

- MCADAM, A., BEAGLEY, B. & HEWITT, T. G. (1970). *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2732–2739.
- NORD, A. G. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 814–822.
- RINKER, R. G., GORDON, T. P., MASON, D. M. & CORCORAN, W. H. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 302.
- SCHOLDER, R. & DENK, G. (1935). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **222**, 41–47.
- SIMON, A. & KÜCHLER, H. (1949). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **260**, 161–184.
- SMITH, D. W. & HEDBERG, K. (1956). *J. Chem. Phys.* **25**, 1282–1283.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SULLIVAN, R. A. L. & HARGREAVES, A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 675–682.
- TRUTER, M. R. (1962*a*). *J. Chem. Soc.* pp. 3400–3406.
- TRUTER, M. R. (1962*b*). *J. Chem. Soc.* pp. 3393–3399.
- XRAY system (1973). Dutch version. Tech. Rep. TR-192, June 1972. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1504–1506

Structure Cristalline du Méthanesulfonate de Cadmium Dihydraté: $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR FRANÇOIS CHARBONNIER, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 28 octobre 1977, accepté le 14 décembre 1977)

Crystals of cadmium methanesulphonate dihydrate are triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a = 4.777$ (1), $b = 6.098$ (1), $c = 9.993$ (2) Å, $\alpha = 124.71$ (1), $\beta = 91.90$ (2), $\gamma = 94.35$ (2)° and $Z = 1$. Mo $K\bar{\alpha}$ intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structure was determined by means of Fourier syntheses. An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final R of 0.065 for the 1172 reflexions actually measured. The Cd atom is located at the inversion centre of an octahedron constituted by two aqueous O atoms and four sulphonic O atoms belonging to four methanesulphonato groups. All the Cd—O bond lengths are between 2.261 (4) and 2.295 (4) Å and the O—Cd—O angles are close to 90°. The Cd atoms are bridged by the methanesulphonato groups so forming parallel infinite chains.

Introduction

Dans les méthanesulfonates métalliques cristallisés l'anion CH_3SO_3^- peut être mono-, tri- ou pentacoordinant selon le métal concerné (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977*a,b,c*). La détermination de la structure du méthanesulfonate de cadmium dihydraté montre la bicoordination de ce groupement vis à vis du cadmium(II).

1172 répondant aux critères classiques de validité, ont été mesurées sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard) à partir d'un cristal taillé en parallélépipède (0,15 × 0,17 × 0,20 mm). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées; l'absorption a été négligée.

Détermination de la structure

Résultats expérimentaux

La méthode d'obtention du composé et l'indexation du cliché de poudre ont été publiées précédemment (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1975). La symétrie est triclinique; le groupe $P\bar{1}$ s'est imposé en cours de détermination de la structure. Les paramètres ont pour valeur: $a = 4,777$ (1), $b = 6,098$ (1), $c = 9,993$ (2) Å, $\alpha = 124,71$ (1), $\beta = 91,90$ (2), $\gamma = 94,35$ (2)°; $V = 237,6$ Å³; $M_r = 338,5$; $D_m = 2,31$, $D_c = 2,37$ g cm⁻³, $Z = 1$; $F(000) = 166$, $\mu = 27,2$ cm⁻¹ pour $\lambda(\text{Mo } K\bar{\alpha})$.

Les intensités de 1225 réflexions indépendantes, dont

L'atome de cadmium étant placé à l'origine, l'indice $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ vaut 0,40. La synthèse Fourier consécutive permet de localiser tous les atomes sauf ceux d'hydrogène. Les positions atomiques ainsi déterminées révèlent la centrosymétrie de la maille: le groupe $P\bar{1}$ a donc été retenu.

L'affinement de l'agitation thermique isotrope conduit en six itérations à un indice de 0,11. L'affinement d'agitation thermique anisotrope en quatre itérations a permis d'obtenir la valeur 0,086. La pondération était du type $w = (\Delta F)^{-2}$ calculée d'après la courbe de variation de la moyenne des différences $\Delta F = |F_o| -$

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et déviations standard des atomes de cadmium, soufre, oxygène et carbone

	x	y	z
Cd	0	0	0
S	4996 (2)	-248 (2)	2343 (2)
O(1)	6723 (8)	-1587 (7)	970 (5)
O(2)	3545 (13)	-2119 (11)	2593 (7)
O(3)	3097 (9)	1360 (9)	2163 (6)
C	7255 (12)	2059 (12)	4110 (8)
O(4)	-1175 (8)	4251 (7)	1603 (6)

