

Nous remercions Mme J. Chardon pour sa collaboration technique.

### Références

- BERNARD, M. A. & BOREL, M. M. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 1743–1745.  
 BERNARD, M. A., BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2194–2198.  
 BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 181–183.  
 BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2777–2778.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 GALIGNÉ, J. L., MOUVET, M. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 368–372.  
 HARRISON, W. & TROTTER, J. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton*, **1**, 956–960.  
 PHILIPPOT, E. & LINDQVIST, O. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 877–880.  
 SLETTEN, E., SLETTEN, J. & JENSEN, L. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1330–1338.  
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 728

## Structure de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

PAR H. LELIGNY ET J. C. MONIER

*Groupe de Cristallographie et de Chimie du Solide,\* Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, U.E.R. des Sciences, Université, 14032 Caen Cedex, France*

(Reçu le 23 juillet 1974, accepté le 14 octobre 1974)

$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the monoclinic system (space group  $P2_1/n$ ). The unit-cell dimensions are  $a=9.21$  (2),  $b=11.88$  (2),  $c=10.08$  (2) Å;  $\beta=93^\circ 30'$  (10');  $D_m=2.84$  (06);  $Z=8$ . The structure was refined by anisotropic least-squares calculations to a final  $R$  of 0.053 ( $R_w=0.070$ ) for 932 independent reflexions registered with a precession camera. The cadmium atoms are octahedrally coordinated. The structure can be described as a framework of octahedral groups strengthened by hydrogen bonds. The environment of each oxygen atom is a distorted tetrahedron; the approximate hydrogen-atom positions are proposed and crystal morphology is explained by periodic bond-chain theory.

Nous avons entrepris la détermination de la structure de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  dans le cadre d'une étude d'hydrates et plus spécialement ici des hydrates  $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1, \frac{1}{2}, 4$ ) et  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Hering, 1936).

Les cristaux de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  s'obtiennent en évaporant à la température ordinaire (20°C) une solution saturée de  $\text{CdCl}_2$  dans l'eau; ils sont instables à l'atmosphère ambiante. Ils présentent des formes monocliniques dont les plus fréquentes sont celles mentionnées par Groth (1906): les trois pinacoïdes  $\{010\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{10\bar{1}\}$  et les deux prismes  $\{110\}$  et  $\{011\}$ ; leurs notations se réfèrent à nos données cristallographiques (Tableau 1). Bien que ces cristaux soient en général isométriques, ils manifestent souvent un pseudo-allongement dont la direction identifiée par rayons X ou avec le microscope polarisant est suivant les cas celle des rangées  $[100]$  ou  $[\bar{1}11]$ . En outre, il existe, selon Groth, un clivage facile suivant le plan (101).

### Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités a été effectué avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda_{\text{Mo}} K\alpha=0,7107$  Å) pour laquelle  $\mu=63$  cm $^{-1}$ . Le cristal utilisé, de dimensions

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Formule chimique: $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	
$a$	$= 9,21$ (2) Å
$b$	$= 11,88$ (2)
$c$	$= 10,08$ (2)
$\beta$	$= 93^\circ 30'$ (10')
$d_{\text{mes.}}$	$= 2,84$ (06) à 20°C
$d_{\text{cal.}}$	$= 2,785$
G.S.:	$P2_1/n$
$Z$	$= 8$
Extinctions:	$0k0 \quad k=2n+1$
	$h0l \quad h+l=2n+1$

$0,3 \times 0,3 \times 0,6$  mm, avait une section pseudo-hexagonale. L'axe de pseudo-allongement était parallèle à  $[100]$ . Nous avons introduit le cristal dans un tube en verre de Lindemann rempli au préalable d'huile de paraffine. Deux familles de plans ( $hklj$ ,  $j=0, 1, 2, 3, 4$ ;  $hli$ ,  $i=0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) ont été enregistrées à la chambre de précession. Pour chaque strate, les intensités  $I_{hkj}$  et  $I_{hli}$  furent mesurées à l'aide d'un microphotomètre Nonius sur quatre ou cinq films réalisés avec des temps de pose croissants. La totalité des intensités obtenues, correspondant à 1117 réflexions (soit 932 indépendantes), ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption.

\* Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 305.

### Détermination de la structure

Les coordonnées approximatives  $xyz$  des deux atomes de cadmium ont été déterminées à l'aide des pics de Harker de la fonction de Patterson, calculée avec les réflexions  $hkj$ .

Les quatre atomes de chlore et les cinq atomes d'oxygène ont été ensuite localisés à partir de séries de Fourier différences successives. L'indice  $R$  était égal à 0,14 pour les réflexions  $hkj$ , en donnant aux facteurs de température  $B_{Cd}$ ,  $B_{Cl}$ ,  $B_O$  la valeur 1. Les facteurs de diffusion atomiques ont été calculés suivant le formalisme de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifié par Forsyth & Wells (1959). Les constantes sont celles indiquées par Moore (1963) pour  $Cd^{2+}$ ,  $Cl^-$  et O. Nous avons tenu compte de la dispersion anormale des atomes de cadmium et de chlore (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Afin de vérifier la qualité des mesures d'intensités sur les deux séries de réflexions  $hkj$  et  $hil$ , nous avons réalisé deux affinements par moindres carrés (matrice totale) des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique supposés isotropes en utilisant pour l'un les réflexions  $hkj$  et pour l'autre les réflexions  $hil$ . Les facteurs  $R$  correspondants sont voisins (0,07 pour  $hkj$  et 0,08 pour  $hil$ ) et les coordonnées  $xyz$  des atomes peuvent être considérées comme identiques dans la limite des  $\sigma$ . Cependant, les écarts types affectant les coordonnées des atomes sont les plus grands pour les coordonnées  $z$  dans le premier calcul et pour les coordonnées  $y$  dans le second.

Afin d'obtenir une seule constante d'échelle, nous avons mis à une échelle commune les intensités  $I_{hkj}$  et  $I_{hil}$ , en prenant arbitrairement comme référence, les intensités corrigées  $I_{hko}$ . L'intensité  $I$  d'une réflexion qui comporte une réflexion équivalente est prise égale à  $(I_{hkj} + I_{hil})/2$ .

En réalisant un nouvel affinement à partir maintenant des 932 réflexions indépendantes issues des deux familles, les écarts types  $\sigma$  qui affectent les coordonnées  $xyz$  de tous les atomes deviennent homogènes et l'on obtient  $R=0,075$ . Dans une autre étape, nous avons considéré les facteurs d'agitation thermique anisotro-

pes, et procédé à un nouvel affinement par moindres carrés (matrice totale) en prenant le schéma de pondération suivant:

$$w = (2,04 \cdot 10^{-2}|F| + 0,135)^{-2} \text{ pour } 1 < |F_o| < 4,25$$

et

$$w = (6,25 \cdot 10^{-2}|F| - 0,02)^{-2} \text{ pour } 4,25 < |F_o| < 13.$$

L'indice final  $R$  est égal à 0,053;

$$Rw = \left[ \frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2} \text{ et } S = \left[ \frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{N_o - N_v} \right]^{1/2}$$

ont pour valeurs respectives 0,070 et 0,95 ( $N_o = 932$  et  $N_v = 100$ )\*.

Dans les Tableaux 2, 3, 4 et 5 figurent les résultats obtenus.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et écarts types entre parenthèses

	$x$	$y$	$z$
Cd(1)	-0,00195 (15)	0,35796 (13)	0,60259 (17)
Cd(2)	0,27795 (14)	0,41058 (14)	0,33269 (16)
Cl(1)	0,10163 (54)	0,25919 (53)	0,40519 (57)
Cl(3)	-0,09395 (50)	0,46207 (48)	0,80078 (55)
Cl(2)	0,31481 (64)	0,30243 (56)	0,11643 (60)
Cl(4)	0,19470 (49)	0,51878 (46)	0,54888 (54)
O(1)	0,1661 (15)	0,2788 (12)	0,7593 (17)
O(2)	0,4768 (16)	0,3252 (13)	0,4396 (17)
O(3)	0,4363 (16)	0,5636 (15)	0,3095 (17)
O'(4)	0,1543 (18)	0,6445 (17)	0,8762 (18)
O'(5)	0,3394 (18)	0,4559 (18)	0,8614 (18)

O'(4) et O'(5) sont les oxygènes des deux molécules d'eau indépendantes non liées aux cadmiums.

