

The bond-valence parameters are listed in Table 1. Not all are equally reliable. The best sets are those marked with an asterisk, those that are uncertain are enclosed in parentheses. The value of N is not easy to determine accurately and in cases where the cation only occurs with a narrow range of bond lengths it can hardly be determined at all. However, since the value of R_0 , which in principle can be much more accurately determined, depends critically on the particular value of N used, any attempts to use a different value of N must be accompanied by a corresponding change in R_0 [see for example the two values given for Fe(2)].

For completeness Table 1 includes values for sulfur bonds that have been reported by other workers in addition to the 51 reported here for the first time.

This work was supported by a grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

References

- ALLMANN, R. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 779–793.
 BART, J. C. J. & RAGAINI, V. (1980). *Phosphorus Sulphur Relat. Elem.* **8**, 161–170.
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
 HOGGINS, J. T. & STEINFINK, H. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 1682–1685.
 PAULING, L. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
 ZACHARIASEN, W. H. (1978). *J. Less Common Met.* **62**, 1–7.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1079–1084

Etude Structurale des Hydroxysulfates de Cadmium. IV. Structure Cristalline de $\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR DANIEL LOUËR, JEAN LABARRE, JEAN-PAUL AUFFREDIC ET MICHÈLE LOUËR

*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 15 octobre 1981)

Abstract

$\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 27.180$ (4), $b = 5.855$ (2), $c = 14.825$ (3) Å, $\beta = 124.96$ (3)°, $V = 1934$ Å³, $Z = 4$, $d_m = 4.51$, $d_x = 4.512$ Mg m⁻³. 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 0.051 for 2174 independent observed reflexions; H atoms have not been located. The structure is constructed from CdO_6 octahedra, CdO_5 pyramids and sulphate tetrahedra sharing edges and corners. A discussion of the chemical formula is presented and the relation between cadmium hydroxysulfates and the brucite-type structure is reported.

Introduction

Les hydroxysels de métaux bivalents cristallisent fréquemment avec une structure en couche dérivant du type structural brucite. Une revue systématique de la chimie structurale des hydroxyhalogénures a été récemment décrite par Hulliger (1976). Dans un travail

précédent, Louër, Louër & Grandjean (1973) ont également montré qu'une substitution partielle des ions hydroxyle par un groupement plan oxygéné, tel que l'ion nitrate, est possible. Il a ainsi été proposé une classification cristallographique des hydroxynitrates de métaux bivalents présentant une structure en couche. Cette classification permet de prévoir les structures cristallines ainsi que les formulations chimiques dérivant du type brucite; de nombreux exemples confirment cette classification prévisionnelle. Après l'étude de la déformation du type structural brucite provoquée par la substitution des ions hydroxyle par des ions simples (halogènes), puis par des groupements plans (nitrate), il nous a semblé intéressant de procéder à la même analyse avec le groupement tridimensionnel SO_4 . Pour cela notre choix s'est porté sur la famille des hydroxysulfates de cadmium pour deux raisons: la structure de $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot \beta$ est de type CdI_2 et quatre hydroxysulfates polycristallins sont mentionnés dans la littérature (Walter-Lévy, Groult & Visser, 1974a). Nous avons synthétisé des monocristaux de trois variétés α , β et γ de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ et déterminé leur structure cristalline (Labarre, Louër, Louër & Grandjean, 1976a,b; Louër, Louër & Grandjean, 1982). L'objet de cet article est de décrire la structure cristalline de la quatrième phase qui

répond, d'après la présente étude, à la formule chimique $\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et d'analyser les relations cristallographiques qui existent entre la structure type brucite et les hydroxysulfates de cadmium.

Partie expérimentale

En portant à 323 K, pendant deux jours, un mélange de solutions aqueuses de sulfate de cadmium 0,1 M et de soude 0,15 M, de fines plaquettes monocristallines, de 2 à 3 mm de long, apparaissent au sein d'un gel d'hydroxyde de cadmium. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu avec la phase cristallisée réduite en poudre est en parfait accord avec celui qui a été publié par Walter-Lévy *et al.* (1974a) pour un composé auquel ils ont attribué la formule chimique $\text{Cd}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce composé a également été signalé par Ben'Yash, Bulakhova, Shokarev & Sukhorukova (1974) avec la formule $\text{Cd}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$.

Les paramètres cristallins, déterminés à partir des clichés de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des données du diagramme de poudre selon une méthode de moindres carrés.

Les extinctions systématiques ($hkl: h + k = 2n + 1; h0l: l = 2n + 1$) sont compatibles avec les groupes spatiaux Cc et $C2/c$. La structure a été résolue dans le groupe centrosymétrique $C2/c$.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 [cristal de dimensions $0,005 \times 0,03 \times 0,04$ cm, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, $\mu = 88,45 \text{ cm}^{-1}$] avec les mêmes caractéristiques expérimentales que celles qui ont été utilisées lors de l'étude de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot \beta$ (Labarre *et al.*, 1976a). Sur les 2472 réflexions enregistrées, 2174 subsistent après avoir fait la moyenne des réflexions équivalentes et rejeté les taches pour lesquelles $\sigma(I)/I > 1$. Les corrections d'absorption ont été négligées.

