibration infrarouge dans la région  $3\mu$  ne présente pas la bande caractéristique de la vibration d'élongation du groupement OH libre à  $3650\text{ cm}^{-1}$ , mais une bande, fine et intense, à  $3490\text{ cm}^{-1}$ , avec, de part et d'autre, deux satellites faibles. Elle peut correspondre à l'existence d'une liaison hydrogène entre les groupements OH et  $\text{SO}_4$ . Ceci est en accord avec la valeur trouvée pour la distance  $\text{O}(3^{vi})\text{-O}(2^{iv})$  (2,826 Å).

Les six coordinats de l'atome de cadmium sont constitués par trois groupements hydroxyle et trois atomes d'oxygène appartenant à trois groupements  $\text{SO}_4$  différents. L'ensemble forme un octaèdre  $\text{CdO}_3(\text{OH})_3$  très déformé. Les distances Cd-O, comprises entre 2,204 et 2,395 Å sont en bon accord avec les valeurs trouvées

dans la littérature pour différents composés du cadmium (Louër, Louër & Grandjean, 1976; Nievelstein, de Haan & Peterse, 1969). Les atomes d'oxygène des ions  $\text{OH}^-$  [ $\text{O}(3^i)$ ,  $\text{O}(3^{iv})$  et  $\text{O}(3^{vii})$ ] sont plus proches du cadmium que ceux des groupements  $\text{SO}_4$  [ $\text{O}(1^{ii})$ ,  $\text{O}(1^{iii})$  et  $\text{O}(2^v)$ ]; ces derniers, porteurs d'une charge négative moins importante (dans l'hypothèse d'une répartition statistique, sur chaque atome d'oxygène, de la charge électrique de l'ion sulfate) sont moins fortement attirés par  $\text{Cd}^{2+}$ .

L'enchaînement des octaèdres dans une couche parallèle à  $bc$  est représenté Fig. 3. Ils échangent deux sommets opposés dans la direction [010], formant ainsi des chaînes dont les lignes Cd-OH-Cd-OH sont en 'dents de scie'. Dans la direction [001], ces chaînes sont reliées entre elles par mise en commun d'arêtes.

L'enchaînement des polyèdres de coordination se comprend plus aisément en décrivant la structure de  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$  comme dérivant de celle de l'hydroxyde  $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{-}\beta$  (Bertrand & Dusausoy, 1970). Ce dernier appartient au type brucite, constitué d'un empilement hexagonal compact d'ions  $\text{OH}^-$ , les cations occupant les sites octaédriques à raison d'un plan cationique sur deux totalement lacunaire. En désignant par X un ion  $\text{OH}^-$  ou un atome d'oxygène d'un groupement  $\text{SO}_4$ , les couches d'octaèdres de l'hydroxysulfate  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$  peuvent se formuler  $\text{M}_2\text{X}_6$ , soit  $\text{MX}_{2+1}$ , écriture qui rend compte du fait que le passage  $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  s'opère par remplacement d'un ion  $\text{OH}^-$  par deux atomes d'oxygène d'un groupe-

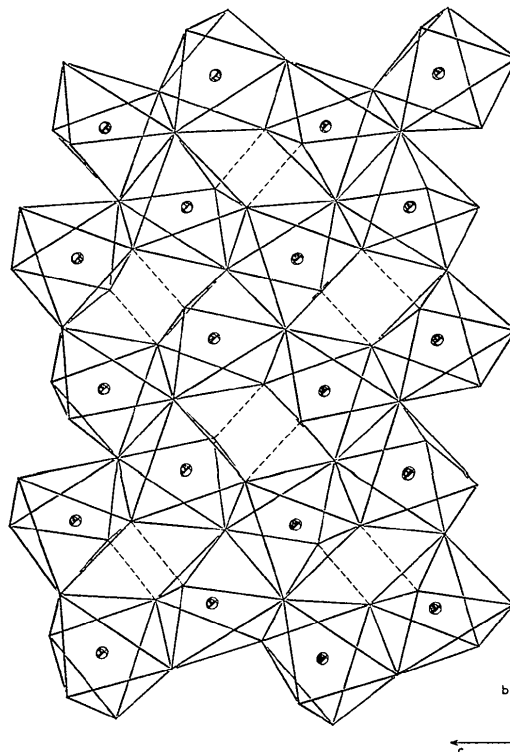


Fig. 3. Projection de la structure suivant [100].