### Description de la structure

Les deux atomes de cadmium indépendants Cd(1) et Cd(2) possèdent six plus proches voisins situés aux

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30731: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^5$ ) des atomes Cd, Cl et O

$$f = f_0 \exp [-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk\beta^{12} + 2hl\beta^{13} + 2kl\beta^{23})].$$

	$\beta^{11}$	$\beta^{22}$	$\beta^{33}$	$\beta^{12}$	$\beta^{13}$	$\beta^{23}$
Cd(1)	487 (15)	259 (9)	392 (14)	19 (10)	150 (12)	-1,5 (14)
Cd(2)	394 (13)	286 (10)	418 (14)	14 (10)	126 (11)	-14 (15)
Cl(1)	787 (59)	362 (44)	503 (60)	-140 (41)	332 (49)	-194 (56)
Cl(3)	567 (55)	389 (37)	465 (51)	126 (35)	72 (44)	-148 (48)
Cl(2)	1055 (74)	515 (47)	537 (63)	414 (49)	117 (56)	-40 (59)
Cl(4)	529 (52)	325 (36)	313 (50)	-52 (33)	84 (41)	17 (48)
O(1)	678 (170)	432 (106)	792 (189)	155 (101)	197 (147)	142 (146)
O(2)	707 (178)	762 (109)	503 (177)	120 (110)	13 (146)	108 (154)
O(3)	678 (164)	480 (142)	625 (175)	-95 (122)	-41 (139)	261 (167)
O'(4)	1039 (203)	670 (162)	712 (213)	-266 (145)	100 (171)	168 (185)
O'(5)	931 (208)	624 (176)	745 (192)	-33 (160)	-210 (167)	-13 (191)

O'(4) et O'(5) sont les oxygènes des deux molécules d'eau indépendantes non liées aux cadmiums.

Tableau 4. *Ecart quadratique moyen*  $\sqrt{\bar{u}^2}$  *selon les axes des ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope, repérés dans la base du cristal par leurs cosinus directeurs*  $\alpha, \beta, \gamma$

	$\sqrt{\bar{u}^2}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Cd(1)	0,161 Å	0,710	0,095	0,653
	0,138	0,067	0,978	-0,204
	0,118	0,701	-0,189	-0,729
Cd(2)	0,155	0,496	-0,086	0,832
	0,145	0,184	0,983	-0,019
	0,114	0,849	-0,163	-0,554
Cl(1)	0,224	0,645	-0,475	0,559
	0,145	0,659	0,743	-0,160
	0,109	0,388	-0,472	-0,814
Cl(3)	0,192	0,387	0,786	-0,504
	0,161	0,763	0,019	0,598
	0,114	0,517	-0,618	-0,623
Cl(2)	0,253	0,766	0,641	-0,009
	0,170	0,192	-0,286	0,925
	0,126	0,613	-0,712	-0,379
Cl(4)	0,161	0,691	-0,701	0,092
	0,145	0,591	0,663	0,423
	0,118	0,416	0,238	-0,901
O(1)	0,224	0,417	0,509	0,725
	0,167	0,514	0,551	-0,688
	0,145	0,750	-0,661	-0,014
O(2)	0,238	0,216	0,957	0,179
	0,173	0,907	-0,124	-0,457
	0,152	0,362	-0,262	0,871
O(3)	0,226	0,313	-0,704	-0,655
	0,164	0,941	0,138	0,252
	0,130	0,130	0,697	-0,712
O'(4)	0,250	0,595	-0,767	-0,276
	0,202	0,602	0,228	0,727
	0,155	0,532	0,600	-0,629
O'(5)	0,228	0,752	-0,109	-0,695
	0,212	0,015	0,989	-0,149
	0,164	0,659	0,102	0,703