Tableau 2. Coordonnées relatives ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène et facteur d'agitation thermique isotrope attribué (facteur équivalent de l'atome porteur)

	x	y	z	B (Å^2)
H(1)	-265 (19)	490 (17)	164 (12)	1,2
H(2)	48 (19)	537 (18)	173 (11)	1,2
H(3)	683 (27)	271 (26)	520 (17)	2,8
H(4)	827 (24)	323 (25)	382 (14)	2,8
H(5)	848 (26)	157 (26)	420 (15)	2,8

$|F_c|$ en fonction de la moyenne $|\overline{F}_o|$, calculées pour divers intervalles. La position des cinq atomes d'hydrogène a été déterminée sur la série-différence consécutive. Les coordonnées de ces atomes ont été alors affinées en trois itérations tout en poursuivant l'affinement anisotropique pour les autres atomes. Pour les 1172 mesures d'intensité concernées, l'indice R final a pour valeur 0,065 et l'indice pondéré $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ vaut 0,062. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale seules effectuées ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques figurent dans les Tableaux 1 et 2.*

Description de la structure

Sur la Fig. 1 on peut voir que l'atome de cadmium est situé sur le centre de symétrie d'un octaèdre constitué par deux atomes d'oxygène H_2O et quatre atomes d'oxygène appartenant à quatre groupements méthanesulfonato. Les trois liaisons $\text{Cd}-\text{O}$ sont de longueurs peu différentes les unes des autres et les angles $\text{O}-\text{Cd}-\text{O}$ proches de 90° (Tableaux 3 et 4).

Chaque groupement méthanesulfonato CH_3SO_3^- forme un pont entre deux atomes de cadmium au moyen des deux atomes d'oxygène coordinants O(1) et

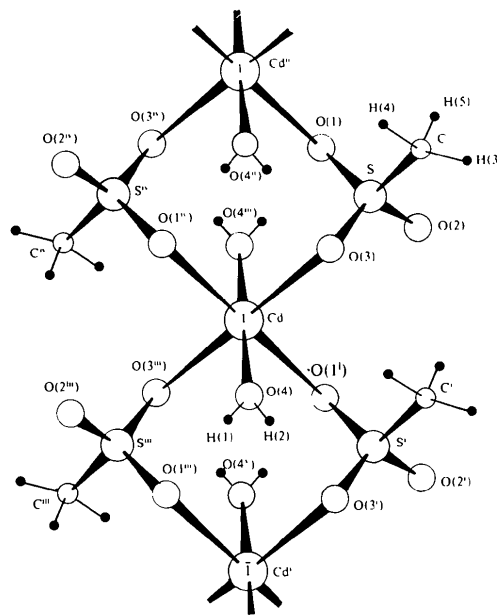


Fig. 1. Entourage octaédrique des atomes de cadmium et enchaînement par pont méthanesulfonato.

O(3). Le cristal apparaît ainsi comme l'accolement de chaînes parallèles à $[100]$.

La symétrie C_s est presque respectée par le groupement CH_3SO_3^- , le plan de symétrie étant défini par les atomes O(3), S et C. Comme le montrent les Tableaux

Tableau 3. Principales distances de liaison (Å)

Cd-O(3)	2,261 (4)	S-C	1,754 (6)
Cd-O(4)	2,270 (4)	O(4)-H(1)	0,83 (9)
Cd-O(1 ^h)	2,295 (4)	O(4)-H(2)	0,96 (9)
S-O(1)	1,460 (4)	C-H(3)	0,96 (14)
S-O(2)	1,436 (5)	C-H(4)	1,01 (14)
S-O(3)	1,463 (4)	C-H(5)	0,70 (13)

Tableau 4. Principaux angles de liaison ($^\circ$)

O(3)-Cd-O(4)	84,0 (2)	O(1)-S-C	107,8 (3)
O(3)-Cd-O(1 ^h)	90,2 (2)	O(2)-S-C	107,7 (3)
O(4)-Cd-O(1 ^h)	92,8 (2)	H(3)-C-S	124 (7)
S-O(3)-Cd	127,6 (3)	H(4)-C-S	103 (6)
S ⁱ -O(1 ^h)-Cd	132,7 (2)	H(3)-C-H(5)	91 (13)
O(1)-S-O(2)	111,5 (3)	H(4)-C-H(5)	95 (13)
O(3)-S-C	105,4 (3)	H(3)-C-H(4)	123 (10)
O(1)-S-O(3)	111,3 (3)	S-C-H(5)	115 (10)
O(2)-S-O(3)	112,8 (4)	H(1)-O(4)-H(2)	113 (8)

Tableau 5. Distances (Å) au plan défini par les atomes O(3), S, C

H(5)	-0,172	Cd	-0,312
O(1)	-1,217	O(2)	1,176
H(4)	-0,874	H(3)	0,787

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33298: 8 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.

