

un polyèdre  $\text{KO}_7$ . Ainsi les atomes d'oxygène sont tricoordinés sauf O(4) qui est tétracoordiné. Les polyèdres  $\text{ThO}_8$  partagent quatre de leur arêtes avec des polyèdres  $\text{KO}_7$ ; ces derniers partagent entre eux deux de leurs arêtes et une seule avec un polyèdre  $\text{ThO}_8$ .

Les cations se regroupent dans des plans moyens (001) distants de  $c/4$ , avec un écart maximum  $\Delta z = 0,119 \text{ \AA}$ . Une projection de la structure selon  $c$  et comprenant les atomes tels que  $0,01 < z < 0,24$  (Fig. 1) fait apparaître un site anionique vide et les relations géométriques entre les mailles quadratiques de  $\text{K}_4\text{Th}(\text{MoO}_4)_4$  et de  $\text{CaWO}_4$  (Kay, Fraser & Almodovar, 1964):  $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_S + \mathbf{b}_S$ ,  $\mathbf{b} = -\mathbf{a}_S + 2\mathbf{b}_S$ ,  $\mathbf{c} = \mathbf{c}_S$ . La maille du molybdate double a donc une surface de base égale à cinq fois celle de la scheelite  $\text{CaWO}_4$ . La Fig. 2 représente les tétraèdres  $\text{MoO}_4$ , les atomes de thorium et de potassium contenus dans une demi-maille ( $0 \leq z \leq 0,5$ ) en projection selon  $c$ ; les cations  $\text{K}^+$  et  $\text{Th}^{4+}$  sont ordonnés selon des séquences Th–K–K–K–K dans les directions  $[120] = [100]_S$  et  $[\bar{2}10] = [010]_S$ . Les sites anioniques vides et occupés par  $\text{MoO}_4^{2-}$  s'ordonnent selon la même période sur des rangées parallèles aux précédentes de sorte que, dans les plans moyens (001), les polyèdres  $\text{KO}_7$  entourent les lacunes (Fig. 2). L'arrangement atomique est très similaire à celui de la scheelite bien

que la présence de lacunes anioniques abaisse la coordinence des cations les plus polarisables et modifie les connections des polyèdres  $\text{KO}_7$  correspondants.

#### Références

- BUSHUEV, N. N., TRUNOV, V. K. & GIZHINSKII, A. R. (1975). *Russ. J. Inorg. Chem.* **20**(3), 337–339.  
 FISCHER, R. X. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 258–262.  
 HUYGHE, M., LEE, M. R., QUARTON, M. & ROBERT, F. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 244–246.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 KAY, M. I., FRASER, B. C. & ALMODOVAR, I. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 504–506.  
 LEE, M. R. & MAHÉ, P. (1974). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **279**, 1137–1140.  
 PAGÈS, M. & FREUNDLICH, W. (1972). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2797–2801.  
 TABUTEAU, A., PAGÈS, M. & FREUNDLICH, W. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 691–698.  
 THORET, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 1431–1434.  
 THORET, J. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 237–261.  
 TRUNOV, V. K. & BUSNEV, N. N. (1969). *Radiokhimiya*, **11**, 245–247.  
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.  
 WATKIN, D. J., CARRUTHERS, J. R. & BETTERIDGE, P. W. (1987). *CRYSTALS User Guide*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.  
 ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 501–504.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 1799–1803

## Variétés de Haute et Basse Température du Sélénure Double de Cuivre et de Germanium

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, P. LARUELLE ET J. RIVET

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS, URA 200 (Laboratoire de Physique),  
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologique de Paris, 4 Avenue de l'Observatoire,  
 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 8 avril 1990, accepté 12 janvier 1991)