Détermination et affinement de la structure

Les coordonnées atomiques de quatre atomes de cadmium [Cd(1-3) en position générale et Cd(4) en position particulière 4(a)] ont été déterminées en résolvant la fonction de Patterson tridimensionnelle. Une première synthèse de Fourier 'différence' a permis de localiser le cinquième atome de cadmium [Cd(5) en position particulière 4(e)], et l'atome de soufre en position générale. A ce stade, le facteur R est égal à 0,176. Dix atomes d'oxygène, tous en position générale, ont ensuite été localisés en effectuant plusieurs synthèses de Fourier 'différence'. Ces seize atomes indépendants correspondent à la formule chimique $\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$.

L'affinement de la structure a été effectué à l'aide d'un programme dérivé de *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Les facteurs de diffusion atomique ont été calculés à partir

de la relation: $f_j = A \exp(-a \sin^2 \theta/\lambda^2) + B \exp(-b \times \sin^2 \theta/\lambda^2) + C$ (Vand, Eiland & Pepinsky, 1957) dont les constantes A, B, C, a, b ont été tabulées par Moore (1963). 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 Ibers, fondé sur les statistiques de comptage (Grant, Killeen & Lawrence, 1969).

L'affinement des coordonnées atomiques des seize atomes précédemment cités, avec des facteurs d'agitation thermique isotrope permet au facteur R d'atteindre une valeur de 0,11; l'introduction des facteurs de température anisotropes et les corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Larson (1967) conduisent à un facteur R de 0,061. Cependant, dans cette hypothèse de structure, l'atome de cadmium Cd(5) adopterait un type de coordination très peu vraisemblable: il serait tétracoordiné et situé en dehors du plan du parallélogramme formé par les quatre groupements OH auxquels il est relié. De plus, une synthèse de Fourier 'différence' fait apparaître un pic de $9,2 \text{ \AA}^{-3}$ en position particulière 4(e). Il semble logique de l'attribuer à un onzième atome d'oxygène O(11) qui, appartenant à une molécule d'eau compléterait le polyèdre de coordination de Cd(5). La formule chimique s'écrirait donc $\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Compte tenu de cette hypothèse le facteur R final est alors de 0,051. Le facteur R pondéré $\{R'' = [\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}\}$ est de 0,058. $S = \sum w\Delta F^2 / (m - n) = 1,1$.

* 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 36445: 21 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. Paramètres atomiques

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$$

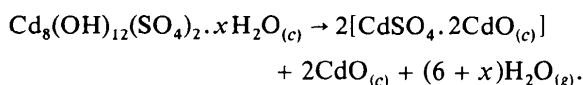
	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Cd(1)	0,34725 (3)	0,49209 (12)	-0,02782 (5)	1,24 (3)
Cd(2)	0,26555 (3)	0,01422 (12)	-0,14702 (5)	1,15 (3)
Cd(3)	0,07086 (3)	0,49490 (12)	-0,09034 (5)	1,38 (3)
Cd(4)	0	0	0	1,12 (3)
Cd(5)	0	0,05326 (2)	$\frac{1}{4}$	1,74 (3)
S	0,1310 (1)	0,3279 (4)	-0,2975 (2)	0,9 (1)
O(1)	0,1845 (3)	0,2495 (14)	-0,1907 (6)	1,8 (3)
O(2)	0,3558 (3)	0,1804 (12)	0,3829 (5)	1,1 (2)
O(3)	-0,0791 (4)	0,1875 (14)	-0,1677 (7)	2,2 (3)
O(4)	-0,1204 (4)	0,4330 (14)	0,2834 (6)	1,9 (3)
O(5)	0,2604 (3)	0,3190 (12)	0,4332 (6)	1,2 (2)
O(6)	0,2069 (3)	0,1753 (12)	0,1985 (5)	1,2 (2)
O(7)	0,3347 (3)	0,1442 (11)	0,0220 (5)	0,9 (2)
O(8)	-0,0006 (3)	0,2502 (12)	0,1172 (5)	1,3 (2)
O(9)	0,0969 (3)	0,1735 (12)	0,3689 (5)	1,2 (2)
O(10)	-0,0719 (3)	0,2009 (12)	0,4937 (6)	1,2 (2)
O(11)	0	-0,3129 (21)	$\frac{1}{4}$	4,8 (4)

Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique des 17 atomes indépendants sont indiqués dans le Tableau 1. La numérotation des atomes correspond à celle de la Fig. 1 qui représente une projection partielle de la structure suivant la perpendiculaire au plan (001). Dans le Tableau 2 sont rassemblées les principales valeurs des distances et angles de liaison.

