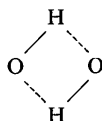


Tableau 3. Répartition des valances électrostatiques

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)(W)	O(1')	O(2')	O(3')	O(4')(W)	$\sum v_e$ cations
Ca*	(2,59) 0,19	(2,62) 0,18	(2,49) 0,22	(2,34) 0,27	(2,59) 0,19	(2,62) 0,18	(2,49) 0,22	(2,34) 0,27	2,04
	(2,68) 0,16				(2,68) 1,16				
H(1')				0,300				0,700	1,00
H(1)		0,24		0,76					1,00
H(2)				0,700				0,300	1,00
H(2')						0,24		0,76	1,00
$\sum v_e$ anions	0,99			2,03	0,99			2,03	

* Dans la première ligne figurent les distances Ca-O au-dessus de la valence électrostatique.

- Ou bien la liaison est assurée par deux atomes d'hydrogène de la façon suivante:



Une liaison assurée par un seul atome d'hydrogène introduirait un écart de 0,30 unité de valence sur les molécules d'eau.

La distance entre O(4) et O(4') étant très courte (2,62 Å) nous pouvons admettre que les deux molécules d'eau sont liées entre elles par un double pont d'hydrogène.

Références

- BASSET, H. & TAYLOR, H. S. (1912). *J. Chem. Soc.* **101**, 576-585.
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003-1015.
 EWING, W. W., KREY, N. L., LAW, H. & LANG, E. (1927). *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1958-1962.
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 1555-1557.
 LESCOEUR, M. H. (1890). *Ann. chim. phys.* 6e série, **21**, 511.
 PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010-1026.
 PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program*, SFSL-5.
 SIEVERTS, A. & PETZOLD, W. (1933). *Z. anorg. allgem. Chem.* **211**, 233-241.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 385-389.

Acta Cryst. (1974). B30, 607

Structure Cristalline du Pyridine-2 Carboxylate de Cadmium

PAR JEAN-PIERRE DELOUME ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude-Bernard (Lyon I), 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69621-Villeurbanne, France

(Reçu le 18 octobre 1973, accepté le 24 octobre 1973)

Cadmium 2-pyridinecarboxylate (or picolinate), $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2$, crystallizes in space group $P2_1/c$ with cell parameters $a=10.47 \pm 0.02$, $b=11.14 \pm 0.01$, $c=10.45 \pm 0.02$ Å, $\beta=107.6 \pm 0.1^\circ$ and four formula units per cell. The structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses, which were calculated from intensities collected on Weissenberg equi-inclination $\text{Mo K}\alpha$ photographs. The full-matrix least-squares refinement lead to an R index of 0.074. Centrosymmetrical dimers (two formula units) which are formed by Cd-O coordination bonds are recognizable. In each, the Cd atoms are surrounded by a distorted octahedral arrangement. Each Cd atom is chelated by two orthogonal picolinate groups (I and II) with average Cd-O and Cd-N bond lengths of 2.35 (2) Å. It is also coordinated to the chelating carboxylic O atom of the symmetrical (I) group [Cd-O = 2.23 (2) Å]. Finally a sixth coordination bond [2.25 (1) Å] is formed with the non-chelating carboxylic O atom of a (II) group belonging to a neighbouring dimer. This last bond ensures the cohesion between the dimeric molecules.

Introduction

La détermination de la structure cristalline du pyridine-2 carboxylate de cadmium prolonge l'étude gé-

rale entreprise au laboratoire de chélates formés avec des métaux très divers par l'acide pyridine-2 carboxylique (acide picolique). L'étude en solution aqueuse des espèces formées par le cadmium et cet acide a été effec-

tuée par Thomas (1960). Par rapport aux picolates cristallisés de magnésium, cobalt, nickel, zinc ou de cuivre pour lesquels le rapport (métal/ligand) est aussi égal à $\frac{1}{2}$ et qui renferment de l'eau coordinée ou en position interstitielle, celui de cadmium se distingue en particulier par le fait qu'il cristallise anhydre. Malgré la disproportion de numéro atomique entre le cadmium ($Z=48$) et les autres atomes du chélate, nous avons néanmoins estimé que la technique photographique nous apporterait une idée suffisante de l'entourage de l'atome de cadmium, de la conformation des molécules et de leur empilement.

