

- OSAMURA, K., MURAKAMI, Y. & TOMICE, Y. (1966). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 1848.
- SCHNEIDER, A. & GATTOW, G. (1954). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **277**, 49–53.
- SEMILETOV, S. A. (1961a). *Sov. Phys. Crystallogr.* **5**, 673–678.
- SEMILETOV, S. A. (1961b). *Sov. Phys. Crystallogr.* **6**, 158–160.
- SLAVNOVA, G. K. & ELISEEV, A. A. (1963). *Russ. J. Inorg. Chem.* **8**, 861–864.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 5–8

Structure Cristalline de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR H. LELIGNY ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, associé au CNRS n° 251, Laboratoire de Cristallographie–Minéralogie, UER des Sciences, Université, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 2 juin 1977, accepté le 27 juin 1977)

$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the orthorhombic system (space group *Pnmm*). The unit-cell dimensions are $a = 12.594$ (5), $b = 7.551$ (4), $c = 4.002$ (4) Å. The structure was refined by anisotropic least-squares calculations to a final R of 0.065 ($R_w = 0.071$) for 678 independent reflexions registered with an automatic four-circle diffractometer. The Cd atoms are octahedrally coordinated. The crystal structure is described as individual chains of octahedra packed along [001] and linked by their edges through hydrogen bonds. The approximate H atom positions in the two water molecules are proposed and the crystal morphology is explained by the periodic-bond-chain theory.

La détermination de la structure de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été conduite parallèlement à celle de l'hydrate $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, qui fera l'objet d'une autre publication.

Les cristaux de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ s'obtiennent par évaporation à température ambiante (20°C) d'une solution aqueuse saturée de CdBr_2 . Ils ont la symétrie orthorhombique et se présentent toujours sous forme d'aiguilles dont la direction d'allongement est [001]. Latéralement ils sont généralement limités par les faces du prisme {110} et du pinacoïde {100} parfois accompagnées par celles du prisme {210}. Leurs extrémités sont souvent dépourvues de faces nettes, elles présentent même dans le cas de cristaux dont la croissance a été effectuée très rapidement des cavités coniques d'axe [001]; cependant sur quelques échantillons, nous avons mis en évidence l'existence d'un prisme qui est vraisemblablement {101} mais jamais nous n'avons observé la présence du pinacoïde {001} mentionnée par Groth (1906). Les notations que nous employons sont relatives aux données cristallographiques contenues dans le Tableau 1.

Enregistrement des intensités

L'enregistrement a été réalisé sur un diffractomètre à quatre cercles CAD-4 Nonius avec le rayonnement $\text{Mo K}\bar{\alpha}$ ($\lambda = 0,71069$ Å) réfléchi par un monochromateur à

lamme de graphite. Les mesures d'intensités furent effectuées avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta(\theta) = 1,0 + 0,2 \text{ tg } \theta$ et une ouverture de compteur de $(3,0 + 0,5 \text{ tg } \theta)^\circ$, jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 40^\circ$. La vitesse de balayage est ajustée de façon à obtenir au minimum 2500 coups et le temps de la mesure limité à 60 s. Le fond continu est déterminé en augmentant de 25% l'intervalle de balayage de part et d'autre de la réflexion.

Le cristal utilisé, de dimensions $0,15 \times 0,25 \times 1$ mm, était placé dans un tube en verre de Lindemann, rempli au préalable d'huile de paraffine. Les intensités obtenues, correspondant à 723 réflexions pour lesquelles $\sigma(I)/I$ était inférieur à $\frac{1}{4}$, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption bien que le coefficient d'absorption linéaire soit assez important [$\mu(\text{Mo K}\bar{\alpha}) = 141 \text{ cm}^{-1}$]; on note en effet que $\lambda(\text{Br K}) = 0,93$ Å est proche de $\lambda(\text{Mo K}\bar{\alpha})$.

Détermination de la structure

Les coordonnées approximatives x et y de l'atome de brome ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson; celles des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau ont été obtenues à partir d'une série de Fourier différence. L'indice R était alors égal à 0,15 en attribuant aux facteurs de température des atomes la

Tableau 1. Données cristallographiques

Formule chimique CdBr ₂ ·4H ₂ O	Extinctions
$a = 12,594 (5) \text{ \AA}^*$	$h00 \quad h = 2n + 1$
$b = 7,551 (4)$	$0k0 \quad k = 2n + 1$
$c = 4,002 (4)$	$00l \quad l = 2n + 1$
$d_c = 3,04 \text{ g cm}^{-3}$	$h0l \quad h + l = 2n + 1$
Groupe spatial Pnm	$0kl \quad k + l = 2n + 1$
$Z = 2$	