Tableau 5. *Distances interatomiques dans*  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Cd(1)—Cl(3)	2,539 (6) Å	Cd(2)—O(2)	2,303 (15) Å
Cd(1)—Cl(1)	2,545 (6)	Cd(1)—O(1)	2,340 (15)
Cd(1)—Cl(2 <sub>a</sub> <sup>±</sup> )	2,555 (6)	Cd(2)—O(3)	2,352 (17)
Cd(2)—Cl(1)	2,559 (6)	Cl(1)—Cl(4)	3,492 (8)
Cd(2)—Cl(2)	2,571 (6)	Cl(1)—Cl(2 <sub>a</sub> <sup>±</sup> )	3,568 (8)
Cd(2)—Cl(3)	2,587 (5)	Cl(1)—Cl(2 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )	3,587 (8)
Cd(2)—Cl(4)	2,682 (6)	Cl(1)—Cl(4 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )	3,597 (8)
Cd(1)—Cl(4 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )	2,701 (5)	Cl(1)—Cl(2)	3,645 (8)
Cd(1)—Cl(4)	2,710 (5)	O(1)—O'(4 <sub>b</sub> <sup>k</sup> <sub>b+c</sub> )	2,724 (24)
Cl(2)—O'(5 <sub>c</sub> )	3,171 (20)	O(3)—O'(5 <sub>b+a</sub> <sup>j</sup> )	2,779 (24)
Cl(1)—O(3 <sub>b</sub> <sup>k</sup> )	3,180 (18)	O(1)—O'(5)	2,799 (24)
Cl(3)—O'(4)	3,209 (19)	O'(4)—O'(5)	2,825 (27)
Cl(3)—O(1)	3,282 (15)	O(1)—O(2 <sub>a</sub> <sup>±</sup> )	2,873 (23)
Cl(3)—O(3 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )	3,293 (15)	O(2)—O(3 <sub>b+a</sub> <sup>±</sup> )	2,921 (24)
Cl(1)—O(4 <sub>b+c</sub> <sup>k</sup> )	3,340 (18)	O(2)—O'(4 <sub>b+c</sub> <sup>k</sup> )	3,128 (25)
Cl(2)—O'(5)	3,365 (19)	O(2)—O(3)	3,134 (24)

Code de notation des atomes: Les atomes caractérisés par un numéro seul sont ceux de coordonnées  $xyz$  définis au Tableau 2. Les atomes dont la notation porte en indice  $\pm_a, \pm_b, \pm_c$  s'en déduisent par les translations  $\pm[100], \pm[010], \pm[001]$ . Les atomes dont la notation porte en exposant  $i, j, k$  s'en déduisent par des opérations de symétrie impliquant les coordonnées suivantes:  $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$ , exposant  $i$ ;  $(x\bar{y}\bar{z})$ , exposant  $j$  et  $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$  exposant  $k$ .

sommets d'octaèdres légèrement déformés. Mais alors que Cd(1) est lié à un atome d'oxygène O(1) d'une molécule d'eau et à cinq atomes de chlore, Cd(2) est lié à deux atomes d'oxygène O(2), O(3) de deux molécules d'eau et à quatre atomes de chlore. Les distances et les angles caractérisant l'environnement des atomes de Cd(1) et Cd(2) sont donnés respectivement dans les Tableaux 5 et 6. Les molécules d'eau notées comme leur oxygène O'(4) et O'(5) ne font pas partie de la coordination des atomes de cadmium.

