

advice which is greatly appreciated. This work is part of a project supported by the Swedish Natural Science Research Council.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
- ABRAHAMS, S. C. & PRINCE, E. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 50–55.
- ALLMANN, R. & RIUS, J. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S167.
- BIRNSTOCK, R. & BRITTON, D. (1970). *Z. Kristallogr.* **132**, 87–98.
- BURLEY, G. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 2807–2812.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 457–464.
- CHAN, L. Y. Y. & GELLER, S. (1977). *J. Solid State Chem.* **21**, 331–347.
- DANIELSSON, S., GRENTHE, I. & OSKARSSON, Å. (1976). *J. Appl. Cryst.* **9**, 14–17.
- ELDING, I. (1976). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **30**, 649–656.
- GERMAN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAYEK, E. (1936). *Monatsh. Chem.* **68**, 29–32.
- HOLMBERG, B. & PERSSON, K. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S65.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLSSON, R. (1972). *Talanta*, **19**, 1639–1644.
- LIESER, K. H. (1960). *Z. Anorg. Chem.* **305**, 133–137.
- PERSSON, K. (1977). Abstract PII 79. 4th European Crystallographic Meeting, Oxford.
- PERSSON, K. (1979a). *Acta Cryst.* **B35**, 1432–1435.
- PERSSON, K. (1979b). *Acta Cryst.* **B35**, 302–306.
- PERSSON, K. & HOLMBERG, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3768–3772.
- SIMONOV, V. I. & BUKVETSKY, B. V. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 355–358.
- STRAUMANIS, M. E. & RIAD, S. M. (1965). *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **233**, 964–967.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1070–1074

Structure du Perrhénate de Gadolinium–Sodium Tétrahydraté $\text{GdNa}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR Z. AÏT ALI SLIMANE, J.-P. SILVESTRE* ET W. FREUNDLICH

Laboratoire de Chimie Minérale, CNRS, ER n° 9 (Tour 54, 2e étage),
Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

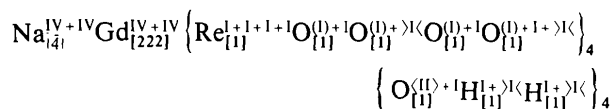
ET A. RIMSKY

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, CNRS, LA n° 9 (Tour 16, 2e étage),
Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 4 février 1981, accepté le 13 octobre 1981)

Abstract

The tetragonal salt $\text{GdNa}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in space group $P4n2$, with $Z = 2$, $a = b = 12.483(5)$, $c = 5.728(4)$ Å; $d_m = 4.68 \pm 0.05$, $d_x = 4.662$ Mg m⁻³. The crystal structure was refined using three-dimensional X-ray data (collected on an automatic four-circle diffractometer at room temperature with Mo $K\alpha$ radiation) to $R = 0.0402$ for 1605 F_o , with full corrections for absorption and anomalous dispersion for cations. The coordination formula is:

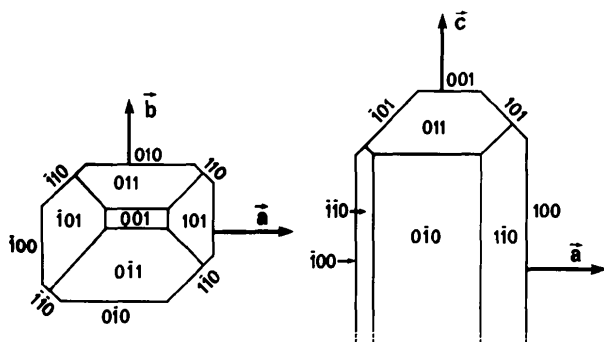


* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

Introduction

L'étude des systèmes $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3\text{-MReO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}$ à Lu ; $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$) a mis en évidence un perrhénate double, $\text{MLn}(\text{ReO}_4)_4$. Tous ces composés sont sensibles à l'humidité. Des tétrahydrates $\text{MLn}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tous isotopes, sont identifiés pour $\text{Ln} = \text{Eu}$ à Lu (Aït Ali Slimane, Silvestre & Freundlich, 1978). Ce travail concerne la détermination de la structure cristalline de la phase $\text{GdNa}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les monocristaux sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de perrhénate de gadolinium–sodium à 323 K. Ils sont incolores et transparents. Leur forme est parallélépipédique et leurs dimensions peuvent dépasser $4 \times 4 \times 10$ mm. Le cristal utilisé a pour dimensions approximatives $68 \times 54 \times 209$ µm. Il est allongé selon le paramètre c . Sa morphologie a été observée au goniomètre optique (Fig. 1). Les faces

Fig. 1. Morphologie du monocristal de $\text{GdNa}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

observées permettent de dire qu'il appartient à l'une des deux classes $42m$ ou $4mm$.