Données expérimentales

Nous avons préparé le picolate de cadmium $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2$ par mélange dans le rapport 1:2 de solutions environ $5 \cdot 10^{-3} M$ de sulfate de cadmium et d'acide. Par évaporation lente à l'air le composé cristallise sous forme de plaquettes transparentes incolores, allongées suivant [010]. Quelques caractéristiques cristallographiques mesurées ou calculées sont les suivantes:

$$a = 10,47 \pm 0,02, b = 11,14 \pm 0,01, c = 10,45 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 107,6 \pm 0,1^\circ$$

$$\text{Groupe } P2_1/c, V = 1163 \text{ \AA}^3, M = 356,6$$

$$D_m = 2,00, D_c = 2,03 \text{ g cm}^{-3}, Z = 4, F(000) = 696$$

$$\mu = 18,4 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \lambda(\text{Mo K}\alpha).$$

Le groupe d'espace a été obtenu au moyen d'une chambre de précession, avec observation d'extinctions systématiques pour les ordres $h0l, l=2n+1$ et $0k0, k=2n+1$. Les paramètres cristallins ont été affinés en minimisant la somme $\sum(\sin^2 \theta_o - \sin^2 \theta_c)^2$ pour 31 raies d'un cliché de poudre obtenu en radiation $\lambda(\text{Cu K}\alpha_1)$ à l'aide d'une chambre Seemann-Bohlin.

Nous avons enregistré en équi-inclinaison sur chambre de Weissenberg sous rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ les strates hnl pour $n=0,1, \dots, 7$. Les intensités mesurées en utilisant un microdensitomètre Nonius ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, l'absorption étant négligée. Nous avons ainsi recueilli 1252 intensités non nulles.

Détermination de la structure

La maille unitaire renfermant 4 atomes de cadmium et 8 groupements picolato $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}$, le motif en position générale du groupe comporte 1 atome de cadmium et 2 groupements picolato, soit 19 atomes autres que ceux d'hydrogène. Leurs positions ont été déterminées au moyen de la fonction de Patterson pour l'atome de cadmium et de synthèses Fourier pour les autres atomes. L'affinement en isotropie a été effectué en minimisant la quantité $\sum w(F_o - F_c)^2$. En 5 itérations l'indice $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ avait pour valeur 0,083. L'atome de cadmium a seul été traité ensuite en anisotropie. En deux itérations l'indice a pris une valeur

finale égale à 0,074.* La pondération [cité par Cruickshank (1961)] était: $w = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2F_o^2/|F_o|_{\max})^{-1}$. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux publiés par Moore (1963), auxquels ont été appliquées les corrections réelles et imaginaires figurant dans *In-*

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ($\times 10^3$) et facteurs d'agitation thermique isotrope avec déviations standard

Les coordonnées de l'atome de cadmium sont multipliées par 10^4 .

	x	y	z	B (\AA^2)
Cd	69 (1)	1413 (2)	956 (1)	1,5
N(1)	235 (1)	188 (2)	196 (2)	1,5 (3)
C(1)	319 (2)	117 (2)	145 (2)	2,0 (3)
C(2)	457 (2)	144 (2)	187 (2)	2,0 (3)
C(3)	506 (2)	223 (3)	281 (2)	2,7 (4)
C(4)	420 (2)	302 (3)	333 (2)	2,3 (4)
C(5)	281 (2)	270 (3)	286 (2)	2,3 (4)
C(6)	259 (2)	28 (2)	49 (2)	1,9 (3)
O(1)	331 (1)	-42 (2)	-4 (2)	2,8 (3)
O(2)	134 (1)	-9 (2)	33 (1)	2,5 (3)
N(2)	-135 (2)	309 (2)	58 (2)	2,4 (3)
C(7)	-130 (2)	380 (2)	-43 (2)	1,7 (3)
C(8)	-211 (2)	485 (3)	-77 (2)	2,8 (4)
C(9)	-300 (2)	507 (3)	-4 (2)	2,7 (4)
C(10)	-308 (3)	429 (3)	96 (3)	3,8 (5)
C(11)	-225 (2)	338 (3)	125 (2)	2,7 (4)
C(12)	-36 (2)	343 (2)	-120 (2)	1,6 (3)
O(3)	-38 (1)	419 (2)	-217 (1)	2,4 (3)
O(4)	30 (2)	250 (2)	-91 (1)	2,2 (3)