Tableau 6. *Angles de valence de Cd(1) et Cd(2) (°)*

Code de notation des atomes, cf. Tableau 5.		
Cl(3)—Cd(1)—Cl(1)		177,21 (19)
Cl(2 <sub>a</sub> <sup>±</sup> )—Cd(1)—Cl(4)		171,31 (19)
O(1)—Cd(1)—Cl(4 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )		169,78 (39)
Cl(3)—Cd(1)—O(1)		84,44 (39)
Cl(3)—Cd(1)—Cl(4)		94,18 (17)
Cl(3)—Cd(1)—Cl(4 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )		86,63 (17)
Cl(3)—Cd(1)—Cl(2 <sub>a</sub> <sup>±</sup> )		93,85 (19)
Cl(1)—Cd(1)—O(1)		94,51 (39)
Cl(1)—Cd(1)—Cl(4)		83,22 (17)
Cl(1)—Cd(1)—Cl(4 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )		94,17 (17)
Cl(1)—Cd(1)—Cl(2 <sub>a</sub> <sup>±</sup> )		88,81 (19)
Cl(2 <sub>a</sub> <sup>±</sup> )—Cd(1)—Cl(4 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )		91,24 (18)
Cl(2 <sub>a</sub> <sup>±</sup> )—Cd(1)—O(1)		94,32 (40)
O(1)—Cd(1)—Cl(4)		89,75 (39)
Cl(4)—Cd(1)—Cl(4 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )		85,93 (16)
Cl(4)—Cd(2)—Cl(2)		171,00 (19)
Cl(1)—Cd(2)—O(3)		168,50 (43)
Cl(3 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )—Cd(2)—O(2)		167,95 (41)
Cl(4)—Cd(2)—O(2)		95,14 (41)
Cl(4)—Cd(2)—O(3)		85,41 (42)
Cl(4)—Cd(2)—O(3 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )		86,08 (17)
Cl(4)—Cd(2)—Cl(1)		83,51 (17)
Cl(2)—Cd(2)—O(2)		91,96 (42)
Cl(2)—Cd(2)—O(3)		100,80 (43)
Cl(2)—Cd(2)—Cl(3 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )		88,14 (19)
Cl(2)—Cd(2)—Cl(1)		90,56 (19)
Cl(1)—Cd(2)—O(2)		93,27 (42)
O(2)—Cd(2)—O(3)		84,65 (56)
O(3)—Cd(2)—Cl(3 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )		83,50 (42)
Cl(3 <sub>b</sub> <sup>±</sup> )—Cd(2)—Cl(1)		98,77 (18)

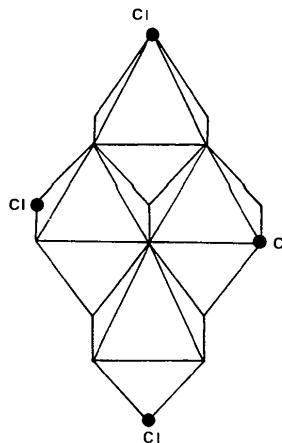


Fig. 1. Arrangement d'un groupe d'octaèdres. ●: Sommets communs avec les groupes d'octaèdres voisins.

Les octaèdres de coordination du cadmium (Fig. 1), sont assemblés par groupe de quatre où deux  $\text{CdOCl}_3$  et deux  $\text{CdO}_2\text{Cl}_4$  possèdent respectivement trois arêtes et deux arêtes communes à deux d'entre eux. Chaque octaèdre d'un tel groupe présente un sommet occupé par un atome de chlore qui est aussi sommet d'un octaèdre appartenant à un groupe équivalent voisin et ainsi, chaque groupe de quatre octaèdres, met en commun quatre sommets avec quatre groupes voisins (Fig. 1). Ces groupes d'octaèdres forment donc une charpente tridimensionnelle, renforcée par des liaisons qui fournissent les molécules d'eau. En outre, ces octaèdres présentent des atomes de chlore qui sont de deux types eu égard à leur coordination aux atomes de cadmium: ceux qui sont liés à deux Cd correspondent à des distances moyennes  $\langle \text{Cd}(1)-\text{Cl} \rangle = 2,546 \text{ \AA}$ ,  $\langle \text{Cd}(2)-\text{Cl} \rangle = 2,572 \text{ \AA}$  et ceux qui sont liés à trois Cd correspondent à la distance moyenne  $\langle \text{Cd}(1)-\text{Cl} \rangle = 2,705 \text{ \AA}$  et à

la distance  $\text{Cd}(2)-\text{Cl} = 2,682 \text{ \AA}$ . Des valeurs tout à fait comparables ont été obtenues avec  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Leligny & Monier, 1974):  $\text{Cd}-\text{Cl} = 2,569 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cd}-\text{Cl} = 2,680 \text{ \AA}$ .

