

Cohésion de la structure selon a. La projection de la structure sur le plan (010) montre que, selon *a*, la cohésion du cristal n'est assurée que par des interactions entre deux plans de brome successifs situés à la limite des feuillettes; les distances entre les atomes de brome les plus proches sont de 3,634 et 3,742 Å. Ces valeurs inférieures aux contacts de van der Waals du brome (~3,90 Å) se rapprochent des distances Br—Br analogues observées dans d'autres composés (Guggenberger & Sleight, 1969). Selon cette même direction, les distances Mo—Mo intercluster sont supérieures à 6 Å.

Le thiobromure Mo₆Br₆S₃ est un nouveau composé du degré II du molybdène. Il constitue le premier exemple de condensation des motifs [Mo₆L₈] par l'intermédiaire de deux sommets opposés du cube L₈. De plus, ce composé présente un caractère bidimensionnel d'un type original dans la chimie des composés à motifs [M₆L₈]. En effet, parmi ceux-ci, les seuls à présenter des structures en couches sont les halogénures M₆X₁₂ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) (Schäfer *et al.*, 1967) et le chalcogénure Re₆Se₈Cl₂ récemment isolé au laboratoire (Perrin & Sergent, 1980; Leduc, Perrin & Sergent, 1983), dans lesquels des couches de motifs [M₆L₈] sont également insérées entre des couches d'halogène pour former des feuillettes. Dans les halogénures M₆X₁₂, les feuillettes ([M₆X₈]X_{4/2}X₂)[∞] sont imbriqués les uns dans les autres, tandis que dans le chalcogénure Re₆Se₈Cl₂ les atomes de chlore de deux feuillettes successifs se situent dans un même plan conduisant ainsi à l'alternance de couches planes de chlore et de motifs [Re₆Se₈]. Dans Mo₆Br₆S₃, les atomes de brome situés à la limite de deux feuillettes successifs se trouvent dans deux plans distincts et les feuillettes sont ainsi éloignées les uns des autres.

Des structures en couches un peu analogues à celle de Mo₆Br₆S₃ ont été observées avec certains halogénures de terres rares, en particulier ZrCl (Adolphson & Corbett, 1976). Cependant, ces derniers ne comportent plus de clusters M₆ car les octaèdres métalliques sont liés selon leurs arêtes pour conduire à des plans d'atomes métalliques séparés les uns des autres par des plans d'atomes d'halogène.

L'étude structurale du thiobromure Mo₆Br₆S₃ que nous avons présentée ici sera complétée par l'étude des propriétés physiques actuellement en cours et dont les premiers résultats ont montré le comportement semi-conducteur de ce composé.

Ce travail a bénéficié du soutien de la Direction des Recherches et Etudes Techniques, contrat DRET n° 80-651.

Références

- ADOLPHSON, D. G. & CORBETT, J. D. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 1820-1823.
 CHEVREL, R. (1974). Thèse d'Etat, Rennes.
 CHEVREL, R., SERGENT, M. & PRIGENT, J. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 1487-1498.
 FRANZEN, H. F. (1978). *Prog. Solid State Chem.* **12**, 1-39.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
 GUGGENBERGER, L. J. & SLEIGHT, A. W. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2041-2049.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 KEPERT, D. L. (1972). *The Early Transition Metals*. London, New York: Academic Press.
 LEDUC, L., PERRIN, A. & SERGENT, M. (1983). A paraître.
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse 3ème cycle, Rennes.
 McCANDLISH, L. E., STOUT, G. H. & ANDREWS, L. C. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245-249.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
 PERRIN, A. & SERGENT, M. (1980). *Bull. Soc. Chim. Fr.* (11-12), pp. 66-67.
 PERRIN, C., CHEVREL, R., SERGENT, M. & FISCHER, Ø. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 1505-1515.
 PERRIN, C., SERGENT, M. & PRIGENT, J. (1973). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **277**, 465-468.
 PERRIN, C., SERGENT, M., LE TRAON, F. & LE TRAON, A. (1978). *J. Solid State Chem.* **25**, 197-204.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
 SCHÄFER, H., VON SCHNERING, H. G., TILLACK, J., KUHNEN, F., WOHRLE, H. & BAUMANN, H. (1967). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 281-310.
 SERGENT, M., FISCHER, Ø., DECROUX, M., PERRIN, C. & CHEVREL, R. (1977). *J. Solid State Chem.* **22**, 87-92.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-311.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 418-420