Formulation chimique

La détermination de la structure cristalline conduit donc à attribuer à l'hydroxysulfate la formule chimique $\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous avons tenté, en utilisant différentes méthodes d'analyse, de vérifier le bien fondé de cette formule chimique.

Dans un premier temps, nous avons réalisé la décomposition thermique de ce sel dans une thermobalance à ressort de quartz très sensible (une variation de masse de 1 mg donne une dénivellation de 10 cm sur le papier enregistreur). Les essais ont été effectués sous 13,3 kPa d'air avec une vitesse de chauffage de 3 K h^{-1} . Deux séries d'échantillons ont été ainsi décomposés. La première série a été obtenue en lavant longuement des cristaux à l'eau distillée; la seconde provient de cristaux triés sous le microscope. Nous avons retrouvé les résultats de Walter-Lévy, Groult & Visser (1974*b*) tout au moins en ce qui concerne les composés qui apparaissent au cours de la première étape de la décomposition dont la réaction s'écrit:



Dans ces conditions expérimentales, la perte de masse se manifeste dès 443 K; elle est rapide dans l'intervalle 473–493 K puis devient très lente jusqu'à plus de 673 K où elle est voisine de 10% (cf. Tableau 3) et correspondrait au départ d'une quantité d'eau légèrement supérieure à 7 mol, ou à une valeur de x légèrement supérieure à 1. Le départ tardif de l'eau peut être attribué à la force de la liaison existant entre l'oxygène O(11) et le cadmium Cd(5).

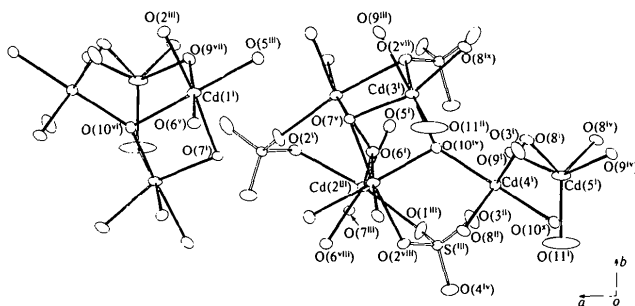


Fig. 1. Projection partielle suivant la perpendiculaire à (001), montrant la numérotation des atomes.

Tableau 2. Principales valeurs des distances (Å) et angles ($^{\circ}$) de liaison