La diffraction X montre que $\text{GdNa}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ admet la symétrie du groupe d'espace $P4n2$, correspondant à la condition d'extinction observée pour Ok_l : $k + l = 2n + 1$.

Les intensités ont été mesurées pour 2435 réflexions à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$ sélectionnée par un monochromateur en graphite pyrolytique. Ces réflexions correspondent à $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, $0 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 18$ et $0 \leq l \leq 9$. La réflexion 550 a été choisie comme référence et mesurée toutes les 20 réflexions. Le mode de mesure qui a été utilisé est un balayage intégral $\theta-2\theta$ à la vitesse de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$, le fond continu étant mesuré pendant un temps $T/2$ à chaque extrémité du domaine du balayage $1,20^\circ + 0,30^\circ \text{ tg } \theta$. La valeur du coefficient d'absorption linéaire, très élevée: $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 31,3 \text{ mm}^{-1}$, a nécessité une correction d'absorption des réflexions mesurées à l'aide d'un programme utilisant la méthode de Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965). Les valeurs extrêmes et moyennes des coefficients appliqués sont respectivement 0,214, 0,259 et 0,135. Les intensités observées ont aussi été corrigées simultanément des effets de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

L'étude de la carte tridimensionnelle de Patterson, établie en utilisant un filtre apodiseur optimum pour éliminer les effets de diffraction, a permis de localiser les atomes de rhénium, gadolinium et sodium. Les pics de faible intensité ont même permis de déduire la position de tous les atomes d'oxygène y compris celle des molécules d'eau.

Les positions atomiques ainsi déterminées ont été affinées par la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1971) en utilisant les 1604 réflexions conservées par la condition $F_o \geq 2\sigma(F_o)$. Il a été tenu

Tableau 1. Coordonnées atomiques

Position de Wyckoff et symétrie ponctuelle		x	y	z	$B_{\text{eq.}}$ (Å^2)
Gd	2(d) 222	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1,248 (3)
Na	2(b) 4	0	0	$\frac{1}{2}$	2,716 (6)
Re	8(i) 1	0,09212 (3)	0,78585 (4)	0,02042 (9)	1,399 (5)
O(1)	8(i) 1	0,0680 (8)	0,6513 (8)	0,9610 (24)	2,504 (6)
O(2)	8(i) 1	0,2263 (9)	0,8101 (8)	0,9965 (36)	3,531 (6)
O(3)	8(i) 1	0,0247 (9)	0,8635 (10)	0,8174 (22)	2,554 (6)
O(4)	8(i) 1	0,0477 (9)	0,8149 (9)	0,3021 (21)	2,470 (6)
O(5)	8(i) 1	0,1476 (7)	0,4388 (8)	0,9697 (25)	2,460 (6)
H(1)*	8(i) 1	0,164 (9)	0,364 (9)	0,021 (35)	3,0 (5)
H(2)*	8(i) 1	0,208 (9)	0,480 (9)	0,045 (35)	3,0 (5)

* Positions calculées, $B_{\text{eq.}}$ et écarts types estimés.

compte de l'extinction du type secondaire suivant le modèle de Zachariasen conformément au terme défini à cet usage par Coppens & Hamilton (1970). Les facteurs de diffusion atomique utilisés, corrigés de la dispersion anormale, ont été extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Après le premier cycle d'affinement des positions atomiques et des facteurs de température anisotropes, l'indice résiduel R prend la valeur 0,10. Elle se stabilise à 0,06 après quelques cycles d'affinement complémentaires. L'affinement du coefficient d'extinction secondaire isotrope conduit à $R = 0,0413$. Enfin, l'introduction des atomes d'hydrogène de l'eau aux places présumées d'après l'examen d'une carte tridimensionnelle de densité électronique, conduit à la valeur finale: $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,0402$.*

