

*Acta Cryst.* (1964). **17**, 311

**The crystal structure of hexacyanomanganates(III) of bivalent cations.** By ADOLFO FERRARI, EMANUELE MORISI and MARIA ELEONORA TANI, *Institute of Chemistry, University of Parma, Italy*

(Received 7 June 1963)

As we indicated in the note on hexacyanochromates(III) (Ferrari, Tani & Morisi, 1962), the preparation of the hexacyanomanganates(III) of bivalent cations turned out to be rather difficult owing to their instability. After several attempts, the preparations were carried out successfully by passing the aqueous solution of the potassium salt over Amberlite IR 120 resin and adding the acid liquid so obtained to the salted aqueous solution of the bivalent cation.

The compounds have the formula  $M^{\text{II}}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  where  $M^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$ . They have been studied by X-ray powder analysis and shown to be isotypic with the hexacyano-ferrates(III), -cobaltates(III) (Ferrari, Tani & Magnano, 1959), -rhodates(III) (Ferrari & Tani, 1960), -iridates(III) (Ferrari, Tani & Morisi, 1961) and -chromate(III) (Ferrari, Tani & Morisi, 1962). The unit-cell constants are:

$\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a = 10.674 \pm 0.027 \text{ \AA}$	$d_c = 1.899$
$\text{Fe}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a = 10.449 \pm 0.039$	$d_c = 2.030$
$\text{Co}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a = 10.234 \pm 0.024$	$d_c = 2.190$
$\text{Ni}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a = 10.129 \pm 0.036$	$d_c = 2.256$

$\text{Cu}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a = 10.394 \pm 0.014 \text{ \AA}$	$d_c = 2.131$
$\text{Zn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a = 10.537 \pm 0.007$	$d_c = 2.061$
$\text{Cd}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$a = 10.674 \pm 0.027$	$d_c = 2.367$

The probable space groups are:  $Fm\bar{3}m (O_h^5)$  and  $F\bar{4}3m (T_d^2)$ . The constant of the unit cell, which contains two molecules, decreases from Mn to Ni as in the hexacyanorhodate(III) series. In this case too, the water molecules are of a zeolitic nature since the water can be eliminated without any change in structure and the number of the water molecules is very near to six.

### References

- FERRARI, A., TANI, M. E. & MAGNANO, G. (1959). *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 2512.  
 FERRARI, A. & TANI, M. E. (1960). *Gazz. Chim. Ital.* **90**, 1565.  
 FERRARI, A., TANI, M. E. & MORISI, E. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 695.  
 FERRARI, A., TANI, M. E. & MORISI, E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 90.

*Acta Cryst.* (1964). **17**, 311

**La structure du sulfure cuivreux quadratique.** Par A. JÁNOSI\*, *Laboratoire de Chimie Minérale, Université de Louvain, Belgique*

(Reçu le 10 juin 1963)

Une nouvelle forme de sulfure cuivreux a été récemment obtenue par synthèse thermique à partir des éléments (Djurlé, 1958; de Médicis, 1964) et par broyage prolongé de la chalcosine naturelle ou artificielle ( $\text{Cu}_2\text{S}$  orthorhombique) (Jánosi, 1959).

Ce sulfure quadratique apparaît également au cours de traitements métallurgiques de minerais de cuivre et dans des synthèses de sulfures mixtes Cu-Zn, Cu-Co, Cu-Fe (Jánosi, 1959; de Médicis, 1964).

C'est une forme métastable qui se transforme en quelques mois, à la température ordinaire, en chalcosine ou en sulfure déficitaire en cuivre (forme ' $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$  III' de S. Djurlé) (Jánosi & de Médicis, 1963).

Nous avons chauffé à 140 °C pendant 24 hr, dans un tube scellé, un mélange de cuivre et de soufre dans le rapport 1,96 Cu pour 1 S. Le sulfure cuivreux quadratique obtenu contenait un peu de chalcosine qui a été transformée en forme quadratique par broyage. La poudre broyée, après un nouveau traitement à 140 °C, est bien homogène mais ne contient pas de monocristaux isolables.

\* Adresse actuelle: Union Carbide, European Research Associates S.A., 95 rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18, Belgique.

### Détermination de la structure

Le diagramme de poudres (diffractomètre Siemens Kristalloflex IV, radiation  $K\alpha$  du Cu et du Fe) a permis de trouver les paramètres de la maille et les intensités relatives des réflexions.

Les intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que par le facteur de multiplicité, pour les comparer aux  $|F(hkl)|^2$  calculés.

Certaines superpositions de réflexions ont été séparées par l'emploi d'un monochromateur (Siemens) placé devant le compteur à scintillations (vitesse du compteur  $\frac{1}{8}2\theta/mn$ ).

En utilisant l'extrapolation décrite par Gatineau (1960) nous avons trouvé les paramètres suivants:

$$a = 3,996_2, c = 11,28_7, c/a = 2,824.$$

La densité calculée pour quatre molécules de  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$  par maille est de 5,770  $\text{g.cm}^{-3}$  (5,864  $\text{g.cm}^{-3}$  pour 4  $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Les conditions d'extinction systématiques apparentes ( $h = 2n$  pour  $h00$ ;  $h + k = 2n$  pour  $hk0$ ;  $l = 2n$  ou  $4n$  pour  $00l$ , car la réflexion 006 était douteuse) n'imposent pas un groupe spatial d'une manière univoque.