Coordination autour de Cd(1 ⁱ)			
Cd(1 ⁱ)—O(9 ^{vii})	2,211 (6)	Cd(1 ⁱ)—O(10 ^{vi})	2,325 (8)
Cd(1 ⁱ)—O(7 ⁱ)	2,260 (7)	Cd(1 ⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ)	2,359 (8)
Cd(1 ⁱ)—O(6 ^v)	2,294 (6)	Cd(1 ⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	2,418 (8)
O(9 ^{vii})—O(7 ⁱ)	3,200 (9)	O(9 ^{vii})—Cd(1 ⁱ)—O(7 ⁱ)	103,1 (3)
O(9 ^{vii})—O(10 ^{vi})	3,319 (12)	O(9 ^{vii})—Cd(1 ⁱ)—O(10 ^{vi})	94,0 (3)
O(9 ^{vii})—O(5 ⁱⁱⁱ)	3,256 (12)	O(9 ^{vii})—Cd(1 ⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ)	90,8 (3)
O(9 ^{vii})—O(2 ⁱⁱⁱ)	3,241 (11)	O(9 ^{vii})—Cd(1 ⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	88,8 (3)
O(6 ^v)—O(7 ⁱ)	2,974 (8)	O(6 ^v)—Cd(1 ⁱ)—O(7 ⁱ)	81,5 (3)
O(6 ^v)—O(10 ^{vi})	3,102 (7)	O(6 ^v)—Cd(1 ⁱ)—O(10 ^{vi})	84,4 (3)
O(6 ^v)—O(5 ⁱⁱⁱ)	3,023 (11)	O(6 ^v)—Cd(1 ⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ)	90,7 (3)
O(6 ^v)—O(2 ⁱⁱⁱ)	3,228 (9)	O(6 ^v)—Cd(1 ⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	86,4 (3)
O(7 ⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ)	3,558 (12)	O(7 ⁱ)—Cd(1 ⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ)	100,7 (3)
O(7 ⁱ)—O(10 ^{vi})	2,943 (13)	O(7 ⁱ)—Cd(1 ⁱ)—O(10 ^{vi})	79,9 (3)
O(2 ⁱⁱⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ)	3,187 (12)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(1 ⁱ)—O(5 ⁱⁱⁱ)	83,7 (3)
O(2 ⁱⁱⁱ)—O(10 ^{vi})	3,488 (9)	O(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(1 ⁱ)—O(10 ^{vi})	94,6 (3)
Coordination autour de Cd(2 ⁱⁱⁱ)			
Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(6 ⁱ)	2,199 (8)	Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(5 ⁱ)	2,333 (8)
Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(7 ⁱⁱⁱ)	2,234 (5)	Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	2,354 (8)
Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(6 ⁱⁱⁱⁱ)	2,261 (8)	Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱ)	2,504 (8)
O(6 ⁱ)—O(6 ⁱⁱⁱⁱ)	3,509 (6)	O(6 ⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(6 ⁱⁱⁱⁱ)	103,7 (3)
O(6 ⁱ)—O(5 ⁱ)	3,023 (10)	O(6 ⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(5 ⁱ)	83,6 (3)
O(6 ⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	3,227 (12)	O(6 ⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	90,2 (3)
O(6 ⁱ)—O(2 ⁱ)	3,343 (8)	O(6 ⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱ)	90,4 (4)
O(7 ⁱⁱⁱ)—O(6 ⁱⁱⁱⁱ)	2,974 (8)	O(7 ⁱⁱⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(6 ⁱⁱⁱⁱ)	82,9 (2)
O(7 ⁱⁱⁱ)—O(5 ⁱ)	3,183 (10)	O(7 ⁱⁱⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(5 ⁱ)	88,4 (3)
O(7 ⁱⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	3,497 (12)	O(7 ⁱⁱⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	99,3 (3)
O(7 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱ)	3,092 (8)	O(7 ⁱⁱⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱ)	81,3 (3)
O(6 ⁱⁱⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	3,052 (12)	O(6 ⁱⁱⁱⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	82,8 (3)
O(6 ⁱⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱ)	3,282 (8)	O(6 ⁱⁱⁱⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱ)	86,9 (3)
O(5 ⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	3,794 (10)	O(5 ⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(1 ⁱⁱⁱ)	108,1 (3)
O(5 ⁱ)—O(2 ⁱ)	3,187 (14)	O(5 ⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱ)	82,4 (3)
Coordination autour de Cd(3 ⁱ)			
Cd(3 ⁱ)—O(10 ^{vi})	2,230 (8)	Cd(3 ⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	2,286 (5)
Cd(3 ⁱ)—O(9 ⁱⁱⁱ)	2,266 (7)	Cd(3 ⁱ)—O(7 ^v)	2,303 (7)
Cd(3 ⁱ)—O(8 ^{ix})	2,273 (8)	Cd(3 ⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	2,754 (6)
O(10 ^{vi})—O(8 ^{ix})	2,659 (9)	O(10 ^{vi})—Cd(3 ⁱ)—O(8 ^{ix})	108,7 (3)
O(10 ^{vi})—O(11 ⁱⁱ)	3,190 (7)	O(10 ^{vi})—Cd(3 ⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	89,9 (2)
O(10 ^{vi})—O(7 ^v)	2,943 (13)	O(10 ^{vi})—Cd(3 ⁱ)—O(7 ^v)	81,0 (3)
O(10 ^{vi})—O(2 ⁱⁱⁱ)	3,280 (9)	O(10 ^{vi})—Cd(3 ⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	81,6 (3)
O(9 ⁱⁱⁱ)—O(8 ^{ix})	2,777 (13)	O(9 ⁱⁱⁱ)—Cd(3 ⁱ)—O(8 ^{ix})	75,5 (3)
O(9 ⁱⁱⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	3,713 (12)	O(9 ⁱⁱⁱ)—Cd(3 ⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	109,3 (2)
O(9 ⁱⁱⁱ)—O(7 ^v)	3,200 (9)	O(9 ⁱⁱⁱ)—Cd(3 ⁱ)—O(7 ^v)	88,9 (3)
O(9 ⁱⁱⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	3,241 (11)	O(9 ⁱⁱⁱ)—Cd(3 ⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	79,8 (3)
O(8 ^{ix})—O(11 ⁱⁱ)	3,225 (12)	O(8 ^{ix})—Cd(3 ⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	90,1 (2)
O(8 ^{ix})—O(2 ⁱⁱⁱ)	3,452 (7)	O(8 ^{ix})—Cd(3 ⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	86,2 (3)
O(7 ^v)—O(11 ⁱⁱ)	3,778 (5)	O(7 ^v)—Cd(3 ⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	110,9 (2)
O(7 ^v)—O(2 ⁱⁱⁱ)	3,092 (12)	O(7 ^v)—Cd(3 ⁱ)—O(2 ⁱⁱⁱ)	74,8 (2)
Coordination autour de Cd(4 ⁱ)			
Cd(4 ⁱ)—O(10 ^{vi})	2,237 (8)	Cd(4 ⁱ)—O(8 ⁱⁱ)	2,281 (8)
Cd(4 ⁱ)—O(10 ^{iv})	2,237 (8)	Cd(4 ⁱ)—O(3 ⁱⁱ)	2,426 (7)
Cd(4 ⁱ)—O(8 ⁱ)	2,281 (8)	Cd(4 ⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	2,426 (7)
O(10 ^{vi})—O(8 ⁱ)	3,167 (14)	O(10 ^{vi})—Cd(4 ⁱ)—O(8 ⁱ)	89,0 (2)
O(10 ^{vi})—O(8 ⁱⁱ)	3,223 (14)	O(10 ^{vi})—Cd(4 ⁱ)—O(8 ⁱⁱ)	91,0 (2)
O(10 ^{vi})—O(3 ⁱⁱ)	3,226 (13)	O(10 ^{vi})—Cd(4 ⁱ)—O(3 ⁱⁱ)	87,5 (3)
O(10 ^{vi})—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,372 (13)	O(10 ^{vi})—Cd(4 ⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	92,5 (3)
O(10 ^{vi})—O(8 ⁱⁱ)	3,223 (14)	O(10 ^{vi})—Cd(4 ⁱ)—O(8 ⁱⁱ)	91,0 (2)
O(10 ^{vi})—O(8 ⁱⁱⁱ)	3,167 (14)	O(10 ^{vi})—Cd(4 ⁱ)—O(8 ⁱⁱⁱ)	89,0 (2)
O(10 ^{vi})—O(3 ⁱ)	3,372 (13)	O(10 ^{vi})—Cd(4 ⁱ)—O(3 ⁱ)	92,5 (3)
O(10 ^{vi})—O(3 ⁱⁱ)	3,226 (13)	O(10 ^{vi})—Cd(4 ⁱ)—O(3 ⁱⁱ)	87,5 (3)
O(8 ⁱ)—O(3 ⁱⁱ)	3,492 (11)	O(8 ⁱ)—Cd(4 ⁱ)—O(3 ⁱⁱ)	95,7 (2)
O(8 ⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,159 (11)	O(8 ⁱ)—Cd(4 ⁱ)—O(3 ⁱⁱⁱ)	84,3 (2)
O(3 ⁱⁱ)—O(8 ⁱⁱ)	3,159 (11)	O(3 ⁱⁱ)—Cd(4 ⁱ)—O(8 ⁱⁱ)	84,3 (2)
Coordination autour de Cd(5 ⁱ)			
Cd(5 ⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	2,146 (5)	Cd(5 ⁱ)—O(9 ⁱ)	2,285 (6)
Cd(5 ⁱ)—O(8 ⁱⁱ)	2,274 (8)	Cd(5 ⁱ)—O(9 ⁱⁱ)	2,285 (6)
Cd(5 ⁱ)—O(8 ⁱⁱⁱ)	2,274 (8)		

