

Fig. 2. Stereoscopic view of the $2H$ polytype. The filled atoms are Cu. The vertical axis is c and $[3\bar{1}0]$ is horizontal, left to right. The atoms are drawn as 50% probability thermal ellipsoids.

Table 3. Comparison of lattice constants (\AA), bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$)

| | $3R^*$ | $2H^\dagger$ | Δ |
|--------|------------|--------------|-------------|
| a | 3.856 (1) | 3.850 (3) | 0.006 (3) |
| c | 10.968 (1) | 10.937 (3) | 0.031 (3) |
| S—C | 1.683 (9) | 1.704 (27) | -0.021 (28) |
| C—N | 1.149 (15) | 1.100 (29) | 0.049 (33) |
| Cu—N | 1.923 (11) | 1.930 (23) | -0.007 (25) |
| Cu—S | 2.343 (1) | 2.341 (2) | 0.002 (2) |
| N—Cu—S | 108.13 (5) | 108.28 (12) | -0.15 (13) |
| S—Cu—S | 110.78 (5) | 110.63 (11) | 0.15 (12) |

* Smith & Saunders (1981). The c dimension is the two-layer equivalent of the actual lattice constant.

† This study.

cluded any quantitative assignment of the polytypic content of the crystal.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 909–912

Structure de la Phase α du Dihydroxysulfate de Dicalcium*

PAR MICHÈLE LOUËR, DANIEL LOUËR ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, UER Structure et Propriétés de la Matière, LA au CNRS n° 254, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 2 février 1981, accepté le 25 septembre 1981)

Abstract. α - $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, monoclinic, $a = 10.020$ (2), $b = 4.858$ (1), $c = 10.019$ (2) \AA , $\beta = 90.07$ (6) $^\circ$, $Z = 4$, $D_m = 4.81$, $D_x = 4.84$ g cm^{-3} ; final $R = 0.069$ for 549 independent reflexions. The space group is $P2_1/n$; however, the symmetry of the cell content, except for two sulphate groups, is very close to $P4/n$. These

Discussion. A stereoscopic view (Johnson, 1971) of a portion of the $2H$ structure is shown in Fig. 2. The structure and polytypism of β - CuNCS were described earlier (Smith & Saunders, 1981); the refinement of the $2H$ polytype presented here is a confirmation of the former work. Because the $2H$ crystals and consequently the data are of somewhat poorer quality, the standard deviations are considerably greater for the present work.

Comparisons of the cell constants and the bond lengths and angles for the $3R$ and $2H$ polytypes are given in Table 3. The only significant difference in these quantities is that the two-layer spacing (c) is less by 0.031 (3) \AA for the $2H$ polytype.

References

- GARAJ, J. & GAZO, J. (1965). *Chem. Zvesti*, **19**, 593–603.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, Ch. 2. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP II*. Report ORNL-3794, second revision. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KABESOVA, M., DUNAJ-JURCO, M., SERATOR, M., GAZO, J. & GARAJ, J. (1976). *Inorg. Chim. Acta*, **17**, 161–165.
 KRUGER, D., BUSSEM, W. & TSCHIRCH, E. (1936). *Chem. Ber.* **B69**, 1601–1610.
 KRUGER, D. & TSCHIRCH, E. (1941). *Chem. Ber.* **B74**, 1378–1386.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 SMITH, D. L. & SAUNDERS, V. I. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1807–1812.
Structure Determination Package (1980). Revision 3B. Delft: Enraf–Nonius.

* Etude Structurale des Hydroxysulfates de Cadmium. III.

sulphate groups are disordered, six positions being statistically occupied by three O atoms. The crystal structure can be described in terms of highly distorted CdO_6 octahedra sharing edges and corners. The SO_4 tetrahedra share corners with the octahedra.

Introduction. L'hydroxysulfate de cadmium $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ présente à la température ambiante trois

variétés allotropiques α , β et γ (Walter-Lévy, Groult & Visser, 1974). Dans des articles précédents (Labarre, Louër, Louër & Grandjean, 1976a,b) nous avons décrit les structures cristallines de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$ et $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\gamma$ et montré les analogies pouvant exister entre ces structures et celle de l'hydroxyde correspondant $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{-}\beta$. Nous décrivons dans le présent article la structure cristalline de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\alpha$.