* Les paramètres de la maille ainsi que leurs écarts types ont été déterminés par moindres carrés à partir des mesures effectuées sur diffractomètre automatique.

même valeur 1,5. Les facteurs de diffusion atomique que nous avons utilisés sont ceux calculés par Cromer & Waber (1965); nous avons tenu compte de la dispersion anormale des atomes de cadmium et de brome (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Un affinement par moindres carrés (programme de Busing-Levy modifié par W. C. Hamilton) a été réalisé en considérant l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes et en utilisant le schéma de pondération suivant: $w = (3 \times 10^{-2}|F| + 5,5)^{-2}$ pour $|F_o| < 240$; $w = (17 \times 10^{-2}|F| - 28,2)^{-2}$ pour $|F_o| > 240$. Au cours de cet affinement nous avons rejeté 45 réflexions qui pour moitié étaient affectées par l'extinction secondaire et pour moitié étaient trop imprécises par rapport à celles de l'ensemble du spectre. Les intensités des réflexions affectées par le phénomène d'extinction secondaire, n'ont pu être corrigées suivant le formalisme proposé par Zachariasen (1963) et Jeffery & Rose (1968), en effet, la différence entre F_c et F_o est trop importante et en outre nous ne connaissons pas les coefficients d'absorption.

L'indice final R est égal à 0,065 tandis que: $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ et $S = [\sum w(F_o - F_c)^2 / (N_o - N_p)]^{1/2}$ ont pour valeurs respectives 0,071 et 0,97 avec $N_o = 678$ et $N_p = 23$. Les Tableaux 2, 3, 4 et 5 rassemblent les résultats obtenus.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32857: 5 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 2. Paramètres atomiques et écarts types entre parenthèses

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$) des atomes Cd, Br et O sont donnés.

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

	x	y	z	β^{11}	β^{22}	β^{33}	β^{12}	β^{13}	β^{23}
Cd	0	0	0	256 (3)	700 (8)	2548 (31)	-29 (5)	0	0
Br	-0,03512 (8)	0,24216 (9)	0,5	432 (6)	527 (8)	2937 (41)	108 (5)	0	0
O(1)	0,1797 (6)	0,0833 (10)	0	341 (37)	1156 (95)	4910 (490)	-161 (50)	0	0
O(2)	0,1948 (7)	0,4516 (11)	0	364 (44)	1266 (105)	6443 (619)	-57 (57)	0	0

Tableau 3. Déplacements carrés moyens \bar{u}^2 selon les axes des ellipsoïdes d'agitation thermique, repérés dans la base du cristal par leurs cosinus directeurs α , β , γ

	$\bar{u}^2 (\text{Å}^2)$	α	β	γ
Cd	0,022	0,750	-0,662	0
	0,021	0	0	1
	0,019	0,662	0,750	0
	0,036	0,970	0,243	0
Br	0,024	0	0	1
	0,014	0,243	-0,970	0
	0,040	0	0	1
O(1)	0,039	0,566	-0,825	0
	0,022	0,825	0,566	0
	0,052	0	0	1
	0,037	0,316	-0,949	0
O(2)	0,028	0,949	0,316	0

Tableau 4. Distances interatomiques dans CdBr₂·4H₂O

Code de notation: Les atomes dont la notation porte en exposant les indices i, j, k ont respectivement pour coordonnées x, y, z : $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; les coordonnées x, y, z étant celles indiquées Tableau 2. Les indices a, b, c désignent les translations $|100|, |010|, |001|$, appliquées aux atomes A ou $A^{i,j,k}$. Pour calculer les écarts types des distances interatomiques, nous avons tenu compte des écarts types relatifs aux paramètres de la maille. (p) mentionne des distances entre atomes dans le polyèdre de coordination du cadmium; (h) mentionne les liaisons considérées pour établir les chaînes périodiques de liaisons (p.b.c.).

Cd Cd _c	4,002 (4) Å
Cd-Br	2,746 (4) (h)
Cd O(1)	2,349 (9) (h)
Br-Br _c	3,762 (4) (p)
Br-Br _{b,c}	3,993 (4)
O(2) O(1')	2,737 (9) (h)
O(2) O(1)	2,787 (11) (h)
O(1) Br	3,573 (8) (p)
O(1)-Br _c	3,655 (7) (p)
O(2)-Br _{b,c}	3,660 (8) (h)
O(2)-Br _a	3,703 (10)
O(1)-Br _a	3,825 (9)
O(2)-Br	3,858 (8)

Tableau 5. Angles de valence ($^\circ$) dans les octaèdres CdBr₄O₂

Pour le code de notation des atomes cf. Tableau 4.