### Environnement des atomes d'oxygène, localisation des atomes d'hydrogène

Les sections de Fourier différence ne nous ont pas permis d'obtenir avec certitude les coordonnées des atomes d'hydrogène. Pour établir les sites approximatifs de ceux-ci, nous avons considéré en premier lieu l'environnement des cinq atomes d'oxygène indépendants O(1), O(2), O(3), O'(4), O'(5). Les oxygènes O(1) et O(2) ont quatre plus proches voisins: trois oxygènes à distances compatibles avec des liaisons hydrogène, Fig. 2 et Tableau 5 (l'une d'elles O(2)-O'(4<sub>-b+c</sub>) = 3,13 Å est particulièrement grande), et un cadmium. Cet environnement tétraédrique est presque régulier. Autour de l'atome d'oxygène O(3), outre un atome de cadmium on trouve deux oxygènes et deux atomes de chlore à des distances compatibles avec des liaisons hydrogène (Fig. 2, Tableau 5); en effet, nous supposons une liaison hydrogène bifurquée entre O(3) et les deux atomes de chlore Cl(3<sub>b</sub><sup>j</sup>) et Cl(1<sup>k</sup>). Nous avons admis que les deux atomes d'oxygène O(2) et O(3) distants de 3,13 Å et appartenant à l'octaèdre de coordination de Cd(2) étaient en contact van der Waals. Enfin l'environnement de chaque oxygène O'(4) et O'(5) qui ne comporte pas de cadmium est constitué par un atome de chlore et trois atomes d'oxygène situés aux sommets de tétraèdres très déformés. Si la distance O'(4)-O(2<sub>c</sub><sup>k</sup>) = 3,13 Å, déjà citée, ne doit correspondre qu'à une liaison hydrogène faible, les autres distances entre les oxygènes O'(4) et O'(5) et leurs voisins des types O' et O (Fig. 2, Tableau 5) sont celles que l'on rencontre habituellement dans le cas de liaisons hydrogène. De même les deux distances O'-Cl correspondent à celles qui ont été observées pour O-H...Cl, par exemple dans  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 3,15, 3,23, 3,30 Å (Verbist, Hamilton, Koetzle & Lehmann, 1972).

On trouve donc un environnement tétraédrique pour les quatre oxygènes O(1), O(2), O'(4), O'(5). Il en est de même pour le cinquième O(3) si l'on envisage l'un de ses hydrogènes sur la bissectrice de l'angle Cl(3<sub>b</sub><sup>j</sup>)-O(3)-Cl(1<sup>k</sup>).

Maintenant trois autres hypothèses sur les emplacements approximatifs des atomes d'hydrogène sont (i) qu'ils se placent sur les hauteurs des tétraèdres, (ii) qu'il y en a toujours un sur chaque segment O-Cl, (iii) qu'il n'y en a jamais sur les segments O-Cd. Compte tenu de ces conditions, on aboutit alors à quatre schémas de répartition des autres atomes d'hydrogène. Pour chaque schéma, nous avons considéré les angles  $\text{X} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{X}'$  ( $\text{X}, \text{X}' = \text{O}, \text{Cl}$ ) et les différences entre les forces de liaison de valence électrostatique,  $\Delta p(\text{O}) = p(\text{O}) \text{ donneur} - p(\text{O}) \text{ accepteur}$ , des oxygènes liés par liaison hydrogène (Pauling, 1960); de plus la relation de Baur (1970)  $l_{\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}} = 2,85 - 0,38 \Delta p(\text{O}) \text{ \AA}$