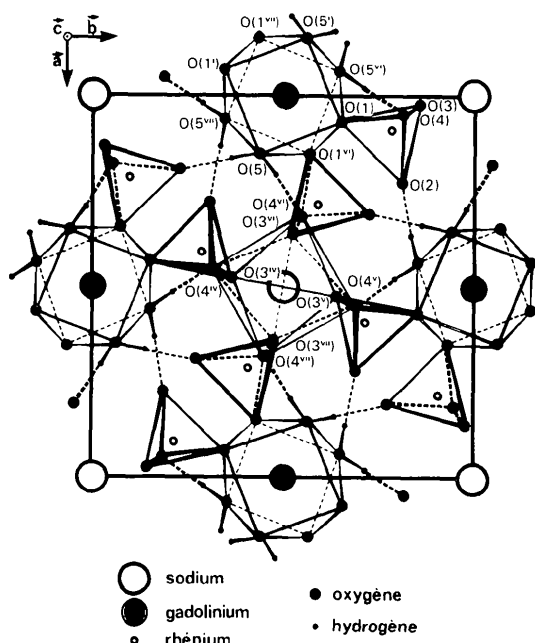
Les coordonnées des positions atomiques correspondantes sont données dans le Tableau 1.

Description de la structure

La structure cristalline de $\text{GdNa}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est caractérisée principalement par l'existence de tétraèdres ReO_4^- (Fig. 2).

Ces tétraèdres ont un atome d'oxygène, O(1), qui appartient au polyèdre de coordination du gadolinium; l'oxygène O(2) est impliqué dans une liaison hydrogène avec une molécule d'eau et les deux autres atomes d'oxygène, O(3) et O(4), appartiennent chacun à un polyèdre de coordination du sodium distinct, O(4) étant de plus affecté par une liaison hydrogène. Les liaisons entre ReO_4^- et les cations Na^+ et Gd^{3+} sont toutes monodentées.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36478: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Fig. 2. Projection sur xOy de la structure de $GdNa(ReO_4)_4 \cdot 4H_2O$.

Environnement du rhénium

L'atome de rhénium, tétracoordiné, a un environnement tétraédrique légèrement distordu. Les distances interatomiques et les principaux angles sont donnés dans le Tableau 2. La valeur moyenne des distances $Re-O$ est de 1,731 Å; elle est en accord avec celles rencontrées dans la littérature.

Environnement du sodium

Le sodium, octocoordiné, est au centre d'un antiprisme dont les bases sont des losanges pliés selon la petite diagonale. Les huit atomes d'oxygène constituant le polyèdre de coordination appartiennent à huit tétraèdres ReO_4^- distincts (Fig. 2). L'oxygène O(4) affecté par une liaison hydrogène avec une molécule d'eau, est plus lâchement lié au sodium. Les distances interatomiques dans ce polyèdre à 12 faces triangulaires et huit sommets sont données dans le Tableau 3. La distance moyenne $Na-O$ est de 2,577 Å.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et principaux angles ($^\circ$) dans le tétraèdre ReO_4^-

Re—O(1)	1,740 (8)	O(1)—O(2)	2,81 (2)
Re—O(2)	1,708 (10)	O(1)—O(3)	2,83 (2)
Re—O(3)	1,732 (10)	O(1)—O(4)	2,84 (2)
Re—O(4)	1,744 (10)	O(2)—O(3)	2,80 (2)
		O(2)—O(4)	2,84 (3)
		O(3)—O(4)	2,86 (2)
O(1)—Re—O(2)	108,95 (5)	O(2)—Re—O(3)	108,90 (6)
O(1)—Re—O(3)	108,96 (5)	O(2)—Re—O(4)	110,46 (7)
O(1)—Re—O(4)	109,04 (5)	O(3)—Re—O(4)	110,50 (4)

Tableau 3. Distances interatomiques relatives à l'environnement du sodium (Å)

Na—O(3 ⁱ)	2,511 (15)	O(3)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,22 (3)
Na—O(4 ⁱ)	2,642 (15)	O(3)—O(3 ⁱ)	3,46 (3)
		O(3)—O(4 ⁱⁱⁱ)	2,93 (2)
		O(4)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,13 (2)

Les atomes équivalents sont définis par le code suivant:

Nul	x, y, z	(iv)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
(i)	\bar{x}, \bar{y}, z	(v)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
(ii)	y, x, \bar{z}	(vi)	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z$
(iii)	y, \bar{x}, \bar{z}	(vii)	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$

Environnement du gadolinium

Le gadolinium est octocoordiné par huit atomes d'oxygène appartenant à quatre tétraèdres ReO_4^- et quatre molécules d'eau. Le polyèdre de coordination est un antiprisme à base pratiquement carrée. Les distances interatomiques et les valeurs des principaux angles dans le décaèdre GdO_8 sont données dans le Tableau 4. La distance moyenne $Gd-O$ est de 2,378 Å.