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31941: 3 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.

ment sulfate. Les plans cationiques sont relativement peu déformés par rapport à l'hydroxyde mais il y a nécessairement rupture dans l'enchaînement des octaèdres dans une couche de type brucitique. La présence des ions  $\text{SO}_4$  provoque un écartement des octaèdres représenté en pointillés sur la Fig. 3, entraînant la formation des chaînes de direction [010] où les octaèdres n'échangent plus entre eux que leurs sommets opposés.

### Références

- BAUR, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1361–1363.  
 BEN'YASH, E. YA., BULAKHOVA, V. I., SHOKAREV, M. M. & SUKHORUKOVA, T. M. (1974). *Zh. Neorg. Khim.* **19**, 1073–1076.  
 BERTRAND, G. & DUSAUSOY, Y. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 612–615.  
 DUBLER, E. & OSWALD, H. R. (1971). *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1621–1628.  
 FEITKNECHT, W. (1953). *Fortschr. Chem. Forsch.* **2**, 670–757.  
 GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 374–376.

- ITAKA, Y., OSWALD, H. R. & LOCCHI, S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 559–564.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 LABARRE, J., LOUËR, D., LOUËR, M. & GRANDJEAN, D. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 657–659.  
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.  
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème cycle, Rennes.  
 LOUËR, M., LOUËR, D. & GRANDJEAN, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1696–1703.  
 LOUËR, M., LOUËR, D. & GRANDJEAN, D. (1976). *J. Solid. State Chem.* **17**, 231–237.  
 MARGULIS, E. V., SHOKAREV, M. M., BEISEKEEVA, L. I. & VERSHININA, F. I. (1970). *Zh. Neorg. Khim.* **15**, 374–377.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.  
 NIEVELSTEIN, A. M T., DE HAAN, Y. M. & PETERSE, W. J. A. M. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S117.  
 PREWITT, C. T. (1966). Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, *SFLS-5*.  
 TARDY, M. & BRÉGEAULT, J. M. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1866–1869.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.  
 WALTER-LÉVY, L., GROULT, D. & VISSER, J. W. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 67–71.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 3253

## Etude Structurale des Hydroxysulfates de Cadmium. II. Structure Cristalline de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\gamma$

PAR JEAN LABARRE, DANIEL LOUËR, MICHELE LOUËR ET DANIEL GRANDJEAN

Université de Rennes, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière',  
Laboratoire de Cristallographie, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 11 mai 1976, accepté le 9 juin 1976)

The crystal structure of  $\gamma\text{-Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  has been determined by a single-crystal X-ray study. The compound crystallizes in a unit cell of symmetry  $P2_1/n$ , with the following parameters:  $a = 6.900$  (1),  $b = 7.567$  (2),  $c = 9.964$  (2) Å,  $\beta = 97.17$  (2)°;  $Z = 4$ . Data were collected on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer. The structure was solved by the heavy-atom method and refined to  $R$  and  $R'$  values of 0.036 and 0.043 for 1201 independent reflexions. The structure consists of distorted octahedra sharing edges, which form two similar layers parallel to (110) and (1 $\bar{1}$ 0), and joined by  $\text{SO}_4$  groups.

### Introduction

Dans l'article précédent, nous avons montré que la structure de l'hydroxysulfate  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$  dérivait du type brucite (Labarre, Louër, Louër & Grandjean, 1976). Le présent article rend compte de la structure cristalline de  $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\gamma$  ainsi que des relations structurales avec la variété  $\beta$  et le type brucite.

### Partie expérimentale

Les monocristaux, fines plaquettes incolores stables à l'air, ont été préparés par action de l'oxyde de cadmium

sur une solution de sulfate de cadmium 0,01 *M*. L'ensemble est porté à l'ébullition, dans un tube à reflux, pendant une heure (Walter-Lévy, Groult & Visser, 1974). Les paramètres cristallins, déterminés sur chambre de Weissenberg et de précession, ont été affinés selon une méthode de moindres carrés, à partir des données du diagramme de poudre.

### Données cristallographiques

$\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\gamma$ ;  $M = 354,86$ ; système monoclinique:  $a = 6,900$  (1),  $b = 7,567$  (2),  $c = 9,964$  (2) Å,  $\beta = 97,17$  (2)°,  $V = 516,2$  Å<sup>3</sup>,  $d_m = 4,53$  (Walter-Lévy *et al.*, 1974),  $d_c = 4,568$  g cm<sup>-3</sup>;  $Z = 4$ ; groupe spatial  $P2_1/n$ .