Structure de l'Hydroxynitrate de Cadmium, Cd(OH)(NO₃)

PAR ANA-MARIA RODRIGUEZ ROLDAN, MICHÈLE LOUËR, JEAN-PAUL AUFFREDIC ET DANIEL LOUËR

Laboratoire de Cristallogénie (LA au CNRS n°254), Université de Rennes I, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 29 mars 1982, accepté le 25 novembre 1982)

Abstract. *M_r* = 191.4, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 324.2 (6) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 3.921 Mg m⁻³, *F*(000) = 3.891 (3), *b* = 7.407 (4), *c* = 11.249 (6) Å, *V* = 352, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å. The structure has been

solved from single-crystal data collected on a four-circle diffractometer by Patterson and Fourier syntheses. With anisotropic temperature factors, the final R value is 0.028 for 665 independent observed reflections. The NO_3 groups are symmetric bidentate and the Cd atoms are hexacoordinated by three $\text{O}(\text{NO}_3)$ and three OH groups, these polyhedra sharing corners in the [100] and [010] directions and edges in the [001] direction.

Introduction. De nombreux hydroxynitrates de métaux bivalents dérivent structurellement du type brucite; la classification cristallographique décrite par Louër, Louër & Grandjean (1973) propose deux types structuraux voisins ainsi que les formules chimiques compatibles avec ceux-ci. Il ressort de cette étude qu'un solide de formulation $M^{II}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, où M^{II} est un métal bivalent, ne peut appartenir à cette classification. Il s'avérerait donc intéressant de déterminer la structure cristalline du composé $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, car la structure de l'hydroxyde correspondant $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ est également isotype de celle de la brucite. L'étude structurale de $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3$ revêt par ailleurs un intérêt pour la compréhension de son schéma de décomposition thermique (Rodriguez Roldan, 1980). Le présent article décrit la synthèse originale de monocristaux de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ ainsi que la résolution de sa structure cristalline.

Partie expérimentale. L'hydroxynitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ apparaît lors de la décomposition thermique de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Nguyen, Louër & Weigel, 1969); il se présente alors sous forme pulvérulente. Tous les procédés d'hydrolyse lente d'une solution aqueuse du sel neutre décrits par Labarre (1976) se sont révélés infructueux pour obtenir des monocristaux. Aussi, un verre au nitrate de formule chimique $\text{KCd}(\text{NO}_3)_3$ a été préparé; porté à 463 K, sous la pression atmosphérique, il conduit à un liquide visqueux. Au bout de quelques semaines, de beaux monocristaux apparaissent. On peut penser que l'agent hydrolysant provient de l'eau résiduelle présente dans le verre lors de sa formation, ou bien de l'humidité atmosphérique. Les cristaux obtenus présentent une morphologie moyenne proche de celle d'un cube dont les arêtes peuvent atteindre le millimètre. Les analyses chimique, thermogravimétrique et radiocristallographique ont montré que le solide ainsi formé est $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$.

Les paramètres cristallins, déterminés à partir des clichés de Weissenberg et de précession, ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 raies enregistrées sur diffractomètre automatique. Les extinctions systématiques relevées sur les clichés ($h00$, $h = 2n + 1$; $0k0$, $k = 2n + 1$; $00l$, $l = 2n + 1$) sont compatibles avec le groupe spatial $P2_12_12_1$. Un monocristal de dimensions $0,04 \times 0,06 \times 0,05$ mm a été monté sur un diffractomètre automatique Nonius de type CAD-4. La mesure de l'intensité des réflexions hkl a été effectuée à

température ambiante. Ces intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption ont été négligées ($\mu = 6,53 \text{ mm}^{-1}$). Mode de balayage $\omega/2\theta$; distance cristal-compteur 173 mm; ouverture du compteur $(2,8 + 0,50 \tan \theta)^\circ$; nombre de réflexions non nulles 690; nombre de réflexions avec $I > \sigma(I)$ 665. L'atome de cadmium a été localisé par la résolution de la fonction de Patterson, et les atomes d'oxygène et d'azote par une synthèse de Fourier-différence. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope, puis anisotrope, ont été affinés par un programme dérivé de *SFLS-5* (Prewitt, 1966) qui minimise la fonction $\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2$. Le schéma de pondération utilisé tient compte de la statistique de comptage (McCandlish, Stout & Andrews, 1975): $w^{-1} = \sigma_F^2 = (1/4)[\sigma(I)/I + (0,04)^2 I]$; $R = 0,028$, $R_w = 0,037$, $S = 1,23$.* Les facteurs de diffusion atomique ont été calculés selon la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957); $f_j = A_j \exp(-a_j \sin^2 \theta / \lambda^2) + B_j \exp(-b_j \sin^2 \theta / \lambda^2) + C_j$; les constantes A_j , B_j , C_j , a_j , b_j sont tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées à l'atome de cadmium avec les coefficients f' et f'' extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique des six atomes indépendants sont indiqués dans le Tableau 1; la numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1 qui représente une vue générale de la structure. Les valeurs des distances et angles de liaison sont rassemblées dans le Tableau 2.