**Abstract.** Octacopper germanium hexaselenide,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $M_r = 1054,7$ , hexagonal  $P6_3cm$  for the low-temperature form with  $a = 12,648$  (5) and  $c = 11,76$  (4)  $\text{Å}$ ,  $V = 1629$  (6)  $\text{Å}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $F(000) = 2808$ ; and  $P6_3mc$  for the high-temperature form with  $a = 7,307$  (3),  $c = 11,75$  (1)  $\text{Å}$ ,  $V = 543$  (1)  $\text{Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 936$ .  $D_m = 6,60$  (8),  $D_x = 6,60 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71069 \text{ Å}$ ,  $\mu = 40,0 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$  for the low-temperature form with final  $R = 0,059$  for 787 observed reflections and  $T = 350 \text{ K}$  for the high-temperature form with final  $R = 0,061$  for 268 observed reflections. In both structures the Ge atoms

are in a tetrahedral coordination while the Cu atoms are in triangular or in tetrahedral coordinations of Se atoms. At 328 K  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  exhibits a reversible phase transition, the passage of the high-temperature form to the low-temperature one resulting from ordering of the Cu atoms.

**Introduction.** Lors de l'étude du diagramme de phase du système  $\text{GeSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$  deux composés définis  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  et  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  ont été caractérisés. Le second possède un point de fusion incongruent à 1083 K et il présente un changement de phase réversible et rapide

à 328 K (Carcaly, Chézeau, Rivet & Flahaut, 1973). L'incongruence de Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> rend sa préparation et sa cristallisation délicates.

**Partie expérimentale.** Les monocristaux ont été sélectionnés au sein d'une préparation faite par mélange des trois éléments broyés: cuivre, germanium et sélénium en proportions stoechiométriques. Le mélange est placé dans une ampoule scellée sous vide qui est chauffée progressivement en sept jours jusqu'à 1073 K, puis portée brusquement à 1273 K pendant trois heures, la préparation est terminée par une trempe à l'air. Pour obtenir des cristaux suffisamment gros il convient ensuite de faire un recuit de trois mois environ à 923 K, suivi d'une trempe à l'eau. Le monocristal étudié a été choisi au sein de la préparation ainsi obtenue.

C'est un polyèdre à neuf faces dont les dimensions varient entre 40 et 55 μm environ. Les corrections d'absorption ont été réalisées à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), les valeurs maximale et minimale du facteur de transmission sont respectivement 0,355 et 0,174; la masse volumique  $D_m$  a été mesurée par pycnométrie à 293 K; quinze réflexions indépendantes ont été utilisées pour affiner les paramètres de la maille ( $6,5 \leq \theta \leq 11,22^\circ$ ). 1105 réflexions indépendantes ont été enregistrées à 293 K à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex-Nicolet P3F ( $\sin\theta/\lambda$  max. =  $0,755 \text{ \AA}^{-1}$ );  $0 \leq h \leq 19$ ,  $-9 \leq k \leq 0$ ,  $0 \leq l \leq 17$ ; balayage  $\omega-2\theta$ ,  $2\theta$  varie de  $2\theta_1 - 1,0^\circ$  à  $2\theta_2 + 1,0^\circ$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène. Trois réflexions de contrôle: 660, 600 et 060 sont vérifiées toutes les cinquante mesures. La valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité est  $\sigma_i = 0,02$ ; les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; les 787 plus fortes réflexions ont été utilisées dans les affinements; l'écart-type  $\sigma(I)$  sur la mesure de l'intensité  $I$  est déduit de l'écart-type  $\sigma_c$  sur le taux de comptage et l'écart-type  $\sigma_i$  sur la variation de l'intensité des réflexions de référence par la relation:  $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$ .

Lorsque l'on chauffe le cristal au-dessus de 328 K certaines réflexions disparaissent et il ne reste que les réflexions de sous-structure avec une nouvelle maille hexagonale plus petite. Pour être assuré de n'avoir plus de réflexions de surstructure, quatre réflexions assez fortes appartenant à la surstructure seulement ont mesurées: 050, 024, 204 et 400. Après quelques minutes de chauffage on vérifie que les intensités de ces quatre réflexions sont devenues nulles.