De l'oxyde de cadmium CdO , préparé par calcination du carbonate de cadmium à 873 K, est ajouté à une solution aqueuse de sulfate de cadmium 0,25 M. Au bout d'une dizaine de jours, de minuscules cristaux apparaissent, à la température ambiante. Les paramètres cristallins déterminés sur chambre de Weissenberg sont en accord avec ceux qui ont été publiés par Walter-Lévy *et al.* (1974) pour la phase quadratique $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\alpha$.

Les extinctions systématiques ($hk0$, $h + k = 2n + 1$) sont compatibles avec le groupe spatial $P4/n$. Cependant, ce groupe spatial n'est possible qu'à condition d'admettre un désordre au niveau des groupements SO_4 . En effet, la multiplicité de la position générale étant 8, les quatre atomes de soufre ne peuvent être placés qu'en position particulière. Seules, les positions 4(*f*) (sur un axe 2) et 2(*a*) et 2(*b*) (sur un axe 4) sont compatibles avec la configuration tétraédrique du groupement sulfate. Mais si les atomes de soufre sont en position 4(*f*) ou 2(*a*) + 2(*b*), ils seront superposés parallèlement à l'axe *c* (4,858 Å) ce qui suppose une distance maximum entre deux atomes d'oxygène appartenant à deux groupements SO_4 différents de 2,4 Å. Il convient donc d'envisager la possibilité d'une symétrie plus basse. Les groupes spatiaux compatibles avec les extinctions systématiques observées sont les groupes $Pmn2_1$ et $Pmnm$ du système orthorhombique, $P2/n$ du système monoclinique. Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 [cristal de dimensions $0,02 \times 0,03 \times 0,03$ cm, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71073$ Å, $\mu = 90,18$ cm⁻¹], en tenant compte de l'espace indépendant du système monoclinique et suivant les mêmes caractéristiques que pour la variété β (Labarre *et al.*, 1976a). Sur les 833 réflexions enregistrées, 545 subsistent après avoir fait la moyenne des réflexions équivalentes et rejeté celles pour lesquelles $\sigma(I)/I > 1$. Les corrections d'absorption ont été négligées, compte tenu des très faibles dimensions du cristal.

Les coordonnées atomiques des atomes de cadmium et de soufre, dans le groupe $P4/n$, ont été déterminées par résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Deux atomes de soufre sont situés sur un axe 4, les deux autres sur un axe 4. Une synthèse de Fourier différence fait ressortir correctement les atomes d'oxygène autour du premier atome de soufre, et les groupements OH. Mais huit pics apparaissent évidemment autour de l'autre atome de soufre. Un affinement a été tenté en supposant un désordre pour ce deuxième

groupement sulfate; mais l'indice résiduel *R* ne descend pas au dessous de 0,20 et des distances de 1,9 Å entre OH et O(SO_4) sont observées.

La fonction de Patterson ne peut pas s'interpréter dans le groupe $Pmnm$. Les mêmes problèmes de non convergence et de distances incorrectes sont observées dans le groupe $Pmn2_1$. Seul le groupe monoclinique $P2/n$ fournit une solution acceptable. Nous avons fait subir à la maille la transformation $[100,001,010]$ pour que le plan *n* soit parallèle au plan *ac* selon les conventions du système monoclinique; les positions équivalentes du groupe sont les suivantes: x, y, z ; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$. Les synthèses de Fourier différence font apparaître les groupements OH et les atomes d'oxygène de la moitié des groupements sulfate. Ils sont représentés sur la Fig. 1, en projection sur le plan *ac*. Ce sont les mêmes positions que celles qui ont été obtenues dans le groupe $P4/n$. Pour que les distances OH—O(SO_4) soient plausibles (~ 3 Å), il faut qu'à chaque groupement OH à la coordonnée $y = +0,33$, corresponde un atome d'oxygène à la coordonnée $y = -0,18$, et inversement. C'est le cas sur la Fig. 1 où ces distances sont représentées en pointillés. Mais une telle disposition ne sera plus possible pour les deux groupements SO_4 manquants s'ils gardent la même orientation. La seule possibilité est que l'axe ternaire du tétraèdre SO_4 soit parallèle à l'axe *b*, le sommet étant à la cote $+y$ pour S(2) et $-y$ pour S(3). Une synthèse de Fourier différence fait effectivement ressortir un tel pic, d'une hauteur de 7 e Å⁻³. Les trois autres sommets du tétraèdre se répartissent par contre en six pics, équivalents deux à deux, de 3 e Å⁻³ de hauteur. Ils seront introduits avec un taux d'occupation de 0,5 pour affiner la structure.