Tableau 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) dans l'entourage octaédrique de l'atome de cadmium

Les déviations standard pour les angles sont de l'ordre du demi-degré.

Cd-N(1)	2,35 (1)
Cd-O(2)	2,35 (2)
Cd-N(2)	2,34 (2)
Cd-O(4)	2,36 (2)
Cd-O(2')	2,23 (2)
Cd-O(3'')	2,25 (1)
N(1)-Cd-O(2)	72,5
N(1)-Cd-N(2)	113,8
N(1)-Cd-O(4)	85,1
N(1)-Cd-O(2')	144,3
N(1)-Cd-O(3'')	97,3
O(2)-Cd-N(2)	154,7
O(2)-Cd-O(4)	86,0
O(2)-Cd-O(2')	71,8
O(2)-Cd-O(3'')	108,3
N(2)-Cd-O(4)	70,8
N(2)-Cd-O(2')	98,9
N(2)-Cd-O(3'')	95,5
O(4)-Cd-O(2')	93,1
O(4)-Cd-O(3'')	165,7
O(2')-Cd-O(3'')	93,1

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division comme Supplementary Publication No. SUP 30260 (7 pp.). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

N(1)—C(1) 1,40 (3)	C(1)—C(2) 1,41 (2)	C(2)—C(3) 1,30 (3)	C(3)—C(4) 1,48 (3)
C(4)—C(5) 1,43 (3)	C(5)—N(1) 1,30 (3)	C(1)—C(6) 1,42 (3)	C(6)—O(1) 1,32 (3)
C(6)—C(2) 1,33 (2)	N(2)—C(7) 1,34 (3)	C(7)—C(8) 1,43 (3)	C(8)—C(9) 1,39 (3)
C(9)—C(10) 1,37 (4)	C(10)—C(11) 1,31 (4)	C(11)—N(2) 1,37 (3)	C(7)—C(12) 1,50 (2)
C(12)—O(3) 1,31 (3)	C(12)—O(4) 1,23 (3)	Cd—...—Cd' 3,709 (4)	O(2)—...—O(2') 2,69 (3)
N(1)—C(1)—C(2) 118 (2)	C(1)—C(2)—C(3) 121 (2)	C(2)—C(3)—C(4) 122 (2)	C(3)—C(4)—C(5) 113 (2)
C(4)—C(5)—N(1) 123 (2)	C(5)—N(1)—C(1) 122 (2)	N(1)—C(1)—C(6) 118 (2)	C(1)—C(6)—O(1) 121 (2)
O(1)—C(6)—O(2) 115 (2)	C(1)—C(6)—O(2) 121 (2)	C(6)—O(2)—Cd 111 (2)	Cd—N(1)—C(1) 112 (1)
N(2)—C(7)—C(8) 121 (2)	C(7)—C(8)—C(9) 117 (2)	C(8)—C(9)—C(10) 121 (3)	C(9)—C(10)—C(11) 118 (2)
C(10)—C(11)—N(2) 125 (2)	C(11)—N(2)—C(7) 117 (2)	N(2)—C(7)—C(12) 117 (2)	C(7)—C(12)—O(3) 112 (2)
O(3)—C(12)—O(4) 128 (2)	C(7)—C(12)—O(4) 120 (2)	C(12)—O(4)—Cd 117 (1)	Cd—N(2)—C(7) 115 (1)
Cd—O(2)—Cd' 108,2 (6)			