Conformation et environnement de la molécule d'eau

Les molécules d'eau du cristal, au nombre de quatre par groupement formulaire, jouent un rôle de lien contribuant à rendre la structure plus compacte.

L'étude de l'environnement de la molécule d'eau (Tableau 5) montre que les positions présumées des atomes d'hydrogène (Tableau 1), calculées après examen de la densité électronique, répondent bien aux critères énoncés par Baur (1972), Baur & Rolin (1972), Khan & Baur (1972) dans leur étude sur la prévision des liaisons hydrogène et des positions des atomes d'hydrogène dans les composés minéraux hydratés. En effet, nous relevons d'après le schéma de la Fig. 3 que:

- les oxygènes O(2) et O(4) forment un angle de 107,14 (8) $^\circ$ avec l'oxygène O(5) de la molécule d'eau plus proche voisine dans l'enchaînement $O(4) \cdots H(2) - O(5) - H(1) \cdots O(2)$;
- les oxygènes O(2) et O(4) n'appartiennent pas au polyèdre de coordination du gadolinium;
- les angles $Gd-O(5)-O(2)$ et $Gd-O(5)-O(4)$ sont supérieurs à 100 $^\circ$;
- les distances interatomiques $O(5)-O(2) = 2,71 (2)$ et $O(5)-O(4) = 2,81 (2)$ sont situées dans l'intervalle des distances (2,55–3,05 Å) observé dans le cas où la

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et principaux angles ($^\circ$) dans l'octaèdre GdO_8

Gd—O(1)	2,398 (12)	Gd—O(5)	2,358 (12)
O(1)—O(1 ^{vi})	2,83 (2)	O(1)—Gd—O(1 ^{vi})	72,32 (5)
O(1)—O(5)	2,83 (2)	O(1)—Gd—O(5 ^{iv})	73,10 (4)
O(1)—O(5 ⁱ)	2,92 (2)	O(1)—Gd—O(5 ⁱ)	75,67 (2)
O(1)—O(5 ^{vi})	2,95 (3)	O(1)—Gd—O(5 ^{vi})	76,61 (1)
O(5)—O(5 ^{vi})	2,94 (3)	O(5)—Gd—O(5 ^{vi})	77,23 (2)

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) concernant l'oxygène de la molécule d'eau et son environnement

O(5)—O(1)	2,83 (2)	O(5)—O(3 ^{vi})	3,33 (2)
O(5)—O(1 ^{vi})	2,95 (3)	O(5)—O(4 ^{vi})	2,81 (2)
O(5)—O(1 ⁱ)	2,92 (2)	O(5)—O(5 ^{vii})	2,94 (3)
O(5)—O(2 ⁱⁱ)	2,71 (2)		
O(1)—O(5)—O(1 ^{vi})	58,6 (2)	O(1 ⁱ)—O(5)—O(3 ^{vi})	149,5 (5)
O(1)—O(5)—O(1 ⁱ)	92,13 (3)	O(1 ⁱ)—O(5)—O(4 ^{vi})	151,5 (5)
O(1)—O(5)—O(3 ^{vi})	88,51 (4)	O(1 ⁱ)—O(5)—O(5 ^{vii})	60,4 (2)
O(1)—O(5)—O(4 ^{vi})	79,41 (4)	O(2 ⁱⁱ)—O(5)—O(3 ^{vi})	101,07 (4)
O(1)—O(5)—O(5 ^{vii})	101,51 (4)	O(2 ⁱⁱ)—O(5)—O(4 ^{vi})	107,14 (8)
O(1 ^{vi})—O(5)—O(1 ⁱ)	102,18 (4)	O(2 ⁱⁱ)—O(5)—O(5 ^{vii})	76,94 (5)
O(1 ^{vi})—O(5)—O(2 ⁱⁱ)	126,3 (2)	O(3 ^{vi})—O(5)—O(4 ^{vi})	58,3 (2)
O(1 ^{vi})—O(5)—O(3 ^{vi})	53,0 (2)	O(3 ^{vi})—O(5)—O(5 ^{vii})	89,55 (5)
O(1 ^{vi})—O(5)—O(4 ^{vi})	96,49 (7)	O(4 ^{vi})—O(5)—O(5 ^{vii})	147,8 (5)
O(1 ^{vi})—O(5)—O(5 ^{vii})	59,4 (2)	Gd—O(5)—O(2 ⁱⁱ)	120,5 (1)
O(1 ⁱ)—O(5)—O(2 ⁱⁱ)	78,69 (4)	Gd—O(5)—O(4 ^{vi})	132,2 (2)