L'affinement a été effectué à l'aide d'un programme dérivé de *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de cadmium et de soufre, avec les coefficients f' et f'' extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Nous avons utilisé le schéma de pondération de Hughes (1941). L'affinement des coordonnées atomiques des douze atomes indépendants, avec des facteurs de température anisotropes

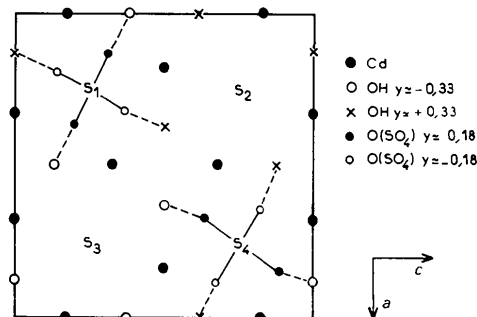


Fig. 1. Schéma de la structure partielle projetée suivant $[010]$.

pour les atomes de cadmium et de soufre, isotropes pour les autres atomes, conduit à un facteur R final de 0,069. Le facteur R pondéré $\{R'' = [\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}\}$ est de 0,073, avec $S = \sum w\Delta F^2 / (m - n) = 1,6$.

Discussion. Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique des douze atomes indépendants sont indiqués dans le Tableau 1.* La Fig. 2 représente une projection de la structure suivant [010]. La Fig. 3 représente une vue en perspective de la structure. Le Tableau 2 rassemble les principales valeurs des distances et angles de liaison.

* 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 36434: 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 avec écarts-type entre parenthèses*

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | B_{eq} (Å ²) |
|----------|---------------|-------------|---------------|----------------------------|
| Cd(1) | 0,3238 (2) | 0,4811 (6) | -0,0002 (2) | 1,35 (3) |
| Cd(2) | -0,0003 (2) | 0,5201 (5) | 0,1762 (2) | 1,32 (3) |
| S(1) | $\frac{1}{2}$ | -0,001 (3) | $\frac{1}{2}$ | 0,7 (1) |
| S(2) | $\frac{1}{2}$ | -0,052 (2) | $\frac{1}{2}$ | 1,3 (2) |
| <i>B</i> | | | | |
| O(1) | 0,147 (2) | 0,175 (4) | 0,313 (2) | 0,9 (0,3) |
| O(2) | 0,190 (2) | -0,176 (4) | 0,144 (2) | 0,4 (0,3) |
| OH(1) | 0,384 (2) | 0,321 (4) | 0,496 (2) | 1,3 (0,3) |
| OH(2) | -0,003 (2) | 0,331 (4) | 0,616 (2) | 1,4 (0,3) |
| O(3) | $\frac{1}{2}$ | 0,246 (7) | $\frac{1}{2}$ | 2,2 (0,5) |
| O(4)* | 0,165 (5) | -0,154 (13) | 0,633 (5) | 4,7 (1,1) |
| O(5)* | 0,386 (5) | -0,124 (12) | 0,693 (5) | 3,5 (1,0) |
| O(6)* | 0,213 (8) | -0,220 (18) | 0,873 (8) | 6,5 (2,1) |

* Taux d'occupation = 0,5.

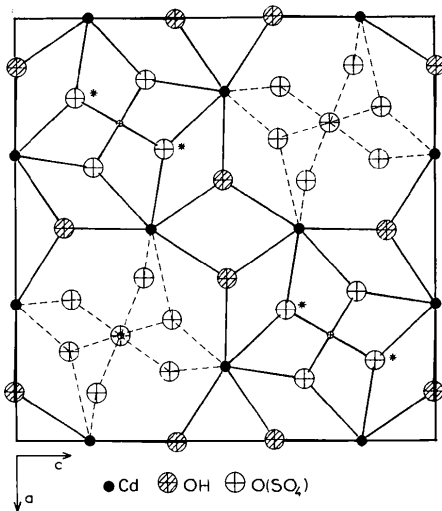


Fig. 2. Projection de la structure suivant [010]. Pour les atomes d'oxygène noté avec un astérisque, sont représentées les deux positions superposées x, y, z et $x, 1 + y, z$.