Les quinze réflexions fortes qui avaient été affinées pour trouver les paramètres de la maille de surstructure sont des réflexions qui appartiennent aussi à la sous-structure; elles ont donc été réaffinées pour

Tableau 1. *Cordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes et facteurs d'occupation des sites de la sous-structure*

$$B_{\text{eq}} = (8/3)\pi^2 \sum U_{ij}$$

Site	Facteurs			$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$		
	d'occupation	x	y			
Se(1)	2(a)	1	0	0	1,09	
Se(2)	2(b)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,450 (1)	3,40
Se(3)	6(c)	1	0,8218 (2)	0,1782	0,249 (1)	1,00
Se(4)	2(b)	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,083 (1)	1,75
Ge	2(a)	1	0	0	0,1979 (8)	0,72
Cu(1)	6(c)	$\frac{2}{3}$	0,5293 (7)	0,4707	0,088 (2)	4,14
Cu(2)	6(c)	$\frac{2}{3}$	0,437 (3)	0,563	0,256 (3)	7,85
Cu(3)	6(c)	$\frac{2}{3}$	0,4668 (9)	0,5332	0,327 (1)	4,60
Cu(4)	6(c)	1	0,8137 (5)	0,1863	0,457 (1)	7,98

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et écarts-type, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille de la sous-structure*

Ge—Se(1)	2,326 (9)		Cu(3)—Se(2)	2,22 (1)	
Ge—Se(3)	2,334 (4)	× 3	Cu(3)—Se(3)	2,476 (8)	× 2
Cu(1)—Se(2)	2,38 (1)		Cu(3)—Se(4)	3,33 (2)	
Cu(1)—Se(4)	2,48 (1)		Cu(4)—Se(4)	2,382 (9)	
Cu(1)—Se(3)	2,66 (1)	× 2	Cu(1)—Se(1)	2,411 (7)	
Cu(2)—Se(4)	2,42 (2)		Cu(4)—Se(3)	2,442 (8)	
Cu(2)—Se(3)	2,57 (2)	× 2	Cu(4)—Se(2)	3,663 (2)	
Cu(2)—Se(2)	2,62 (3)		Cu(2)...Cu(3)	0,91 (3)	

trouver les paramètres de la sous-structure; trois réflexions de contrôle: 220, 240 et 004 sont vérifiées toutes les cinquante mesures. La valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité est  $\sigma_i = 0,02$ ; les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que de l'absorption en utilisant le même modèle que pour les mesures à la température ambiante.

La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980), suivi de plusieurs séries de Fourier. Les affinements (sur  $F$ ) des positions atomiques et des paramètres thermiques anisotropes ont été réalisés avec le programme ORXFLS de Busing (1971) modifié (ordinateur: UNISYS-SPERRY 1100/1). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, pp. 71–78); l'extinction secondaire a été corrigée, elle est sensiblement isotrope, de type I défini par Becker & Coppens (1975): cristal mosaïque avec une distribution angulaire gaussienne d'écart-type  $\sigma = 13''$ .  $S = 14$ .  $\Delta/\sigma$  max.  $< 10^{-4}$ . Pour les 268 réflexions les plus fortes  $R = 0,061$  et  $wR = 0,047$  avec  $w = 1/\sigma(F)$ .

L'attribution des sites est fondée sur l'observation des environnements et des distances interatomiques. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le

Tableau 3. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes de la surstructure*

$$B_{\text{eq}} = (8/3)\pi^2 \sum U_{ij}$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Se(1)	0	0	0	0,81
Se(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	-0,0189 (8)	0,66
Se(3)	0,6402 (3)	0	0,4426 (8)	0,84
Se(4)	0,1805 (3)	0	0,2447 (9)	0,74
Se(5)	0,3308 (3)	0,8438 (2)	0,2294 (8)	0,58
Se(6)	0,6581 (3)	0	0,0717 (8)	0,78
Ge(1)	0	0	0,198 (1)	0,47
Ge(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,1799 (7)	0,37
Cu(1)	0,3535 (5)	0,1539 (4)	0,0630 (8)	2,95
Cu(2)	0,5525 (4)	0	0,2544 (9)	1,77
Cu(3)	0,3361 (6)	0,1979 (4)	0,3262 (8)	2,08
Cu(4)	0,1851 (4)	0	0,455 (1)	1,53
Cu(5)	0,3700 (4)	0,8709 (4)	0,4359 (8)	2,89

Tableau 4. *Distances interatomiques (Å) et écarts type, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille de la surstructure*