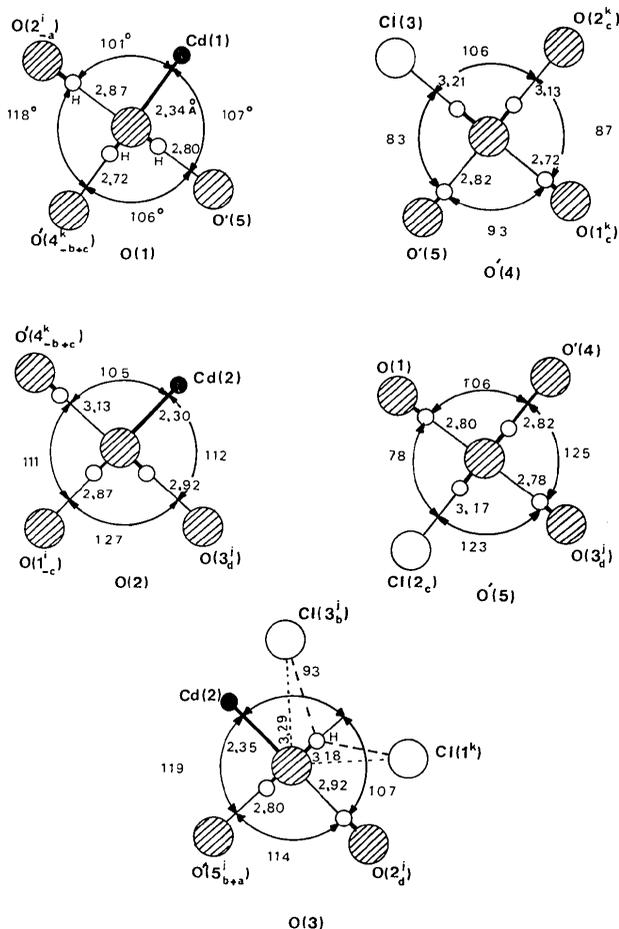


Fig. 2. Entourage des atomes d'oxygène et positions approximatifs des atomes d'hydrogène. Le code de notation des atomes est indiqué Tableau 5 mais en plus ici  $d$  correspond à la translation  $a + b + c$ . Les angles O'(5<sub>b+c</sub><sup>j</sup>)-O(3)-H et Cl(2<sub>c</sub>)-O'(5)-O'(4) ont pour valeurs respectives: 107° et 110°. Les écarts types  $\sigma$  sur les distances et les angles sont respectivement de l'ordre de 0,02 Å et 0,7°.

nous permet connaissant les distances O–O d'obtenir le signe de  $\Delta p(\text{O})$ .

Un seul des quatre schémas présente à la fois les angles  $\text{X} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{X}'$  les plus proches de  $108^\circ$  (Ferraris & Franchini-Angela, 1972) et un très bon accord entre les signes des  $\Delta p(\text{O})$  que l'on peut déduire des distances O–O et prévoir à partir des forces de valence électrostatique (cf. Fig. 2 et Tableau 7).

Tableau 7. Différences entre les forces de liaison de valence électrostatique des oxygènes voisins

Dans les deux premières colonnes figurent les atomes d'oxygène donateurs et accepteurs.  $p(\text{O})$  sont les forces de valence électrostatique. La sixième colonne indique la valeur de  $\Delta p(\text{O}) = p(\text{O})_d - p(\text{O})_a$ , la septième colonne donne le signe de  $\Delta p(\text{O})$  lorsqu'on considère la distance O–O et la relation de Baur (1970)  $l_{\text{O-H} \cdots \text{O}} = [2,85 - 0,38 \Delta p(\text{O})] \text{ \AA}$ . Les notations des oxygènes indépendants O(1), O(2), O(3), O'(4), O'(5) sont utilisées pour tous les équivalents de chacun d'eux.

$\text{O}_d - \text{O}_a$	$l(\text{O}_d - \text{O}_a)$	$p(\text{O})_d$	$p(\text{O})_a$	$\Delta p(\text{O})$	$f(l_{\text{O-O}})$
O(2)–O(1)	2,87 Å	2,16	2,16	0	$\neq$
O(1)–O'(4)	2,72	2,16	2,00	0,16	$> 0$
O(1)–O'(5)	2,80	2,16	2,00	0,16	$> 0$
O(3)–O'(5)	2,78	2,16	2,00	0,16	$> 0$
O'(5)–O'(4)	2,82	2,00	2,00	0	$\neq$
O'(4)–O(2)	3,13	2,00	2,16	–0,16	$< 0$
O(2)–O(3)	2,92	2,16	2,16	0	$< 0$