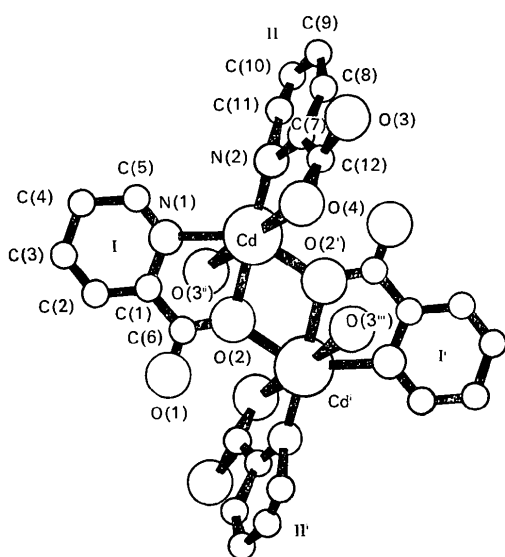


Fig. 1. Représentation schématisée d'un dimère centrosymétrique de pyridine-2 carboxylate de cadmium. Codification des positions équivalentes:

i	-x	-y	-z
ii	x	$\frac{1}{2}-y$	$\frac{1}{2}+z$
iii	-x	$y-\frac{1}{2}$	$-z-\frac{1}{2}$

International Tables for X-ray Crystallography (1962). Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des 19 atomes sont groupés dans le Tableau 1. Pour l'atome de cadmium figure le facteur équivalent calculé selon: $B_{eq} = 4(\beta_{11}a^2 + \dots - 2\beta_{12}ab - \dots)/3$ avec les valeurs affinées ($\times 10^4$): $\beta_{11} = 35$ (1), $\beta_{22} = 42$ (8), $\beta_{33} = 44$ (1), $\beta_{12} = 4$ (2), $\beta_{13} = 15$ (1), $\beta_{23} = -7$ (2).

Description de la structure

Le pyridine-2 carboxylate (ou picolate) de cadmium peut être considéré comme constitué de dimères centrosymétriques $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2]_2$ (Fig. 1) formés par la réunion de deux motifs asymétriques grâce à deux liaisons de coordination Cd—O. L'atome de cadmium présente un entourage octaédrique dissymétrique dont la géométrie est indiquée dans le Tableau 2. Il est ché-

laté par deux groupements picolato notés (I) et (II) orthogonaux l'un par rapport à l'autre. La longueur moyenne des liaisons de chélation Cd—O et Cd—N est 2,35 (2) Å. Les distances et angles interatomiques concernant les deux groupements sont rassemblés dans le Tableau 3. L'atome de cadmium coordine aussi: (a) l'atome d'oxygène O(2') appartenant au groupement picolato (I') symétrique du groupement (I) et chélatant l'atome de cadmium Cd' symétrique de Cd, avec Cd—O = 2,23 (2) Å; (b) l'atome d'oxygène non chélatant O(3'') d'un groupement picolato de type (II) appartenant au dimère situé en position $(x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$ avec Cd—O = 2,25 (1) Å.

Ce dernier type de liaison de coordination assure la cohésion entre les différents dimères de sorte que l'on peut proposer la formule: $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2]_{2n}$. Les atomes de cadmium sont pratiquement situés sur la face (100) et les groupements picolato disposés de part et d'autre de celle-ci autour des atomes de cadmium. Les plans parallèles des groupements picolato symétriques (I) et (I') sont dans chaque dimère légèrement décalés: ils sont distants l'un par rapport à l'autre d'environ 0,36 Å tandis que les plans des groupements (II) et (II') sont pour leur part distants d'environ 2,85 Å. On peut noter enfin que les liaisons entre dimères sont de même approximativement situés sur la face (100) et grossièrement parallèles à l'axe [001].

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 370-165 à Orsay (CIRCE) par l'intermédiaire du Terminal de l'Institut de Recherche sur la catalyse à Lyon, à l'aide d'une bibliothèque de programmes précédemment indiquée (Quagliéri, Loiseleur & Thomas, 1972).

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583–2590.
- THOMAS, G. (1960). Thèse, Lyon.