Ge(1)—Se(1)	2,32 (2)		Cu(3)—Se(3)	2,354 (5)
Ge(1)—Se(4)	2,349 (5)	× 3	Cu(3)—Se(4)	2,476 (6)
Ge(2)—Se(5)	2,331 (3)	× 3	Cu(3)—Se(5)	2,494 (6)
Ge(2)—Se(2)	2,34 (1)		Cu(3)—Se(6)	3,49 (1)
Cu(1)—Se(3)	2,440 (5)		Cu(4)—Se(1)	2,400 (6)
Cu(1)—Se(6)	2,457 (4)		Cu(4)—Se(6)	2,409 (7)
Cu(1)—Se(5)	2,575 (7)		Cu(4)—Se(4)	2,48 (1)
Cu(1)—Se(4)	2,980 (8)		Cu(4)—Se(3)	3,945 (3)
Cu(2)—Se(3)	2,47 (1)		Cu(5)—Se(6)	2,434 (7)
Cu(2)—Se(5)	2,512 (5)	× 2	Cu(5)—Se(2)	2,444 (4)
Cu(2)—Se(6)	2,53 (1)		Cu(5)—Se(5)	2,47 (1)
			Cu(5)—Se(3)	2,961 (5)

Tableau 1, les distances interatomiques dans le Tableau 2.

Le Tableau 2 montre que les atomes Cu(2) et Cu(3) sont très proches l'un de l'autre. Puisque ces sites ne sont que partiellement occupés (respectivement 1/3 et 2/3) et que la somme des coefficients d'occupation est égale à 1, deux atomes de cuivre n'occupent pas, en réalité, deux sites voisins dans la même maille.

Pour l'étude de la surstructure nous entrons directement tous les atomes de la sous-structure dans la maille de surstructure après le calcul des coordonnées atomiques de tous les atomes par la matrice de transformation qui permet de passer de la petite à la grande maille.

Nous affinons les facteurs d'occupation des sites de tous les atomes et en quelques cycles certains s'annulent d'autres atteignent la valeur 1. L'extinction secondaire a été corrigée (selon Becker & Coppens, 1975), elle est également isotrope et de type I: cristal mosaïque avec une distribution angulaire gaussienne d'écart-type  $\sigma = 17''$ .  $S = 11$ .  $\Delta/\sigma \text{ max.} = 10^{-4}$ . Pour les 787 réflexions les plus fortes,  $R = 0,059$  et  $wR = 0,043$  avec  $w = 1/\sigma(F)$ .

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes sont donnés dans le Tableau 3, les distances interatomiques dans le Tableau 4.\* Dans les deux structures les fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier des différences atteignent  $5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

**Discussion. Surstructure.** La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à la direction c.

Les deux atomes de germanium sont à l'intérieur de tétraèdres de sélénium, tétraèdres indépendants les uns des autres. Il y a cinq sites différents pour les atomes de cuivre. Le cuivre Cu(1) est dans un tétraèdre d'atomes de sélénium. Il est presque dans le plan Se(3), Se(5), Se(6) (à 0,3 Å de ce plan). La quatrième distance Cu(1)—Se(4) est beaucoup plus longue que les trois premières (Tableau 4). Le cuivre Cu(5) a un environnement très semblable. Il se trouve à 0,4 Å du plan Se(2), Se(5), Se(6) et la quatrième distance Cu(5)—Se(3) est là aussi beaucoup plus longue que les trois autres. Le cuivre Cu(2) est à l'intérieur d'un tétraèdre irrégulier de sélénium mais les quatre distances Cu—Se sont très proches. Le cuivre Cu(3) est pratiquement dans le plan Se(3), Se(4), Se(5) (à 0,02 Å de ce plan) et le cuivre Cu(4) est exactement dans le triangle formé par Se(1), Se(4) et Se(6). Les tétraèdres de coordination des atomes de germanium et de cuivre Cu(2) sont indépendants entre eux pour un même site mais liés aux polyèdres de coordination des autres atomes de cuivre qui eux ne sont pas indépendants.