Br-Cd-Br _c	86,47 (2)
Br-Cd-Br _i	93,53 (2)
Br-Cd-O(1)	88,7 (1)
Br _c -Cd-O(1)	91,3 (1)

Description de la structure

1. Environnement de Cd

L'atome de cadmium possède comme plus proches voisins situés aux sommets d'un octaèdre légèrement déformé quatre atomes de brome et deux atomes d'oxygène appartenant à deux molécules d'eau (Tableaux 4 et 5). Les octaèdres de coordination du cadmium sont empilés suivant la direction [001] et chacun d'eux met en commun une arête Br—Br avec chacun des deux octaèdres contigus. La longueur des arêtes communes (3,762 Å) correspond à la plus courte distance Br—Br. L'autre distance Br—Br trouvée dans les octaèdres CdBr_4O_2 vaut 4,002 (4) Å; on observe une distance identique [3,993 (4) Å] entre les atomes de brome plus proches voisins appartenant à deux empilements d'octaèdres distincts.

2. Environnement de O(1) et O(2), liaisons hydrogène

Les atomes d'oxygène O(1) et O(2) des deux molécules d'eau, indépendantes dans la structure de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ont des environnements différents d'atomes lourds et participent de manière spécifique à la cohésion de l'édifice cristallin. L'atome O(1) possède quatre plus proches voisins (Fig. 1a) situés aux

sommets d'un tétraèdre déformé: un cadmium et trois oxygènes de type O(2). L'atome O(2) qui ne fait pas partie du polyèdre de coordination du cadmium, possède, comme plus proches voisins (Fig. 1c), deux bromes à la même distance 3,66 Å et trois oxygènes de type O(1). La distance de 3,66 Å est la plus courte observée dans cette structure entre des atomes d'oxygène et de brome qui n'appartiennent pas tous les deux à un même polyèdre de coordination du cadmium (Baur, 1972, 1973; Wu & Brown, 1975).

Dans chaque entourage, deux des trois distances entre atomes de types O(1) et O(2) sont égales et ont pour valeur 2,74 Å, la troisième valant 2,79 Å.

La géométrie de l'environnement de l'oxygène O(1), l'examen des distances $\text{O}(1)\text{—O}(2) = 2,79$ Å et $\text{O}(1)\text{—O}(2_{-b}^j) = \text{O}(1)\text{—O}(2_{b+c}^j) = 2,74$ Å qui sont en faveur de liaisons $\text{O—H}\cdots\text{O}$ linéaires, la valeur de l'angle $\text{O}(2)\text{—O}(1)\text{—O}(2_{-b}^j)$ égale à celle de l'angle $\text{O}(2)\text{—O}(1)\text{—O}(2_{b+c}^j) = 108,9^\circ$ qui correspond à la valeur moyenne $\bar{\varphi} = 108^\circ$, observée dans les molécules d'eau au sein des hydrates (Ferraris & Franchini-Angela, 1972), suggèrent comme positions des hydrogènes de la molécule d'eau liée au cadmium, celles proposées sur la Fig. 1(a): H(11) occupe un site qui se trouve approximativement sur la ligne O(1)—O(2) et le deuxième hydrogène occupe statistiquement les deux sites H(12) et H(12)* symétriques par rapport aux miroirs m .

Dans la deuxième molécule d'eau correspondant à l'oxygène O(2), l'un des hydrogènes doit occuper statistiquement les sites H(21) et H(21)* symétriques par rapport au miroir m (Fig. 1c), l'autre hydrogène est vraisemblablement localisé dans le miroir m et fournirait une liaison hydrogène bifurquée (Fig. 1c) avec deux bromes bien que ceux-ci se trouvent à 3,66 Å de l'oxygène O(2). On remarque en outre que cette liaison hydrogène doit apporter aux deux bromes équivalents un complément de valence électrostatique alors que les liaisons qu'ils établissent chacun avec deux cadmium les laissent déficitaires.

L'étude d'une Fourier différence, effectuée en fin d'affinement, vient étayer les propositions précédentes: elle révèle parmi les pics les plus élevés, des pics correspondant aux sites prévus ci-dessus pour les hydrogènes. Malheureusement, leurs introduction dans un ultime affinement, n'est pas significative (Hamilton, 1964).

3. Structure et morphologie

Une décomposition de la structure en tranches énergétiques et chaînes périodiques de liaisons (p.b.c.) telles que les ont définies Hartman & Perdok (1955) puis Hartman (1963) permettent les déductions suivantes.