Tableau 2 (suite)

O(11 ^h)-O(8 ^h)	3,838 (7)	O(11 ^h)-Cd(5 ^h)-O(8 ^h)	120,5 (2)
O(11 ^h)-O(8 ^h)	3,838 (7)	O(11 ^h)-Cd(5 ^h)-O(8 ^h)	120,5 (2)
O(11 ^h)-O(9 ^h)	3,585 (13)	O(11 ^h)-Cd(5 ^h)-O(9 ^h)	108,0 (2)
O(11 ^h)-O(9 ^h)	3,585 (13)	O(11 ^h)-Cd(5 ^h)-O(9 ^h)	108,0 (2)
O(8 ^h)-O(9 ^h)	3,134 (13)	O(8 ^h)-Cd(5 ^h)-O(9 ^h)	86,8 (3)
O(8 ^h)-O(9 ^h)	2,777 (13)	O(8 ^h)-Cd(5 ^h)-O(9 ^h)	75,1 (3)
O(8 ^h)-O(9 ^h)	2,777 (13)	O(8 ^h)-Cd(5 ^h)-O(9 ^h)	75,1 (3)
O(8 ^h)-O(9 ^h)	3,134 (13)	O(8 ^h)-Cd(5 ^h)-O(9 ^h)	86,8 (3)
Groupement SO ₄ ²⁻			
S ⁱⁱⁱ -O(3 ⁱⁱⁱ)	1,448 (9)	S ⁱⁱⁱ -O(1 ⁱⁱⁱ)	1,481 (6)
S ⁱⁱⁱ -O(4 ^{iv})	1,470 (8)	S ⁱⁱⁱ -O(2 ⁱⁱⁱ)	1,501 (10)
O(3 ⁱⁱⁱ)-O(4 ^{iv})	2,408 (11)	O(3 ⁱⁱⁱ)-S ⁱⁱⁱ -O(4 ^{iv})	111,2 (6)
O(3 ⁱⁱⁱ)-O(1 ⁱⁱⁱ)	2,419 (9)	O(3 ⁱⁱⁱ)-S ⁱⁱⁱ -O(1 ⁱⁱⁱ)	111,3 (5)
O(3 ⁱⁱⁱ)-O(2 ⁱⁱⁱ)	2,411 (15)	O(3 ⁱⁱⁱ)-S ⁱⁱⁱ -O(2 ⁱⁱⁱ)	109,5 (5)
O(4 ^{iv})-O(1 ⁱⁱⁱ)	2,376 (10)	O(4 ^{iv})-S ⁱⁱⁱ -O(1 ⁱⁱⁱ)	107,2 (5)
O(4 ^{iv})-O(2 ⁱⁱⁱ)	2,406 (14)	O(4 ^{iv})-S ⁱⁱⁱ -O(2 ⁱⁱⁱ)	108,2 (5)
O(1 ⁱⁱⁱ)-O(2 ⁱⁱⁱ)	2,432 (11)	O(1 ⁱⁱⁱ)-S ⁱⁱⁱ -O(2 ⁱⁱⁱ)	109,3 (5)
Distances O...O < 3,1 Å			
O(1 ^h)-O(7 ^h)	2,900 (8)	O(4 ^h)-O(6 ^h)	2,933 (13)
O(4 ^h)-O(8 ^h)	2,929 (14)	O(4 ^h)-O(9 ^h)	3,077 (13)
O(4 ^h)-O(10 ^h)	2,933 (14)	O(5 ^h)-O(5 ^h)	2,486 (12)