Les tétraèdres Cu(1)Se<sub>4</sub> sont liés aux tétraèdres Cu(2)Se<sub>4</sub> par les arêtes Se(3) et Se(6), et aux tétraè-

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54017: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

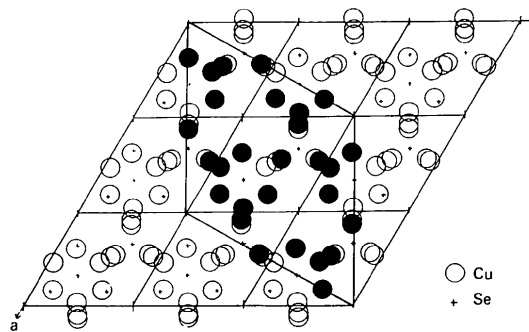


Fig. 1. Projection de la maille de la surstructure, parallèlement à la direction c, montrant sa relation avec neuf mailles de la sous-structure (les cercles noirs représentent les atomes de cuivre, les cercles blancs montrent les sites vides de la sous-structure).

dres Ge(1)Se<sub>4</sub> par les sommets Se(4). Les tétraèdres Cu(2)Se<sub>4</sub> sont liés aux tétraèdres Ge(2)Se<sub>4</sub> par les sommets Se(5) et aux triangles Cu(3)Se<sub>3</sub> par les sommets Se(3). Les triangles Cu(3)Se<sub>3</sub> sont liés aux tétraèdres Ge(1)Se<sub>4</sub> par les sommets Se(4) et aux tétraèdres Ge(2)Se<sub>4</sub> par les sommets Se(5). Les triangles Cu(4)Se<sub>3</sub> sont liés à deux tétraèdres Ge(1)Se<sub>4</sub> différents soit par les sommets Se(4), soit par les sommets Se(1). Ils sont également liés aux tétraèdres Cu(2)Se<sub>4</sub> par les sommets Se(6). Les tétraèdres Cu(5)Se<sub>4</sub> sont liés à deux tétraèdres Ge(2)Se<sub>4</sub> différents soit par les sommets Se(2), soit par les sommets Se(5). Ils sont également liés à deux tétraèdres différents Cu(2)Se<sub>4</sub> soit par les sommets Se(6), soit par les sommets Se(3).

*Sous-structure.* La Fig. 2 donne une projection de la structure parallèlement à la direction c.

Les atomes de germanium sont à l'intérieur de tétraèdres presque réguliers d'atomes de sélénium. Les tétraèdres sont indépendants les uns des autres. Les atomes de cuivre Cu(1) sont dans des tétraèdres de sélénium. Il en est de même pour les atomes de cuivre Cu(2). Les atomes de cuivre Cu(3) et Cu(4) ont un environnement triangulaire de sélénium. Cu(3) est à 0,17 (2) Å du plan Se(2), Se(3), Se(3) et Cu(4) est dans le plan Se(4), Se(1), Se(3).

Les sites des atomes de cuivre ne sont pas tous complètement remplis. Seul Cu(4) est totalement plein. Cu(1) et Cu(3) ont un facteur d'occupation égal à 0,66666 et Cu(2) à 0,33333. Les distances Cu...Cu sont petites en réalité deux sites voisins de cuivre ne sont pas occupés dans la même maille.

Les tétraèdres Cu(1)Se<sub>4</sub> sont liés à deux tétraèdres GeSe<sub>4</sub> différents. Les atomes de cuivre Cu(2) et Cu(3) sont dans le même tétraèdre de sélénium mais si le cuivre Cu(2) est bien à l'intérieur de ce tétraèdre, le cuivre Cu(3) est sensiblement dans l'une des faces Se(2), Se(3), Se(3) [à 0,17 (2) Å de ce plan] son environnement est donc triangulaire. Une arête du tétraèdre initial est commune avec le tétraèdre de

coordination du cuivre Cu(1). Le cuivre Cu(4) a aussi un environnement triangulaire, mais il se trouve exactement dans le plan de ce triangle. Ce triangle partage une arête avec le tétraèdre GeSe<sub>4</sub>, ils sont liés entre eux par les sommets Se(4) et ils sont liés également aux polyèdres d'environnement des atomes de cuivre Cu(2) et Cu(3) et aux tétraèdres de coordination du Cu(1) par des sommets.