Parmi les groupes spatiaux possibles on peut éliminer

Tableau 1. Intensités observées et calculées

$hkl$	$\sin^2 \theta_{\text{Fe}}$ (calc.) $\times 10^4$	$\sin^2 \theta_{\text{Fe}}$ (obs.) $\times 10^4$	$I/I_0$ (calc.)	$I/I_0$ (obs.)
101	661	658	127	106
102	882	876	77	165
110*	1175	1172	225	226
004*	1178	1188	108	88
111*	1249	1245	669	667
103*	1250	1250	331	333
112	1470	—	0	0
104	1766	1767	856	817
113	1838	1835	358	269
200*	2350	2347	169	292
114*	2353	2355	338	398
201*	2424	2420	203	275
105*	2429	2440	160	218
202	2645	2643	342	347
210	2938	—	0	0
211	3011	—	31	—
203	3013	3011	72	127
115	3016	—	22	—
212*	3232	3023	293	256
106*	3239	3049	144	176
204	3528	—	8	—
213	3600	3596	162	123
116	3826	—	0	0
214	4116	—	<1	0
205	4191	4189	6	55
107	4196	—	56	—
220	4700	—	2	0
008	4714	—	<1	0
221	4774	4773	100	257
215	4779	—	179	—
117	4784	—	3	0
222	4995	—	0	0
206	5001	—	<1	0
108*	5301	5293	108	81
301*	5361	—	<1	0
223*	5363	5319	48	52
302	5582	—	8	0
216	5589	—	13	0
310	5875	—	53	—
224	5879	5899	53	186
118	5889	—	56	—
311	5949	—	66	—
303	5951	—	<1	0
207	5959	—	<1	0
312	6170	6150	173	121
304	6466	—	<1	0
313	6538	—	35	—
225	6541	6551	7	160
217	6546	—	139	—
109	6553	—	20	—
314	7054	—	9	0
208	7064	—	4	0
305	7129	—	<1	0
119	7141	—	27	0
226	7352	—	0	0
320	7638	—	0	0
218	7651	—	<1	0
321	7711	—	5	0
315	7716	—	7	0
322	7932	—	8	—
306	7939	7925	328	185
1,0,10	7952	—	4	—

\* Réflexions séparées par monochromateur  
 $I_0 = I_{111} + I_{103} = 1000$ .

ceux qui ne permettent pas un arrangement cubique compact des anions (Janosi, 1959).

Pour tous les groupes spatiaux restants nous avons calculé alors  $|F(hkl)|^2$  avec le cuivre dans les positions suivantes:

- (a) lacunes octaédriques et tétraédriques,  
 (b) lacunes trigonales.

Nous avons ainsi trouvé que le groupe spatial est  $P4_32_12 (D_4^8)$  avec les conditions d'extinction systématiques  $h=2n$  pour  $h00$  et  $l=4n$  pour  $00l$ .

Le soufre est en position 4(a) avec  $x=0$ ; le cuivre occupe des lacunes trigonales en position 8(b). Les  $|F(hkl)|^2$  calculés pour les deux positions trigonales indépendantes  $\frac{1}{2}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2}$  et  $\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{6}$  sont fort voisins. La faible intensité observée pour 101 permet d'écartier la première possibilité.

Pour obtenir une meilleure concordance des intensités nous avons recherché un paramètre plus précis pour le cuivre.

Dans le réseau du soufre, l'atome de cuivre  $x=\frac{1}{3}, y=0, z=\frac{1}{6}$ , ne peut se déplacer que vers la lacune tétraédrique ou la lacune octaédrique voisines. Ces trois lacunes se trouvent sur une droite dont l'équation est  $z=(1-x)/4$  (avec  $y=0$ ).

En calculant les  $|F(hkl)|^2$  avec  $x \geq \frac{1}{6}$  et  $x \leq \frac{1}{6}$ , nous avons trouvé que le meilleur accord est donné pour  $x=0,340$  ( $z=0,165$ ). Ceci correspond à un très léger déplacement du cuivre vers la lacune tétraédrique (voir Tableau 1).

### Description de la structure

L'empilement du soufre est cubique compact à peine déformé ( $c/a=2,824$  au lieu de  $2,828$ ). Le cuivre occupe une des quatre lacunes trigonales entourant chaque lacune tétraédrique; il est légèrement déplacé vers le centre de la lacune tétraédrique.

Chaque S est entouré par douze S à  $3,99 \text{ \AA}$  et par 6 Cu à  $2,31 \text{ \AA}$ , situés aux sommet d'un prisme triangulaire déformé.

Le Cu est entouré par trois S et les distances Cu-Cu sont  $2,64, 2,97$  et  $3,53 \text{ \AA}$ .

L'obtention de ce sulfure cuivreux quadratique par broyage de la chalcosine permet de tirer des renseignements intéressants sur la structure de la chalcosine orthorhombique (A. János & R. de Médicis, 1963).

Nous remercions le Professeur R. Breckpot pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail. Nous exprimons également notre reconnaissance à Monsieur R. de Médicis.

### Références

- DE MÉDICIS, R. (1964). Thèse de doctorat de l'Université de Louvain. (En préparation.)  
 DJURLÉ, S. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1415.  
 GATINEAU, L. (1960). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **83**, 146.  
 JÁNOSI, A. (1959). Thèse de doctorat de l'Université de Louvain.  
 JÁNOSI, A. & DE MÉDICIS, R. (1963). *Bull. Soc. Chim. Belg.* (En préparation.)