

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 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 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 β 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)°, $V = 516,2$ Å³, $d_m = 4,53$ (Walter-Lévy *et al.*, 1974), $d_c = 4,568$ g cm⁻³; $Z = 4$; groupe spatial $P2_1/n$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées suivant les mêmes caractéristiques que pour la variété β exposée dans l'article précédent. Sur 1416 intensités mesurées, 1201 subsistent après moyenne des réflexions équivalentes et rejet des taches pour lesquelles $\sigma(I)/I > 1$. 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

Les deux atomes de cadmium de l'unité asymétrique ont été localisés par résolution de la fonction de Patter-

son tridimensionnelle. Les coordonnées relatives des atomes de soufre et d'oxygène ont été obtenues par la méthode de l'atome lourd et interprétation de la fonction densité électronique tridimensionnelle.

L'affinement a été réalisé dans les mêmes conditions que $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\cdot\beta$. L'affinement des coordonnées des neuf atomes indépendants (atomes d'hydrogène exclus), avec les facteurs d'agitation thermique isotropes, conduit à un facteur R de 0,054. L'introduction des facteurs de température anisotropes et les corrections d'extinction secondaire conduisent à un facteur R final de 0,036. Le facteur R pondéré $\{R' = [\sum\omega(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum\omega|F_o|^2]^{1/2}\}$ est de 0,043.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^5$)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cd(1)	48742 (6)	53210 (6)	33225 (4)	387 (10)	532 (11)	251 (5)	-42 (6)	39 (4)	3 (4)
Cd(2)	32537 (7)	66696 (6)	-244 (5)	490 (10)	436 (10)	316 (5)	154 (6)	12 (5)	-22 (4)
S	47147 (21)	1043 (22)	78216 (16)	237 (27)	280 (26)	303 (14)	22 (19)	33 (14)	57 (14)
O(1)	32939 (66)	-5812 (71)	86981 (51)	232 (87)	743 (98)	495 (51)	19 (65)	164 (51)	250 (53)
O(2)	39265 (74)	-1303 (69)	63926 (49)	767 (100)	554 (92)	319 (45)	156 (72)	-12 (51)	-26 (49)
O(3)	50647 (74)	20131 (68)	81014 (49)	876 (103)	412 (89)	306 (45)	-185 (71)	-30 (53)	-11 (49)
O(4)	65538 (64)	-8952 (68)	81232 (52)	176 (83)	389 (88)	651 (54)	56 (62)	19 (50)	65 (53)
O(5)	55019 (66)	68962 (65)	52324 (46)	423 (86)	522 (88)	283 (42)	-50 (64)	84 (46)	-49 (46)
O(6)	44160 (69)	42976 (68)	12385 (44)	577 (92)	528 (88)	236 (43)	2 (66)	87 (48)	-48 (46)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$)

Code de symétrie

i	x	y	z	iv	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	vii	$x-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}-y$	$z-\frac{1}{2}$
ii	$x-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-y$	$z-\frac{1}{2}$	v	$\frac{1}{2}+x$	$\frac{1}{2}-y$	$z-\frac{1}{2}$	viii	x	$\frac{1}{2}+y$	$z-1$
iii	$1-x$	$1-y$	$1-z$	vi	$1-x$	$1-y$	\bar{z}				

Coordination autour de Cd(1)

Cd(1 ¹)-O(6 ¹)	2,203 (4)	Cd(1 ¹)-O(4 ¹¹)	2,317 (4)
Cd(1 ¹)-O(5 ¹)	2,242 (4)	Cd(1 ¹)-O(1 ¹)	2,352 (4)
Cd(1 ¹)-O(5 ¹¹¹)	2,247 (4)	Cd(1 ¹)-O(3 ¹¹¹)	2,469 (5)
O(6 ¹)-Cd(1 ¹)-O(3 ¹¹¹)	75,8 (2)	O(5 ¹)-Cd(1 ¹)-O(5 ¹¹¹)	82,9 (2)
O(6 ¹)-Cd(1 ¹)-O(4 ¹¹)	87,7 (2)	O(5 ¹)-Cd(1 ¹)-O(1 ¹)	74,7 (2)
O(6 ¹)-Cd(1 ¹)-O(5 ¹¹¹)	109,1 (2)	O(4 ¹¹)-Cd(1 ¹)-O(3 ¹¹¹)	83,4 (2)
O(6 ¹)-Cd(1 ¹)-O(1 ¹)	101,7 (2)	O(4 ¹¹)-Cd(1 ¹)-O(5 ¹¹¹)	90,1 (2)
O(5 ¹)-Cd(1 ¹)-O(3 ¹¹¹)	92,2 (2)	O(1 ¹)-Cd(1 ¹)-O(3 ¹¹¹)	86,2 (2)
O(5 ¹)-Cd(1 ¹)-O(4 ¹¹)	93,3 (2)	O(1 ¹)-Cd(1 ¹)-O(5 ¹¹¹)	98,8 (2)