Code de symétrie

(i)	x, y, z	(vii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
(ii)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(viii)	$\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
(iii)	$x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$	(ix)	$\bar{x}, 1 - y, \bar{z}$
(iv)	$\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$	(x)	$x, \bar{y}, z - \frac{1}{2}$
(v)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$	(xi)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$
(vi)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$		

Dans un second temps, nous avons dosé le cadmium contenu dans cet hydroxysel. Ce dosage a été effectué sur des cristaux soigneusement lavés, triés afin d'éliminer au maximum les traces d'hydroxyde, et placés dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique. Il y a lieu de noter que quel que soit le soin apporté à la préparation des cristaux, il est probable qu'il doit subsister un peu d'hydroxyde sur ces derniers, ce qui a pour conséquence de donner un résultat par excès quant au pourcentage pondéral de cadmium. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

Enfin, cet hydroxysulfate donne un spectre infrarouge qui est identique à celui qu'ont publié Ben'Yash *et al.* (1974). Ce spectre possède, dans la région 1600 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration de déformation de H₂O, une bande très faible et diffuse. Ceci ne paraît pas surprenant, si l'on tient compte de la

déformation de cette molécule d'eau dans le réseau et de la force de liaison qui unit l'oxygène et le cadmium.

En tout état de cause, si l'on compare (Tableau 3) les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques calculées (densité, pourcentage pondéral de cadmium et perte pondérale) correspondantes lorsque l'on attribue à x les valeurs 0, 1 ou 2, on constate qu'elles sont en général voisines de celles qui sont obtenues pour $x = 1$. Ces résultats associés à ceux de la détermination de la structure cristalline conduisent à la formule chimique Cd₈(OH)₁₂(SO₄)₂·H₂O.

Description de la structure et discussion

Quatre atomes de cadmium sont hexacoordinés, le cinquième [Cd(5)] est pentacoordiné. La structure est donc constituée d'un assemblage d'octaèdres, de pyramides dont la base est un parallélogramme et de tétraèdres (SO₄) (Fig. 2).

Les distances S-O des groupements SO₄ varient de 1,448 à 1,501 Å et sont en accord avec les valeurs citées dans la littérature (Iitaka, Oswald & Locchi, 1962; Dubler & Oswald, 1971; Tardy & Bregeault, 1974; Baur, 1964). Les atomes d'oxygène des groupements SO₄ sont notés O(1-4). Les atomes O(1) et O(3) sont respectivement reliés à un seul atome de cadmium [Cd(2) et Cd(4)], l'atome O(2) est relié à trois atomes de cadmium [Cd(1-3)]. L'atome O(4) enfin n'est pas relié au cadmium, mais les distances avec les groupements hydroxyle avoisinants (Tableau 2) sont compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène.

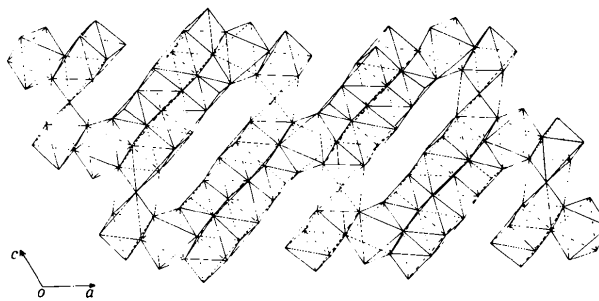


Fig. 2. Projection de la structure suivant [010].