Cette structure présente des plans riches en cuivre, plans parallèles aux faces latérales de la maille.

*Passage d'une maille à l'autre.* Lorsque l'on chauffe le cristal Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> on observe une transition à 328 K et l'on passe de la maille de surstructure à la maille de sous-structure. Au cours de la transition l'environnement des atomes de germanium reste pratiquement le même.

Par contre si les environnements des atomes de cuivre restent peu différents les occupations des sites sont complètes dans la surstructure et partielles dans la sous-structure. Un seul atome de cuivre Cu(4) qui occupait complètement son site dans la sous-structure se dédouble en deux sites dans la surstructure. Si l'environnement était triangulaire dans la première maille il donne deux sites dont l'environnement est triangulaire pour l'un [Cu(4)] et tétraédrique pour l'autre [Cu(5)]. De la sous-structure désordonnée à haute température on passe par refroidissement à la surstructure ordonnée.

Finalement ces deux structures sont constituées d'un assemblage lâche d'atomes de sélénium, assemblage qui ne dérive ni d'une structure hexagonale compacte ni d'un arrangement cubique à faces centrées. D'ailleurs l'assemblage observé ne ménage entre les atomes de sélénium que des cavités tétraédriques, les unes occupées par un métal, les autres vides.

A l'intérieur des tétraèdres le cuivre se rapproche d'une face ou même se tient dans cette face et l'on observe une coordination triangulaire. Bien que peu courante cette coordination du cuivre se rencontre dans d'autres types de structures tels que Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> (Donnay, Donnay & Kullerud, 1958), CuAgS (Frueh, 1955), La<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>S<sub>14</sub> (Collin & Laruelle, 1971) ou Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> (Jaulmes, Rivet & Laruelle, 1977).

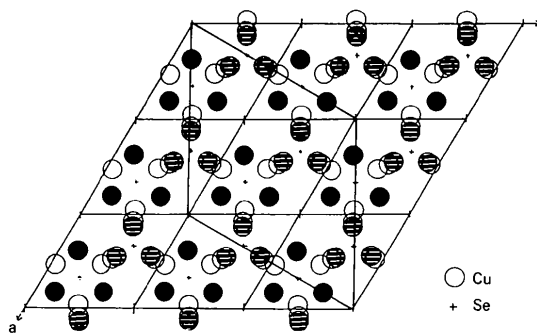


Fig. 2. Projection de neuf mailles de la sous-structure, parallèlement à la direction c (les cercles noirs montrent les sites pleins, les cercles blancs représentent les sites aux deux tiers pleins, les cercles hachurés les sites remplis au tiers).

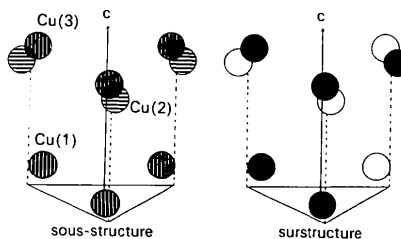


Fig. 3. Evolution de l'occupation des sites des atomes Cu(1), Cu(2), Cu(3), lors du passage de la sous-structure à la surstructure.

Le passage de la sous-structure à la surstructure s'effectue par la mise en ordre des sites de cuivre comme le montre la Fig. 3.

Nous tenons à remercier M. A. Mazurier qui nous a apporté son aimable collaboration lors des mesures expérimentales et Mme R. Ollitrault-Fichet pour la préparation des cristaux.

#### Références

BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.

CARCALY, C., CHÉZEAU, N., RIVET, J. & FLAHAUT, J. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1191–1195.  
COLLIN, G. & LARUELLE, P. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 175–176.  
DONNAY, G., DONNAY, J. D. H. & KULLERUD, G. (1958). *Am. Mineral.* **43**, 228–242.  
FRUEH, A. J. (1955). *Z. Kristallogr.* **106**, 299–307.  
JAULMES, S., RIVET, J. & LARUELLE, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 540–542.  
MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.  
MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 1803–1805

## Structures of Trimethyloxosulfonium Salts. V. The *catena*-Tri- $\mu$ -chloro-cadmate and the *catena*-Tri- $\mu$ -bromo-cadmate