Tableau 6. Code de symétrie

(i)	$x - 1$	y	z	(iv)	$1 - x$	\bar{y}	\bar{z}
(ii)	$x + 1$	\bar{y}	z	(v)	$\bar{x} - 1$	\bar{y}	\bar{z}
(iii)	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	(vi)	x	$y + 1$	z

4 et 5, les atomes O(1) et O(2) d'une part, H(3) et H(4) d'autre part peuvent être considérés comme équidistants par rapport à ce plan et les angles concernés comme égaux. De plus l'atome H(5) s'éloigne peu de ce plan.

Une seule liaison hydrogène, intéressant l'atome H(2) de la molécule d'eau, est observée avec: $d[\text{O}(2^{\text{vi}}) \cdots \text{H}(2)] = 1,82$ (9); $d[\text{O}(4) \cdots \text{O}(2^{\text{vi}})] = 2,751$ (6) Å et $\text{O}(4) - \text{H}(2) \cdots \text{O}(2^{\text{vi}}) = 163$ (9)°.

Le code de symétrie est explicité par le Tableau 6.

Discussion

La bibliographie fait en général état de polyèdres de coordination très dissymétriques pour le cadmium (Harrison & Trotter, 1972). Seul le dihydrogénophosphate de cadmium dihydraté possède un octaèdre CdO_6 presque parfait avec des distances de liaison comprises entre 2,28 et 2,31 Å (Averbuch-Pouchot, Durif, Guitel, Tordjman & Läugt, 1973). Le méthanesulfonate de cadmium dihydraté constitue donc un autre exemple de ce mode de coordination.

Cette structure met en évidence le rôle bicoordinant

du groupement méthanesulfonato qui complète ceux de mono-, tri- et pentacoordinant déjà observés dans le cas des complexes avec Cu^{II} , Ca^{II} et Ag^{I} (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977a,b,c).

Elle montre aussi que la symétrie C_s du groupement CH_3SO_3^- qui avait été notée comme probable à propos du complexe $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Charbonnier, Faure & Loiseleur, 1977a) doit vraisemblablement être réelle. L'existence formelle de cette symétrie a d'ailleurs été prouvée dans le méthanesulfonate de césium anhydre (Brandon & Brown, 1967) où le plan de symétrie s'identifie au plan m du groupe ($Pnma$).

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A., GUITEL, J. C., TORDJMAN, I. & LÄUGT, M. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 278–280.
- BRANDON, J. K. & BROWN, I. D. (1967). *Can. J. Chem.* **45**, 1385–1390.
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 400–401.
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 1845–1848.
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 1478–1481.
- CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977c). *Acta Cryst.* **B33**, 2824–2826.
- HARRISON, W. & TROTTER, J. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 956–960.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1506–1512

Study of the First-Order Phase Transition of $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ at 183 K by X-ray Diffraction of the Two Phases

BY G. CHAPUIS

University of Lausanne, Institute of Crystallography, BSP Dorigny, 1015 Lausanne, Switzerland

(Received 1 November 1977; accepted 12 December 1977)

Bis(propylammonium) tetrachlorocadmiate crystallizes in a perovskite-type layer structure. The Cl octahedra centred by Cd atoms form infinite two-dimensional layers which are sandwiched between the propylammonium chains. Two first-order phase transitions have been observed at 156 and 183 K by differential thermal analysis and optical methods. The phases below and above the 183 K transition with space groups $Pbca$ and $Abma$, respectively, have been solved by X-ray diffraction analysis. The propylammonium chains are linked by hydrogen bonds to the layers. In the room-temperature phase, a positional disorder of the chains was observed which is interpreted as an oscillation of approximately 74° about the N–C(3) axis. The phase transition is due to the freezing of this movement and only one position remains below the transition temperature. One C atom of the alkyl chain remains, however, disordered. [Crystal data: low-temperature phase, $a = 7.581$ (2), $b = 7.301$ (1), $c = 25.508$ (9) Å, $Z = 4$; room-temperature phase, $a = 7.609$ (5), $b = 7.367$ (3), $c = 25.18$ (1) Å, $Z = 4$.]