Deux groupements SO_4 sur quatre présentent deux orientations statistiques autour d'un axe ternaire; ils sont représentés en pointillés sur la Fig. 2. Une seule de ces orientations est représentée sur la Fig. 3 pour alléger la figure. Quelle que soit l'orientation considérée, chaque atome de cadmium est entouré de trois groupements OH et de trois atomes d'oxygène appartenant à trois groupements SO_4 différents. Les distances Cd-O varient de 2,20 (2) à 2,62 (2) Å. Les groupements OH sont reliés chacun à trois atomes de cadmium. Les atomes d'oxygène reliés à S(1) et S(4)

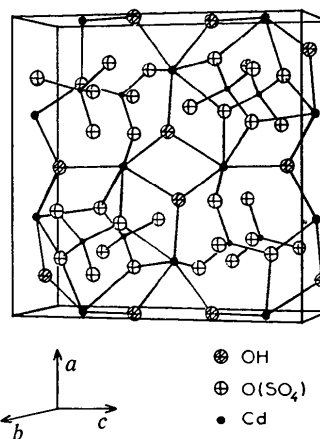


Fig. 3. Vue en perspective de la structure.

Tableau 2. *Principales valeurs des distances (Å) et angles (°) de liaison*

| Coordination autour de Cd | | | |
|---------------------------------------|----------|--|----------|
| Cd(1)-OH(1 ⁱⁱ) | 2,22 (4) | Cd(2)-OH(2 ^v) | 2,20 (7) |
| Cd(1)-OH(2 ⁱⁱ) | 2,26 (7) | Cd(2)-OH(1 ^{vi}) | 2,28 (4) |
| Cd(1)-OH(2 ⁱⁱⁱ) | 2,28 (7) | Cd(2)-OH(1 ⁱⁱ) | 2,29 (4) |
| Cd(1)-O(1 ⁱⁱ) | 2,41 (2) | Cd(2)-O(1 ⁱ) | 2,62 (2) |
| Cd(1)-O(2 ^{vi}) | 2,58 (2) | Cd(2)-O(2 ^{vi}) | 2,43 (2) |
| ou {Cd(1)-O(4 ^{iv}) | 2,22 (7) | ou {Cd(2)-O(6 ⁱⁱⁱ) | 2,63 (5) |
| {Cd(1)-O(6 ^v) | 2,23 (6) | {Cd(2)-O(5 ^{ix}) | 2,24 (2) |
| Groupements sulfate | | | |
| S(1 ⁱ)-O(1 ⁱ) | 1,48 (2) | O(1 ⁱ)-S(1 ⁱ)-O(2 ⁱ) | 111 (1) |
| S(1 ⁱ)-O(2 ⁱ) | 1,48 (2) | | |
| S(2 ⁱ)-O(4 ⁱ) | 1,53 (2) | O(4 ⁱ)-S(2 ⁱ)-O(3 ⁱ) | 109 (1) |
| S(2 ⁱ)-O(3 ⁱ) | 1,45 (2) | O(4 ⁱ)-S(2 ⁱ)-O(5 ⁱ) | 98 (1) |
| S(2 ⁱ)-O(5 ⁱ) | 1,51 (1) | O(4 ⁱ)-S(2 ⁱ)-O(6 ⁱ) | 108 (2) |
| S(2 ⁱ)-O(6 ⁱ) | 1,52 (5) | O(3 ⁱ)-S(2 ⁱ)-O(5 ⁱ) | 103 (1) |
| | | O(3 ⁱ)-S(2 ⁱ)-O(6 ⁱ) | 122 (2) |

Distances OH-O < 3 Å

| | | | |
|--|----------|--|----------|
| OH(1 ⁱ)-O(3 ⁱ) | 2,90 (7) | OH(2 ⁱ)-O(3 ⁱ) | 2,90 (7) |
|--|----------|--|----------|

Code de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$; (iii) $\frac{1}{2} + x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, 1 + y, \frac{1}{2} - z$; (v) $x, 1 + y, z - 1$; (vi) $x, 1 + y, z$; (vii) $x - \frac{1}{2}, 1 - y, z - \frac{1}{2}$; (viii) $\bar{x}, \bar{y}, 1 - z$; (ix) $x - \frac{1}{2}, \bar{y}, z - \frac{1}{2}$; (x) $\bar{x}, 1 - y, 1 - z$.