### Conclusion

Les deux hydrates  $\text{CdCl}_2$  à  $1\text{H}_2\text{O}$  et  $2,5\text{H}_2\text{O}$  ont deux paramètres voisins ( $a_1 = 9,25 \text{ \AA}$ ;  $a_{2,5} = 9,21 \text{ \AA}$ ;  $c_1 = 11,89 \text{ \AA}$ ;  $b_{2,5} = 11,88 \text{ \AA}$ ) et les troisièmes paramètres tels que  $3b_1 = 3 \times 3,78 \text{ \AA}$  et  $c_{2,5} = 10,08 \text{ \AA}$  d'autre part  $\beta_1 = 90^\circ$ ;  $\beta_{2,5} = 93^\circ 30'$  mais la structure de l'hydrate  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  est comme on pouvait s'y attendre plus ouverte que celle du monohydrate. Dans le composé à  $1\text{H}_2\text{O}$ , la molécule d'eau est liée au Cd, tandis que dans l'hydrate à  $2,5\text{H}_2\text{O}$  seulement  $\frac{2}{3}$  des molécules ont cette propriété. Dans les deux hydrates, on trouve des arrangements comparables de quatre octaèdres de coordination du Cd, mais tandis qu'ils constituent des chaînes linéaires dans le cas du monohydrate, ils forment une charpente tridimensionnelle dans la structure du composé à  $2,5\text{H}_2\text{O}$ .

Les relations entre la structure des cristaux de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  et leur faciès sont obtenues en appliquant la théorie des P.B.C. (periodic bond chain) de Hartman (1965). Outre les liaisons Cd–Cl indiquées dans le Tableau 5, seules les liaisons hydrogène Cl–O et O–O qui correspondent respectivement à des distan-

ces inférieures ou égales à 3,21 et 2,92 Å ont été utilisées pour construire les chaînes. Leurs directions sont indiquées dans le Tableau 8. Les P.B.C. se trouvent aux intersections de tranches qui définissent des faces  $F$ . Aussi peut-on vérifier que toutes les formes cristallines de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  sont constituées de faces du type  $F$ . De plus le clivage facile (101), mentionné par Groth s'explique très bien en remarquant que les seules liaisons qui interviennent entre deux tranches voisines  $d_{101}$  sont les liaisons hydrogène O–O et Cl–O, de distances respectives: 2,80; 2,92 et 3,21 Å.

Tableau 8. P.B.C. (periodic bond chains) dans  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Directions	Tranches
[100]	$d_{020}$ et $d_{011}$ $d_{020}$ et $d_{0\bar{1}1}$ $d_{011}$ et $d_{0\bar{1}1}$
[010]	$d_{101}$ et $d_{10\bar{1}}$
[001]	$d_{110}$ et $d_{1\bar{1}0}$ $d_{110}$ et $d_{020}$
[10 $\bar{1}$ ]	$d_{020}$ et $d_{101}$
$\bar{1}11$ ]	$d_{01\bar{1}}$ et $d_{110}$ $d_{01\bar{1}}$ et $d_{101}$ $d_{101}$ et $d_{110}$
[111]	$d_{01\bar{1}}$ et $d_{1\bar{1}0}$ $d_{01\bar{1}}$ et $d_{10\bar{1}}$ $d_{1\bar{1}0}$ et $d_{10\bar{1}}$

### Références

- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **6**, 129–155.  
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.  
 GROTH, P. (1906). *Chemische Kristallographie*, Vol. 1, p. 243. Leipzig: Engelmann.  
 HARTMAN, P. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 78–80.  
 HERING, H. (1936). *Ann. Chim. (II)* **5**, 494–497.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 305–309.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3e ed., p. 547. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 VAND, V., EILAND, D. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.  
 VERBIST, J. J., HAMILTON, W. C., KOETZLE, T. F. & LEHMANN, M. S. (1972). *J. Chem. Phys.* **56**, 3257–3264.