Coordination autour de Cd(2)

Cd(2 ¹)-O(5 ¹¹¹)	2,230 (4)	Cd(2 ¹)-O(3 ¹¹¹)	2,337 (4)
Cd(2 ¹)-O(6 ¹)	2,280 (4)	Cd(2 ¹)-O(2 ¹)	2,338 (4)
Cd(2 ¹)-O(6 ¹¹)	2,252 (4)	Cd(2 ¹)-O(1 ¹¹¹¹)	2,441 (4)
O(5 ¹¹¹)-Cd(2 ¹)-O(6 ¹)	124,5 (2)	O(6 ¹¹)-Cd(2 ¹)-O(1 ¹¹¹¹)	86,6 (2)
O(5 ¹¹¹)-Cd(2 ¹)-O(3 ¹¹¹¹)	92,4 (2)	O(6 ¹¹)-Cd(2 ¹)-O(2 ¹)	87,0 (2)
O(5 ¹¹¹)-Cd(2 ¹)-O(1 ¹)	73,2 (2)	O(3 ¹¹¹)-Cd(2 ¹)-O(1 ¹¹¹¹)	91,6 (2)
O(5 ¹¹¹)-Cd(2 ¹)-O(2 ¹)	81,6 (2)	O(3 ¹¹¹)-Cd(2 ¹)-O(6 ¹)	77,2 (2)
O(6 ¹¹)-Cd(2 ¹)-O(6 ¹)	79,3 (2)	O(2 ¹)-Cd(2 ¹)-O(1 ¹¹¹¹)	103,9 (2)
O(6 ¹¹)-Cd(2 ¹)-O(3 ¹¹¹¹)	105,3 (2)	O(2 ¹)-Cd(2 ¹)-O(6 ¹)	91,2 (2)

Distances O-O ≤ 3 Å

O(6 ¹)-O(3 ¹¹¹)	2,879 (7)	O(5 ¹)-O(1 ¹)	2,789 (7)
O(5 ¹)-O(5 ¹¹¹)	2,974 (12)		

Groupelement SO₄

S ¹ —O(1 ¹)	1,486 (5)	S ¹ —O(3 ¹)	1,485 (5)
S ¹ —O(2 ¹)	1,471 (4)	S ¹ —O(4 ¹)	1,476 (4)
O(1 ¹)-S ¹ —O(2 ¹)	109,6 (3)	O(2 ¹)-S ¹ —O(3 ¹)	109,3 (3)
O(1 ¹)-S ¹ —O(3 ¹)	109,4 (3)	O(2 ¹)-S ¹ —O(4 ¹)	109,9 (3)
O(1 ¹)-S ¹ —O(4 ¹)	108,4 (3)	O(3 ¹)-S ¹ —O(4 ¹)	110,1 (3)