Tableau 3. Comparaison entre divers résultats expérimentaux et les valeurs théoriques calculées pour trois formulations chimiques

	Cd ₈ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₂ · 2H ₂ O	Cd ₈ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₂ · H ₂ O	Cd ₈ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₂	Résultats expérimentaux
Densité (g cm ⁻³)	4,572	4,512	4,453	4,51 (Walter-Lévy <i>et al.</i> , 1974a,b)
Analyse chimique (% Cd)	67,54	68,92	69,42	68,92; 69,32
Analyse thermogravimétrique (perte pondérale %)	10,8	9,6	8,3	10,04; 9,78

L'atome de cadmium Cd(1) est relié à cinq groupements hydroxyle et un atome d'oxygène d'un groupement SO_4 , avec des distances Cd—O comprises entre 2,211 et 2,418 Å. Cd(2) et Cd(4) sont reliés chacun à quatre groupements OH et deux atomes d'oxygène appartenant à deux groupements SO_4 différents; les distances Cd—O varient respectivement de 2,199 à 2,504 et 2,237 à 2,426 Å. La notation (5 + 1) pour la coordination de Cd(3) semble plus appropriée car quatre groupements OH et une molécule d'eau l'entourent avec des distances comprises entre 2,230 et 2,303 Å, tandis qu'un atome d'oxygène d'un groupement SO_4 complète l'environnement, la distance Cd—O étant dans ce cas plus élevée et égale à 2,754 Å. L'atome Cd(5) est relié à quatre groupements OH et une molécule d'eau suivant une pyramide à base parallélogramme, les distances Cd—O variant de 2,146 à 2,285 Å. La présence de la molécule d'eau, constituant le sommet de la pyramide, est indispensable pour assurer à Cd(5) un type de coordination vraisemblable qui, bien que peu fréquent, se rencontre parfois, notamment dans les composés $\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (Calvo & Stephens, 1968) et qui est caractérisé par des distances Cd—O comprises entre 1,98 et 2,57 Å.

Relations cristallographiques entre les hydroxysulfates de cadmium et le type brucite

La Fig. 3 représente une projection suivant [010] des atomes de cadmium et de soufre. Une vue idéalisée de la structure permet de considérer les atomes de cadmium, sauf Cd(4), dans des plans approximativement parallèles à la direction [102]. Ces plans, dont l'un est représenté Fig. 4, rappellent les feuillets caractéristiques du type brucite; en effet, on retrouve une disposition quasi hexagonale des atomes de cadmium. Les traits en pointillés schématisent l'emplacement des groupements SO_4 qui, comme dans les hydroxysulfates $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$ et $\text{-}\gamma$ (Labarre *et al.*, 1976a,b), provoquent un écartement des polyèdres de coordination.

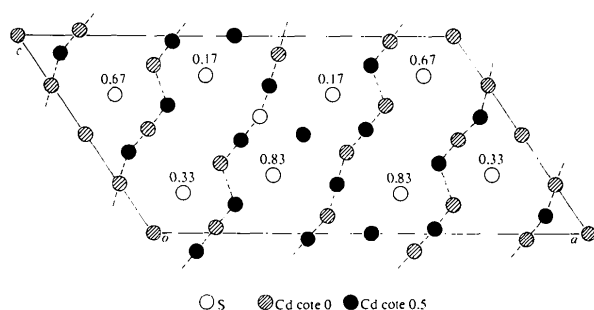


Fig. 3. Projection des atomes de cadmium et de soufre suivant [010].

Deux atomes d'oxygène des groupements SO_4 sont reliés aux atomes de cadmium d'une couche; le troisième est lié à Cd(4) situé entre les couches. Ce dernier, hexacoordiné, renforce la cohésion de la structure en compensant le faible nombre de groupements SO_4 par rapport aux groupements OH. L'atome de cadmium Cd(4), hors des feuillets, représente $\frac{1}{3}$ du total des atomes de cadmium. En tenant compte de la participation de deux atomes du groupement SO_4 , de six groupements hydroxyle et de la molécule d'eau à la coordination des autres cations, la formulation d'un feuillet devient $M_{3,5}X_{8,5}$, soit $\text{MX}_{2,43}$. Il est donc déficitaire en anions par rapport aux feuillets MX_{2+1} de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$, ce qui se traduit par un abaissement du nombre de coordination de certains cations. Donc, si le réseau cationique ne subit pas de déformation notable par rapport au réseau hexagonal de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (les distances Cd—Cd varient de 3,332 à 4,044 Å contre 3,496 Å dans l'hydroxyde) le réseau anionique est par contre extrêmement déformé puisque les cations possèdent les coordinations 5 et 6.

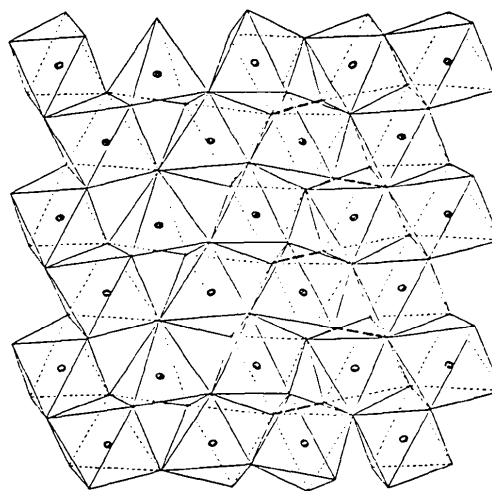


Fig. 4. Représentation d'un feuillet.

