

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 (Cu_2S 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 Gatinéau (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 g.cm^{-3} (5,864 g.cm^{-3} pour 4 Cu_2S).

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