Groupement nitrate. L'ion nitrate est bidentate symétrique: deux atomes d'oxygène [O(2) et O(3)] sont liés au même cation et les deux liaisons Cd—O ainsi formées diffèrent de moins de 0,2 Å [2,488 (6) et 2,542 (5) Å]. L'atome d'oxygène O(2) est 'ponteur' entre deux cations. L'atome d'oxygène O(3) est relié à un seul atome de cadmium, tandis que O(1) n'est pas lié au cadmium (Fig. 1). Le groupement nitrate appartient donc à la classe II_2 de la classification des différentes géométries de l'ion nitrate dans les composés cristallins, proposée par Leclaire (1979). Les distances N—O

* 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 38264; 5 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

	$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij}(\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j)$			
	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Cd	0,0638 (1)	0,2207 (8)	0,12396 (5)	1,339 (6)
O(1)	0,433 (2)	0,4116 (10)	0,4458 (5)	2,8 (1)
O(2)	0,090 (2)	0,4437 (8)	0,2955 (5)	1,9 (1)
O(3)	0,361 (2)	0,1937 (7)	0,3190 (5)	2,0 (1)
OH	0,569 (2)	0,3412 (8)	0,0769 (4)	1,25 (8)
N	0,300 (2)	0,3476 (9)	0,3575 (5)	1,4 (1)

Tableau 2. Principales valeurs des distances (Å) et angles de liaison (°) (les écarts types sont indiqués entre parenthèses)

Cd ^I -O(2 ^I)	2,542 (5)	OH ^I -Cd-OH ^{II}	123,9 (2)
Cd ^I -O(3 ^I)	2,488 (6)	OH ^I -Cd-O(2 ^{IV})	102,1 (2)
Cd ^I -O(2 ^{IV})	2,321 (5)	OH ^{III} -Cd-O(2 ^{IV})	132,5 (2)
Cd ^I -OH ^I	2,223 (5)	OH ^{III} -Cd-OH ^I	80,7 (2)
Cd ^I -OH ^{II}	2,186 (5)	OH ^{III} -Cd-OH ^{II}	81,5 (2)
Cd ^I -OH ^{III}	2,306 (4)	OH ^{III} -Cd-O(2 ^{IV})	102,1 (2)
OH ^I -OH ^{II}	3,89 (10)	O(3 ^I)-Cd-O(2 ^{IV})	72,8 (2)
OH ^I -OH ^{III}	2,933 (7)	O(3 ^I)-Cd-OH ^I	130,9 (2)
OH ^I -O(2 ^I)	3,178 (7)	O(3 ^I)-Cd-OH ^{II}	87,3 (2)
OH ^I -O(2 ^{IV})	4,159 (7)	O(2 ^I)-Cd-OH ^{II}	87,3 (2)
OH ^I -O(3 ^I)	3,045 (7)	O(2 ^I)-Cd-OH ^I	132,5 (2)
OH ^{II} -O(2 ^{IV})	3,534 (7)	O(2 ^I)-Cd-O(2 ^{IV})	106,8 (1)
OH ^{II} -OH ^{III}	2,933 (7)	Code de symétrie	
OH ^{II} -O(3 ^I)	4,254 (8)	(i) x, y, z	
OH ^{II} -O(2 ^I)	3,274 (7)	(ii) $x-1, y, z$	
O(2 ^{IV})-OH ^{III}	3,597 (6)	(iii) $x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, -z$	
O(2 ^{IV})-O(3 ^I)	2,856 (8)	(iv) $-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$	
Groupement nitrate			
N ^I -O(1 ^I) = d_1^*	1,217 (8)	O(1 ^I)-N-O(2 ^I) = δ^*	119,8 (6)
N ^I -O(2 ^I) = d_2^*	1,289 (7)	O(1 ^I)-N-O(3 ^I) = \hat{a}^*	124,1 (6)
N ^I -O(3 ^I) = d_3^*	1,242 (8)	O(2 ^I)-N-O(3 ^I) = \hat{c}^*	116,1 (6)

* $d_1, d_2, d_3, \hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ sont les notations utilisées par Leclaire (1979).