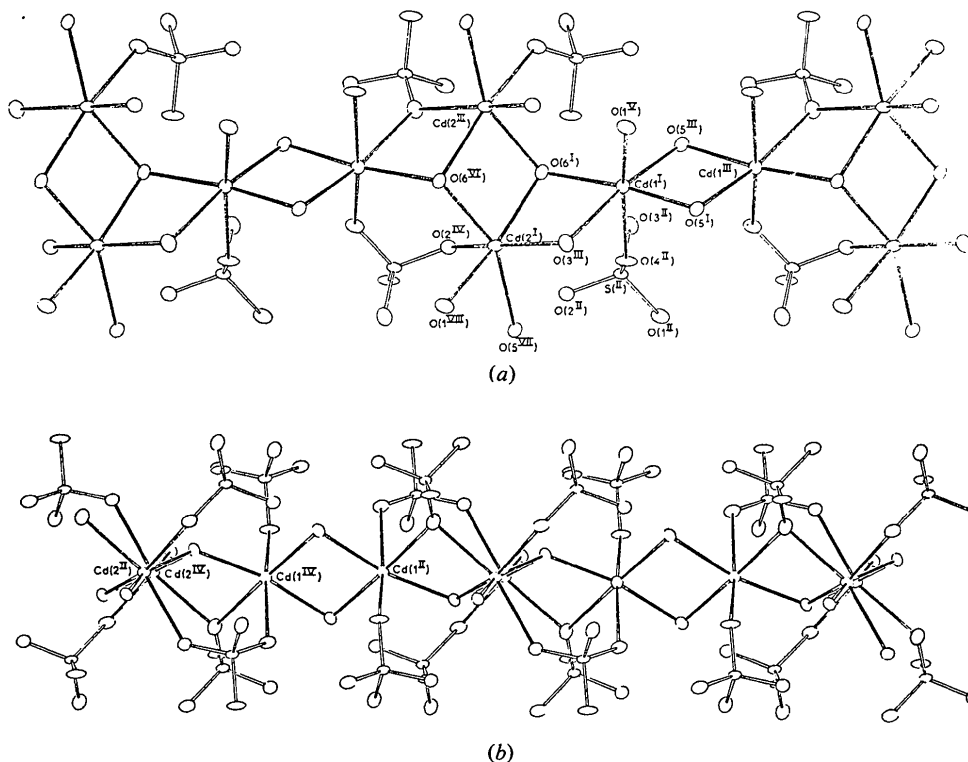


Fig. 1. Projection partielle de la structure suivant [110].

Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique des neuf atomes indépendants sont indiqués dans le Tableau 1. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1 qui représente une projec-

tion partielle de la structure suivant [110]. Le Tableau 2 rassemble les principales valeurs des distances et angles de liaison.*

Description de la structure et discussion

Les atomes de cadmium étant hexacoordinés, la structure peut être décrite comme un assemblage d'octaèdres cadmium-oxygène et de tétraèdres SO₄. Les octaèdres forment deux familles identiques de couches enchevêtrées, sensiblement parallèles à (110) et (1 $\bar{1}$ 0), qui se déduisent l'une de l'autre par le plan de glissement *n*. Les ions SO₄ assurent la liaison entre les couches. La famille de couches parallèles à (1 $\bar{1}$ 0) est représentée dans la maille sur la Fig. 2.

L'ion SO₄ est peu déformé, les distances S-O varient de 1,470 à 1,485 Å, valeurs en accord avec celles qui ont été observées dans Cd₂(OH)₂SO₄-β et avec la valeur moyenne de 1,47 Å portant sur un grand nombre d'études (Baur, 1964). Chaque tétraèdre échange ses quatre sommets avec six octaèdres différents.

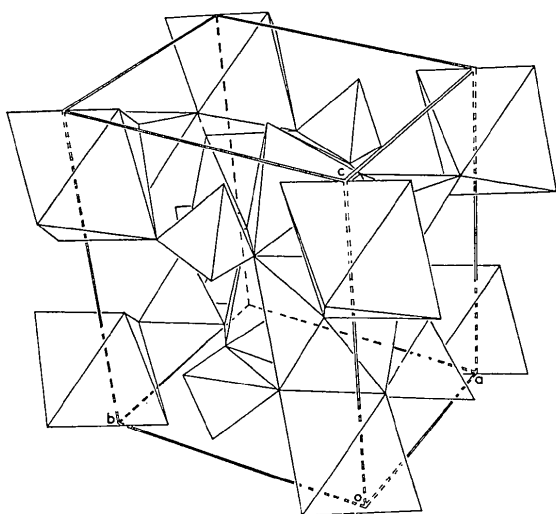


Fig. 2. Représentation, dans la maille, de la famille de couches parallèle à (110).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31943: 5 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.

Les atomes de cadmium sont entourés de trois groupements OH et trois atomes d'oxygène appartenant aux ions SO_4 . La déformation de l'octaèdre est plus prononcée pour Cd(2), si l'on compare les valeurs des distances O-O et des angles O-Cd-O (Tableau 2). Les distances Cd-OH varient de 2,203 à 2,247 Å pour Cd(1) et de 2,230 à 2,280 Å pour Cd(2). Elles sont plus courtes que les distances Cd-O(SO_4) comprises entre 2,317 et 2,469 Å pour Cd(1) et 2,337 et 2,441 Å pour Cd(2). La même remarque a été faite pour $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$.

Les Figs. 1, 2, 3 et 4 illustrent l'enchaînement des polyèdres de coordination. La Fig. 1 (a) et (b) représente une vue partielle de l'épaisseur de la couche représentée Fig. 3, et relative à l'entourage des atomes de

cadmium (1^i), (1^{iii}), (2^i), (2^{iii}) et (1^{ii}), (1^{iv}), (2^{ii}), (2^{iv}).