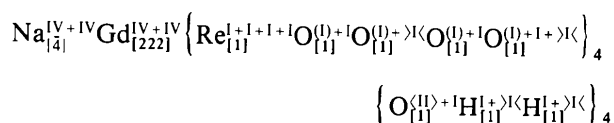
Tableau 6. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) calculés concernant la molécule d'eau

H(1)—O(2 ⁱⁱ)	1,75 (2)	H(1)—O(5)	1,00 (2)
H(2)—O(4 ^{vi})	1,81 (2)	H(2)—O(5)	1,01 (2)
H(1)—O(5)—H(2)	101,3 (3)		

liaison hydrogène s'établit entre deux atomes d'oxygène ici: O(5) = donneur, O(2) = accepteur, même électronégativité.

Les valeurs des distances interatomiques, de l'angle et des longueurs des liaisons hydrogène sont données dans le Tableau 6.

La formule de coordination, selon la symbolique proposée par Muller & Roy (1974) est:



Les symboles supplémentaires $\rangle\langle$ et $\langle\rangle$ désignent respectivement les liaisons de type hydrogène O...H et les liaisons O—H concernant les molécules d'eau.

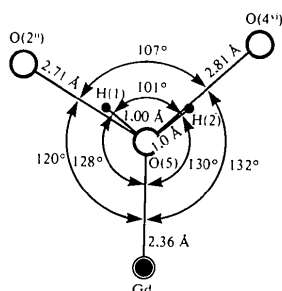


Fig. 3. Environnement de l'eau.

Discussion et conclusions

En examinant la projection de la structure suivant le plan xOy (Fig. 2), on remarque que les polyèdres de coordination du sodium et du gadolinium constituent un ensemble de motifs formant des chaînes de liaisons périodiques (p.b.c.) selon les directions [100], [010], [001], [110] et [011]. On note que les distances les plus courtes entre ces polyèdres correspondent à celles qui passent par un liaison hydrogène.

Les distances entre cations Na^+ et Gd^{3+} ($>6,5$ Å) ou cations de même nature ($\geq 5,728$ Å) sont suffisamment élevées pour admettre que leur environnement électronique ne subit que des perturbations mutuelles négligeables. De ce point de vue il semble justifié de comparer cette structure à celles des tétrahydrates des perrhénates de lanthanides $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, seules structures connues de perrhénates à ions lanthanidiques. Ces composés sont de trois types tous résolus avec:

— $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, triclinique, où l'ytterbium est octocoordiné par trois molécules d'eau et cinq tétraèdres ReO_4^- monodentés (Mashonkin, Ilyukhin & Belov, 1974);

— $\text{Dy}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, orthorhombique, où le dysprosium est nonacoordiné par trois molécules d'eau et six tétraèdres ReO_4^- monodentés (Mashonkin, Ionov, Ilyukhin & Belov, 1975);

— $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, monoclinique, où le lanthane est également nonacoordiné par trois molécules d'eau et six tétraèdres ReO_4^- monodentés (Mashonkin, Ilyukhin & Belov, 1975).

Dans ces trois structures, Ln^{3+} est en position générale; le polyèdre de coordination, très irrégulier, est formé par trois molécules d'eau et cinq ou six tétraèdres ReO_4^- monodentés. $\text{GdNa}(\text{ReO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ s'en différencie nettement: Gd^{3+} occupe un site de symétrie ponctuelle 222 et son polyèdre de coordination, assez régulier, est constitué par quatre molécules d'eau et quatre tétraèdres ReO_4^- monodentés.