(Fig. 1) sont coordonnés chacun à deux atomes de cadmium. Les atomes d'oxygène reliés à S(2) et S(3), dans l'une ou l'autre orientation, notés O(3–6) sont reliés respectivement à aucun, un, deux et deux atomes de cadmium. On peut penser que des liaisons hydrogène sont établies entre les deux groupements hydroxyle OH(1) et OH(2) et l'atome O(3) non relié au cadmium (Tableau 2). Contrairement à ce que nous avons décrit pour les structures cristallines des variétés β et γ de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, il n'existe pas de relations évidentes entre la structure de la phase α et le type structural brucite.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 912–914

Die Kristallstruktur des Raumtemperatur-Rubidium-Tribromomanganats(II)

VON H. FINK UND H.-J. SEIFERT

Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Kassel, D-3500 Kassel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 5. Juli 1980; angenommen am 25. September 1981)

Abstract. $T\text{-RbMnBr}_3$, hexagonal, $P6_3cm$, $a = 12.924$ (2), $c = 6.547$ (3) Å, $D_o = 4.00$, $D_x = 4.00$ g cm^{-3} , $F(000) = 1002$, $\mu = 2814$ cm^{-1} ; 327 symmetry-independent reflexions; $R = 0.065$. The compound is isotypic with KNiCl_3 .

Einleitung. Vor kurzem veröffentlichten Goodyear, Ali & Sutherland (1980) eine Strukturbeschreibung des RbMnBr_3 , nach der dieses im CsNiCl_3 -Typ ($P6_3/mmc$, $a = 7.56$, $c = 6.35$ Å, $Z = 2$) kristallisiert. Wir hatten nun bei der Untersuchung des Systems RbBr/MgBr_2 gefunden, dass die Verbindung RbMgBr_3 neben einer Hochtemperaturmodifikation im CsNiCl_3 -Typ eine Tieftemperaturform mit dreifacher Elementarzelle besitzt (Seifert & Wasel-Nielen, 1977). Eine systematische Suche nach weiteren solchen Verzerrungsvarianten ergab, dass auch RbMnBr_3 unterhalb ~ 470 K mit der vergrößerten Zelle kristallisiert, wie schon eine Pulveraufnahme durch zusätzliche Reflexe erkennen lässt (Fig. 1). [Der Umwandlungspunkt liess sich aufgrund des zu kleinen enthalpischen Effekts mittels DTA nicht nachweisen, wohl aber durch Hochtemperaturröntgenaufnahmen nach Simon (1970).]

RbMnBr_3 (F.p. 725 K) wurde präpariert durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen von getrocknetem RbBr und wasserfreiem MnBr_2 in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampulle und anschliessendes langsames Abkühlen. Die hygroskopischen Kristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren abgefüllt.

Références

- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1744.
International Tables for X-ray Crystallography (1962).
 Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
 LABARRE, J., LOUËR, D., LOUËR, M. & GRANDJEAN, D. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 3250–3253.
 LABARRE, J., LOUËR, D., LOUËR, M. & GRANDJEAN, D. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 3253–3257.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
 WALTER-LÉVY, L., GROULT, D. & VISSER, J. W. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 67–71.

De Jong–Boumann- und Präzessionsaufnahmen zeigen, dass die Elementarzelle des $T\text{-RbMnBr}_3$, die gleiche c -Achse wie die Hochtemperaturmodifikation im CsNiCl_3 -Typ besitzt, jedoch können sehr schwache zusätzliche Reflexe in der a^*, b^* -Ebene nur durch Vergrößerung der a -Achse ($a' = a\sqrt{3}$) indiziert werden. Die systematischen Auslöschungen $hh0l$, $l = 2n$ führen zu den Raumgruppen $P6_3/mcm$, $P6c2$, $P6_3cm$, $P3cl$ und $P3cl$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Die Gitterkonstanten wurden aus mit Quarz geeichten Guinier-Aufnahmen ermittelt.

Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte an einem nadelförmigen Kristall ($0,09 \times 0,06 \times 1,2$ mm), der auf einem von einem PDP 8/M-Rechner ge-

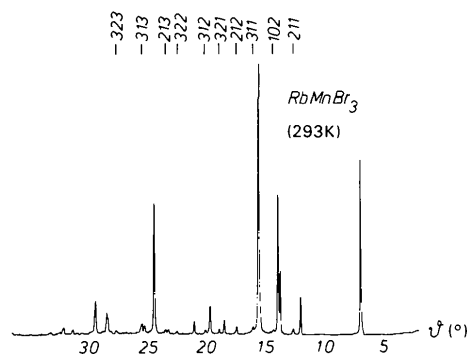


Fig. 1. Pulveraufnahme von $T\text{-RbMnBr}_3$; die zusätzlichen Reflexe sind markiert durch die Indizes hkl .