De l'examen de ces différentes figures se dégagent les remarques suivantes. (i) Les huit atomes de cadmium

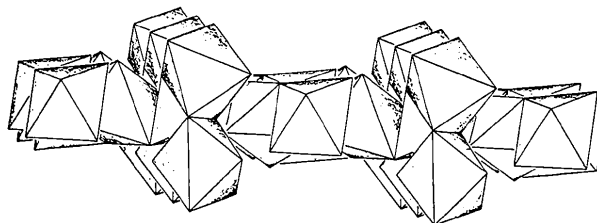


Fig. 4. Vue en perspective des deux familles de couches parallèles à (110) et ($1\bar{1}0$).

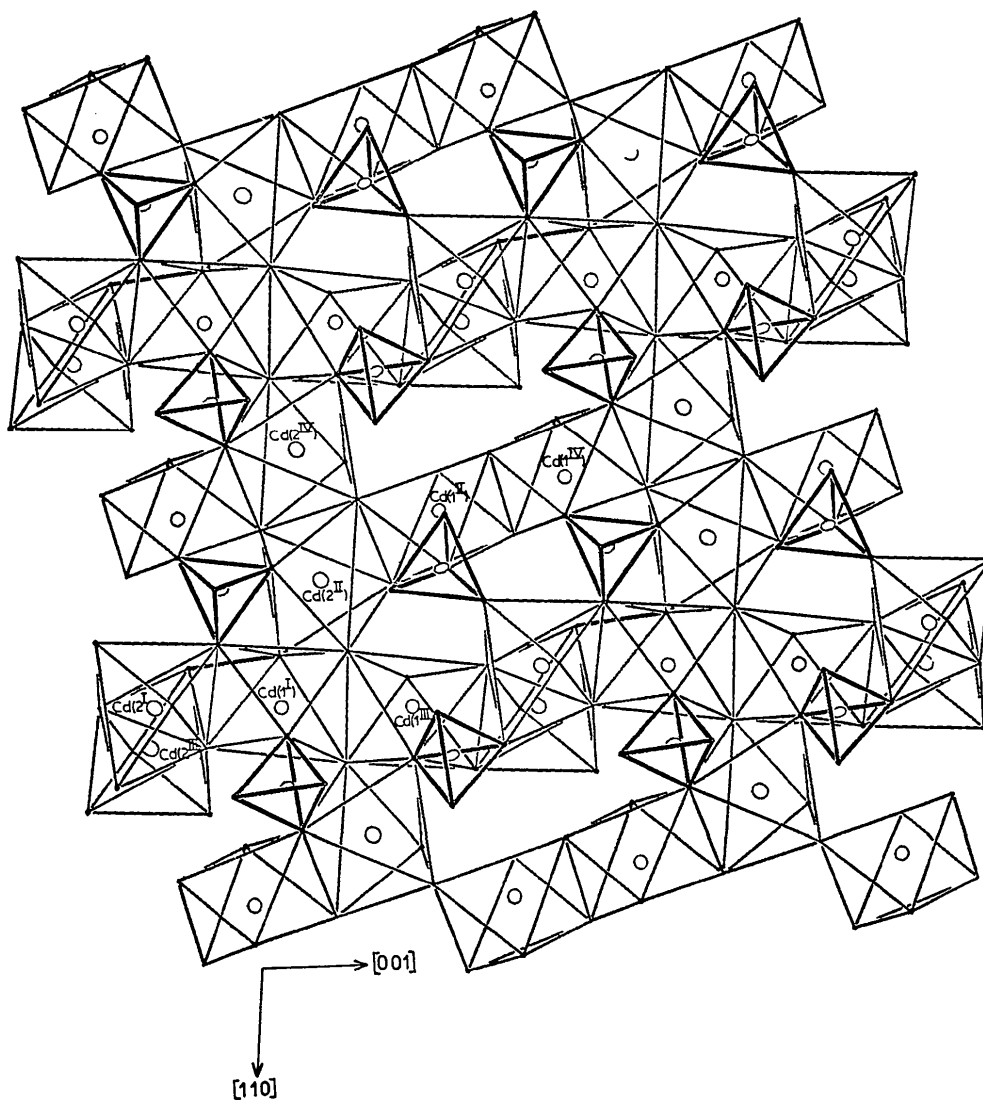


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan ($1\bar{1}0$).

déduits par symétrie des deux atomes de cadmium indépendants sont approximativement coplanaires exceptés Cd(2ⁱ) et Cd(2ⁱⁱⁱ) qui se disposent de part et d'autre du plan moyen de la Fig. 3. Les écarts par rapport à ce plan sont donnés dans le Tableau 3. (ii) Les groupements SO₄ sont situés de part et d'autre du plan (Figs. 1, 2, 3), assurant la liaison entre les couches.