Références

- AÏT ALI SLIMANE, Z., SILVESTRE, J.-P. & FREUNDLICH, W. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **287**, 409–410.
- BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1456–1465.
- BAUR, W. H. & ROLIN, J. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1448–1455.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORXFLS 3*. Report ORNL 59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III, Tableau 3.3.2.C. Birmingham: Kynoch Press.

- KHAN, A. A. & BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 683–693.
 MASHONKIN, V. P., ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1974). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **218**(5), 1086–1088.
 MASHONKIN, V. P., ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1975). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **224**(1), 92–94.

- MASHONKIN, V. P., IONOV, V. M., ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1975). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **222**(5), 1097–1099.
 MULLER, O. & ROY, R. (1974). *The Major Ternary Structural Families*, pp. 9–11. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1074–1077

Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

BY BERIT F. PEDERSEN

Institute of Pharmacy, University of Oslo, PO Box 1068 Blindern, Oslo 3, Norway

AND DAG SEMMINGSEN

Institute of Energy Technology, 2007 Kjeller, Norway

(Received 24 June 1981; accepted 15 October 1981)

Abstract

The crystal structure of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, has been refined to $R_w = 0.023$ and $R = 0.036$ for 610 neutron diffraction intensities collected at room temperature (294 K) for a unit cell with $a = 5.679$ (5), $b = 15.202$ (14), $c = 6.522$ (6) Å, $\beta = 118.43$ (4)°, and space group $I2/a$, $Z = 4$, $V = 495.2$ Å³, $d_c = 2.3$ g cm⁻³. The refinement was based on a model with anisotropic thermal motion for all atoms, and an isotropic secondary-extinction coefficient. The O–H bonds of the water molecule are 0.942 (3) and 0.959 (3) Å and hence significantly different. The difference, 0.017 (4) Å, is in accordance with spectroscopic stretching-frequency differences for the two O–H bonds. The water molecule donates two hydrogen bonds of 1.856 (2) and 1.941 (2) Å to sulfate O atoms. The shortest hydrogen bond is not linear, the O–H···O angle being 170.9 (2)°, whereas the other bond has an angle of 177.2 (2)°. H–H is 1.533 (3) Å and H–O–H 107.5 (2)°. The sulfate ion is definitely not a regular tetrahedron. The S–O distances are equal [1.474 (1) and 1.471 (1) Å], but the O–S–O angles are not [111.1 (1), 111.0 (1), 111.1 (1) and 106.3 (1)°], leading to differences in the O–O tetrahedral edges [2.429 (1), 2.432 (2), 2.426 (2) and 2.357 (1) Å]. The shortest edge is shared between the sulfate tetrahedron and the square-bipyramidal CaO_8 group.

Introduction

The crystal structure of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) has been the subject of several refinement studies since it was first determined from two-dimensional X-ray data

by Wooster (1936). The structure was refined from two-dimensional neutron data by Atoji & Rundle (1958), and from three-dimensional X-ray data by Cole & Lancucki (1974). The latter authors also carried out a refinement based on the neutron diffraction intensities of Atoji & Rundle (1958). However, the refinement could not be carried beyond an isotropic model.

Gypsum has also been extensively studied by spectroscopic methods (Behrenblut, Dawson & Wilkinson, 1973; Fokushima & Yanagida, 1972; McKnett, Dybowski & Vaughan, 1975) and of particular interest is the IR investigation performed by Seidl, Knop & Falk (1969) who found that the water molecules in gypsum are asymmetric. The extent of the asymmetry was measured by the difference between the two OH stretching frequencies of HDO molecules; this was found to be 90 cm⁻¹, corresponding to a difference of 0.02 Å in the O···O distance of the two hydrogen bonds. Although available structural data give similar indications only conclusions of marginal significance may be drawn. Many of the properties of gypsum are related to the presence and arrangement of the water molecules within the structure, and in order to study the dynamics of the water in gypsum in detail we found that a refinement based on three-dimensional neutron diffraction data was needed. The result of this work is reported here. Advantage has been taken of better scattering lengths and more modern methods for the treatment of absorption and extinction effects.

Experimental

Different unit cells have been chosen for gypsum (Bragg, 1937), and in order to facilitate comparison