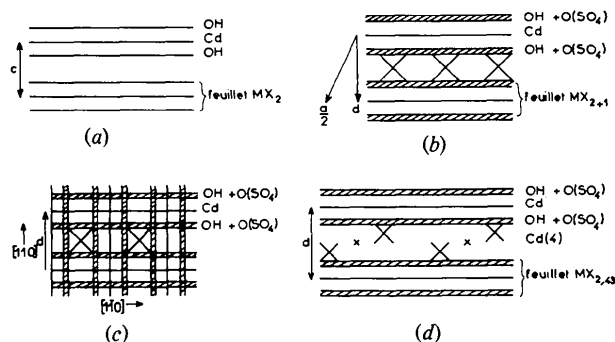


Fig. 5. Représentation schématique de l'empilement des feuillets dans (a) $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{-}\beta$, (b) $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$, (c) $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\alpha$ et (d) $\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La Fig. 5 représente un schéma comparatif de l'empilement des couches dans $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{-}\beta$ de structure brucite, dans les composés $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$ et $\text{-}\gamma$ et dans $\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'écartement des feuillettes qui est noté d est de 5,16 et 5,12 Å dans $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\text{-}\beta$ et $\text{-}\gamma$. Il est donc légèrement dilaté par rapport à l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{-}\beta$ (4,702 Å), du fait de l'intercalation des groupements SO_4 qui participent à deux couches différentes. La dilatation est beaucoup plus importante dans $\text{Cd}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 6,54$ Å) car chaque groupement SO_4 n'appartient qu'à un seul feuillet. De plus, la présence de Cd(4) entre chaque couche, conduit à la formation de 'tunnels' parallèles à [010], que l'on peut observer sur la Fig. 2.

Les auteurs remercient M le Professeur D. Grandjean pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues sur le sujet.

Références

- BAUR, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1361–1363.
 BEN-YASH, E. YA., BULAKHOVA, V. I., SHOKAREV, M. M. & SUKHORUKOVA, T. M. (1974). *Zh. Neorg. Khim.* **19**, 1073–1076.
 CALVO, C. & STEPHENS, J. S. (1968). *Can. J. Chem.* **46**, 903–915.
 DUBLER, E. & OSWALD, H. R. (1971). *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1621–1628.
 GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 374–376.
 HULLIGER, F. (1976). *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, dans *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Tome 5, édité par F. LEVY. Dordrecht: Reidel.
 IITAKA, Y., OSWALD, H. R. & LOCCHI, S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 559–564.
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.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
 LOUËR, M., LOUËR, D. & GRANDJEAN, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1696–1703.
 LOUËR, M., LOUËR, D. & GRANDJEAN, D. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 909–912.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 PREWITT, C. T. (1966). *Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5*.
 TARDY, M. & BREGEAULT, J. M. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1866–1869.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
 WALTER-LÉVY, L., GROULT, D. & VISSER, J. W. (1974a). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 67–71.
 WALTER-LÉVY, L., GROULT, D. & VISSER, J. W. (1974b). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 383–386.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1084–1088

The Structure of Sodium Tetraisothiocyanatocobaltate(II) Octahydrate $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

BY K. MEREITER AND A. PREISINGER

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Austria

(Received 8 January 1981; accepted 15 October 1981)

Abstract

The structure of $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 481.36$, has been redetermined from three-dimensional X-ray data by means of direct methods and has been refined to $R = 0.063$ for 1022 observed reflections. The salt which was previously reported to be tetragonal, space group $P4$, $a = 19.00$ (5), $c = 5.47$ (2) Å, is in fact monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 18.941$ (2), $b = 19.209$ (2), $c = 5.460$ (1) Å, $\beta = 91.64$ (1)° and $Z = 4$ [$V = 1985.7$ Å³, $D_c = 1.61$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.34$ mm⁻¹]. The structure is built up from tetrahedral $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ anions which are packed in chains and

from $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ octahedra which are linked by edge-sharing to form two independent $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ zigzag chains. All chains extend along c and are interconnected by hydrogen bonds. Average bond lengths are: $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ tetrahedron, $\text{Co}-\text{N} = 1.967$ Å; thiocyanate groups, $\text{N}-\text{C} = 1.152$ and $\text{C}-\text{S} = 1.621$ Å; NaO_6 octahedra, $\text{Na}-\text{O} = 2.416$ Å.

Introduction

In the course of continuing studies on salt hydrates with hydrogen bonds between water and sulfur (Mereiter,