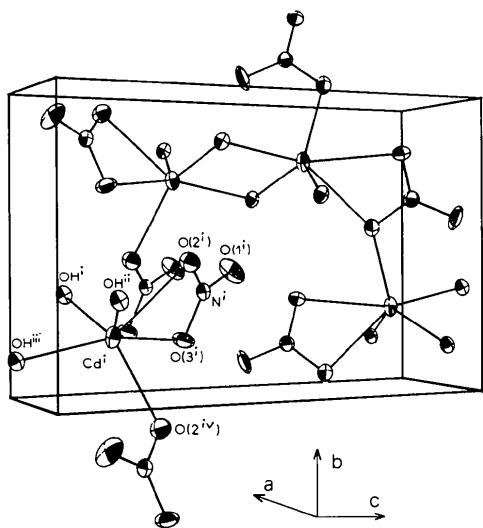


Fig. 1. Vue générale de la structure.

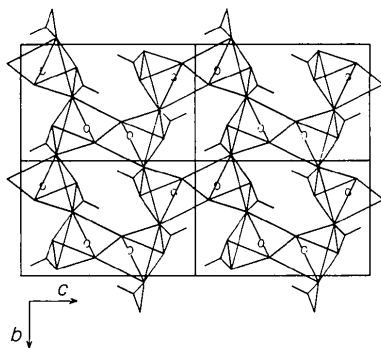


Fig. 2. Projection de quatre mailles parallèlement à (100).

et les angles O—N—O sont tout à fait comparables aux valeurs trouvées dans la littérature pour ce type de groupement nitrate dans la classe II₂ (Leclaire, 1979) (Tableau 2).

Coordination de l'atome de cadmium. Les atomes de cadmium sont hexacoordinés comme le montre clairement la Fig. 1. Chacun est entouré de trois groupements OH, deux atomes d'oxygène du même nitrate et un atome d'oxygène d'un autre groupement nitrate. L'ensemble forme une bipyramide à base trigonale 'monocapée' dont la base est formée par deux ions hydroxyle (OH^I et OH^{II}) et l'atome d'oxygène O(2^{IV}); les deux sommets sont occupés par l'atome O(3^I) et le groupement OH^{III}; O(2^I) enfin est placé au-dessus d'une des faces du polyèdre. Les distances Cd—O sont comprises entre 2,186 (5) et 2,542 (5) Å.

Enchaînement des polyèdres de coordination. La Fig. 2, représentant une projection de la structure parallèlement à l'axe [100], montre l'enchaînement des polyèdres de coordination. Parallèlement à [010] on note l'existence de chaînes de polyèdres échangeant un sommet [O(2)]. Ces chaînes sont reliées entre elles dans la direction [001], un polyèdre sur deux mettant en commun une arête formée par deux groupements OH. Ce sont les groupements OH qui, reliés chacun à trois atomes de cadmium, assurent la liaison entre les polyèdres parallèlement à [100].

La structure de Cd(OH)(NO₃) présente donc un caractère tridimensionnel, sans relation apparente avec les structures lamellaires habituelles des hydroxynitrates des métaux bivalents. Cette caractérisation confirme tout à fait la classification prévisionnelle proposée par Louër *et al.* (1973) selon laquelle la structure d'un hydroxynitrate de formule chimique M^{II}(OH)(NO₃) ne peut dériver du type brucite.

Références

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- LABARRE, J. (1976). Thèse de 3^{ème} cycle, Rennes.
- LECLAIRE, A. (1979). *J. Solid State Chem.* **28**, 235–244.
- LOUËR, M., LOUËR, D. & GRANDJEAN, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1696–1703.
- MCCANDLISH, L. E., STOUT, G. H. & ANDREWS, L. C. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245–249.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- NGUYEN, D., LOUËR, D. & WEIGEL, D. (1969). *C.R. Acad. Sci.* **269**, 1444–1447.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program.*
- RODRIGUEZ ROLDAN, A. M. (1980). Thèse de 3^{ème} cycle, Rennes.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.