BY RENÉ PUGET, MICHEL JANNIN, CHRISTINE DE BRAUER AND RENÉ PERRET

Laboratoire de Physique du Solide, associé au CNRS (URA 785), Université de Bourgogne, BP 138, 21004 Dijon CEDEX, France

(Received 15 July 1990; accepted 11 December 1990)

**Abstract.**  $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}][\text{CdCl}_3]$ ,  $M_r = 311.93$ , orthorhombic, *Pnma*,  $a = 6.688$  (1),  $b = 10.147$  (2),  $c = 13.446$  (2) Å,  $V = 912.5$  (5) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.270$ ,  $D_m = 2.25$  (8) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 3.424$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 600$ ,  $T = 293$  K, final  $R = 0.015$ ,  $wR = 0.017$  for 1256 independent observed reflections.  $[(\text{CH}_3)_3\text{SO}][\text{CdBr}_3]$ ,  $M_r = 445.3$ , orthorhombic, *Pnma*,  $a = 6.946$  (1),  $b = 10.543$  (2),  $c = 13.782$  (2) Å,  $V = 1009.3$  (6) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.928$ ,  $D_m = 2.90$  (8) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 14.053$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 816$ ,  $T = 293$  K, final  $R = 0.014$ ,  $wR = 0.016$  for 808 independent observed reflections. These two compounds are isotopic. Each Cd atom is coordinated by six halogen atoms, giving a quasi-regular octahedron; the octahedra, linked by sharing two opposite faces, form linear anionic chains parallel to the *a* axis. The pyramidal thiocations  $(\text{CH}_3)_3\text{SO}^+$ , located between the anionic chains, have only one symmetry plane. The H atoms were located.

**Introduction.** In previous papers, we have described the structures of trimethyloxosulfonium iodide, bromide, chloride, nitrate and chromate (Jannin, Puget, de Brauer & Perret, 1991*a,b,c*; de Brauer, Jannin, Puget & Perret, 1991). In this paper, we describe the structures of the isostructural *catena*-trichlorocadmate and *catena*-tribromocadmte salts.

**Experimental.** The crystals were obtained by slow evaporation of aqueous solutions in which  $(\text{CH}_3)_3\text{SOX}$  and  $\text{CdX}_2$  ( $X = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ) were dissolved in stoichiometric proportions.

The bromide: prismatic colorless crystals, density measured by pycnometry in xylene,  $D_m = 2.90$  (8) Mg m<sup>-3</sup>, crystal size  $0.18 \times 0.19 \times 0.20$  mm. Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer. Unit-cell dimensions from least-squares refinement of 25 reflections with  $5 < \theta < 13^\circ$ . Systematic absences  $0kl$  ( $k + l = 2n$ ) and  $hk0$  ( $h = 2n$ ). Space group *Pn2<sub>1</sub>a* (No. 33) or *Pnma* (No. 62).  $\omega/2\theta$  scan, scan width  $1.2^\circ$ .  $1 < \theta < 30^\circ$ .  $-9 < h < 9$ ,  $-12 < k < 12$ ,  $0 < l < 16$ . Four orientation reference reflections (020,  $\bar{1}\bar{2}2$ ,  $\bar{1}\bar{2}\bar{2}$ ,  $\bar{2}\bar{3}2$ ) every 200 scans showed no significant variation. Four intensity reference reflections ( $0\bar{5}1$ ,  $\bar{1}\bar{2}2$ ,  $\bar{1}\bar{3}1$ ,  $0\bar{4}\bar{6}$ ) recorded every 2 h showed fading of 11.5% during 232 h; decay corrections. 8788 measured reflections, 4480 with  $I > 3\sigma(I)$ . Lorentz and polarization corrections. Absorption corrections from  $\psi$  scans: relative transmission factor between 0.830 and 0.999. 816 reflections after averaging:  $R_{\text{int}} = 0.027$ . Patterson function used for structure determination in *Pnma*. H atoms from difference Fourier synthesis. Anisotropic full-matrix least-squares refinement (on *F*) for non-H atoms, isotropic for H atoms. Extinction coefficient refined:  $g = 1.9730 \times 10^{-7}$  (Stout & Jensen, 1968). Unit weights. 69 vari-