(i) Les tranches de la structure caractérisées par les épaisseurs d_{110} , d_{200} et d_{101} sont dépourvues de moment dipolaire suivant les directions de leurs normales, en

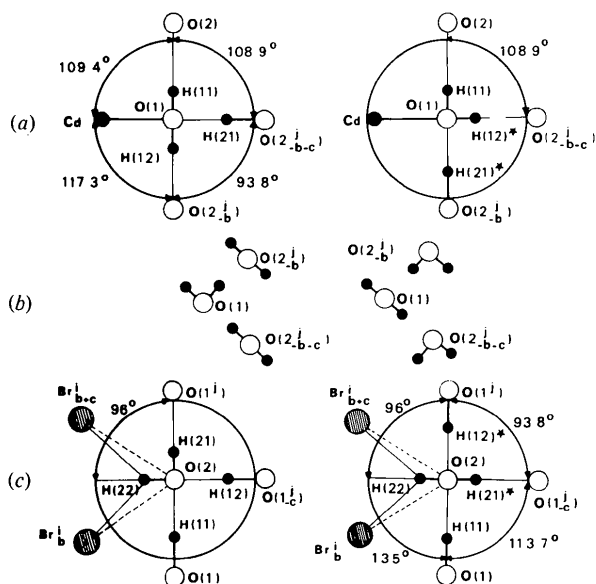


Fig. 1. Entourage des atomes d'oxygène et positions des atomes d'hydrogène. (a) Entourage de O(1). (b) Représentation schématique des sites occupés par les hydrogènes des molécules d'eau. (c) Entourage de O(2). Les écarts types sur les angles sont de l'ordre de 0,2°. Les deux distances entre oxygènes de type O(1) et O(2) valent 2,74 et 2,79 Å (Tableau 4).

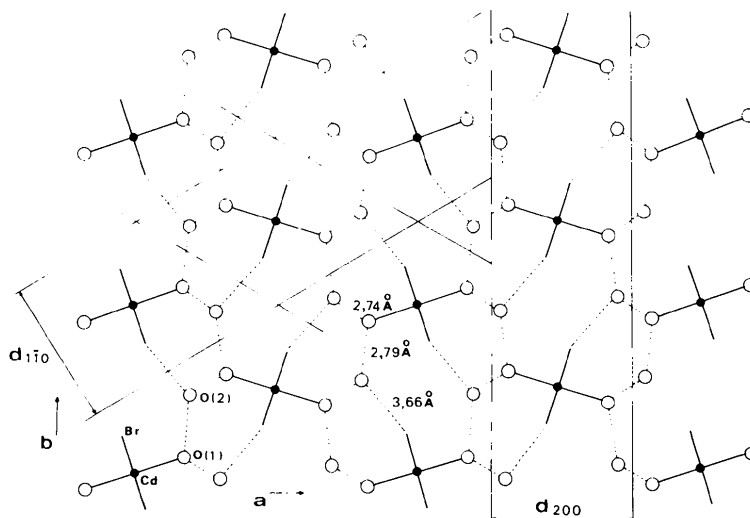
STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

Fig. 2. Arrangement atomique dans $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. ···· liaisons hydrogène, —●— empilements

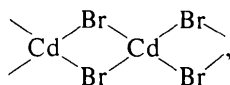


vus en bout dans les octaédres CdBr_4O_2 .

plus elles contiennent la première, un p.b.c. de direction $[001]$ et deux p.b.c. de directions $[1\bar{1}1]$ et $[1\bar{1}\bar{1}]$, la seconde un p.b.c. de direction $[001]$ et un de direction $[010]$, la troisième les p.b.c. de directions $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[010]$. Ces tranches sont donc des couches.

(ii) En conséquence les prismes $\{110\}$ et $\{101\}$ comme le pinacoïde $\{100\}$, qui limitent les cristaux, sont composés de faces F ; le prisme $\{210\}$ qui apparaît dans des conditions particulières est constitué de faces S .

(iii) Alors que les deux types de p.b.c. $[010]$ et $\langle 111 \rangle$ ont des maillons maintenus par des liaisons hydrogène, le p.b.c. $[001]$ a un cœur, constitué de liaisons



qui correspond à l'empilement des octaédres de coordination du cadmium. C'est à l'énergie du p.b.c. $[001]$ plus grande que celle des p.b.c. $[010]$ et $\langle 111 \rangle$ qu'est attribuable le faciès en aiguilles des cristaux. Enfin, l'existence du p.b.c. $[010]$ est déterminée par

celle de la liaison hydrogène faible bifurquée entre $\text{O}(2)$ et Br (Fig. 2).

Références

- BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1456–1465.
 BAUR, W. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 139–140.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–107.
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
 GROTH, P. (1906). *Chemische Kristallographie*, Vol. 1, pp. 246–247. Leipzig: Engelmann.
 HAMILTON, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science*, pp. 157–162. New York: Ronald.
 HARTMAN, P. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 65–78.
 HARTMAN, P. & PERDOK, W. G. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 49–52, 521–529.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JEFFERY, J. W. & ROSE, K. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 653–662.
 WU, K. K. & BROWN, I. D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 890–892.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.