Tableau 3. Distances (Å) des atomes au plan (1 $\bar{1}0$)

Cd(2 ^{iv})	-0,040	Cd(1 ⁱ)	0,227
Cd(2 ⁱⁱ)	0,040	Cd(1 ⁱⁱⁱ)	-0,227
Cd(1 ⁱⁱ)	-0,099	Cd(2 ⁱ)	1,733
Cd(1 ^{iv})	0,099	Cd(2 ⁱⁱⁱ)	-1,733

La Fig. 2 reproduit les polyèdres dans la maille, en excluant les octaèdres relatifs à Cd(2ⁱ) et Cd(2ⁱⁱⁱ) afin de mieux dégager la direction générale de la famille de couches approximativement parallèles à (1 $\bar{1}0$). Les deux octaèdres manquants appartiennent à l'autre famille de couches identiques, approximativement parallèles à (110). L'édifice structural peut donc être décrit à partir de l'ensemble élémentaire de quatre octaèdres relatifs à Cd(1ⁱ), Cd(1ⁱⁱⁱ), Cd(2ⁱ), Cd(2ⁱⁱⁱ) qui se déduisent d'ailleurs deux à deux par deux centres de symétrie situés au milieu des arêtes O(6ⁱ)-O(6^{iv}) et O(5ⁱ)-O(5ⁱⁱⁱ) (Fig. 1). C'est la reproduction de cet

ensemble élémentaire: suivant [001] par translation de **c**; suivant [110] par le plan *n* et par translation **a**+**b**, qui conduit à la formation des deux familles de couches enchevêtrées vues en perspective sur la Fig. 4.

Les distortions par rapport au type structural Cd(OH)₂ (Bertrand & Dusausoy, 1970) sont beaucoup plus importantes que pour Cd₂(OH)₂SO₄-β. Ce dernier conservait, bien que déformés, les plans cationiques. Dans la variété γ, ces plans se scindent en deux directions et deviennent déficitaires en atomes de cadmium parce que deux sur huit se placent de part et d'autre, conduisant à la formation de vides importants dans chaque feuillet (Fig. 3). En remplaçant les atomes de cadmium (2ⁱ) et (2ⁱⁱⁱ) dans le plan de la figure, on retrouverait l'aspect du feuillet caractéristique de la variété β.

Références

- BAUR, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1361-1363.
 BERTRAND, G. & DUSAUSOY, Y. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 612-615.
 LABARRE, J., LOUËR, D., LOUËR, M. & GRANDJEAN, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3250-3253.
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de 3ème cycle, Rennes.
 WALTER-LÉVY, L., GROULT, D. & VISSER, J. W. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 67-71.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 3257

The Crystal Structure of Calcium Hydrogen Dihomophthalate Pentahydrate, Ca(C₉H₇O₄)₂·5H₂O

BY M. P. GUPTA AND N. PRASAD

Department of Physics, Ranchi University, Ranchi-834008, India

(Received 17 May 1976; accepted 19 June 1976)

The structure of calcium hydrogen dihomophthalate pentahydrate has been determined and refined by least squares to an *R* of 0.104. There are two independent homophthalic acid residues in the asymmetric unit of a centrosymmetric triclinic cell [*a* = 19.58 (2), *b* = 5.79 (1), *c* = 9.95 (1) Å, α = 92.40, β = 103.42, γ = 99.44°] and in both only one of the two carboxyl groups is ionized. The molecules are held together by van der Waals contacts, metal-oxygen linkages, hydrogen bonds of 2.59 and 2.60 Å between carboxyl O atoms of adjacent homophthalic acid species, and hydrogen bonds, ranging from 2.62 to 3.08 Å, from the five water molecules. The corresponding carboxyl groups in the homophthalic acid residues are rotated out of the planes of their respective central aromatic rings by 12.2 and 11.7°, and 101.7 and 105.4°. There is eightfold coordination around the Ca with an average Ca-O distance of 2.48 Å.

Introduction

A determination of the crystal structure of Ca(C₉H₇O₄)₂·5H₂O was undertaken because of interest in its scheme of hydrogen bonding. Moreover, the formula for the compound could be either Ca(C₉H₇O₄)₂·5H₂O or Ca(C₉H₆O₄)(C₉H₈O₄)·5H₂O, each representing

a different structure. A somewhat similar case was reported for the K salt of homophthalic acid (Gupta & Dubey, 1972).

Crystal data

Triclinic, *a* = 19.58 (2), *b* = 5.79 (1), *c* = 9.95 (1) Å, α = 92.40, β = 103.42, γ = 99.44°, *D_m* = 1.547, *D_c* = 1.552 g