

Table 2. *Interatomic distances (Å) and angles (°)*

Mn octahedron			
Mn—F(1)	2.089 (1)	F(1)—Mn—F(2)	90.0 (0)
Mn—F(2)	1.835 (2)	F(1)—Mn—F(3)	89.4 (1)
Mn—F(3)	1.860 (2)	F(2)—Mn—F(3)	90.0 (0)
Hydrogen bonds			
O(1)—F(3 ⁱ), F(3 ⁱⁱ)	2.749 (4)		
Rb polyhedron			
Rb—F(1)	3.023 (3)	Rb—F(2 ⁱ), F(2 ⁱⁱ)	2.865 (1)
Rb—F(2), F(2 ⁱⁱⁱ)	3.132 (1)	Rb—F(3 ⁱ), F(3 ⁱⁱ)	3.351 (2)
Rb—F(3), F(3 ⁱⁱⁱ)	2.987 (2)	Rb—O(1)	3.291 (3)
Rb—F(1 ^{iv})	3.252 (3)	Rb—O(1 ^v)	2.973 (4)
O polyhedron			
O(1)—Rb ^{vi} , Rb ^{vii}	2.973 (4)		
O(1)—Rb ⁱⁱⁱ , Rb ^{viii}	3.291 (3)		
O(1)—F(2), F(2 ⁱⁱⁱ), F(2 ^{viii}), F(2 ^{ix})	3.560 (2)		
O(1)—F(3 ^{vi}), F(3 ^{vii})	3.402 (4)		
O(1)—F(3 ⁱ), F(3 ⁱⁱ)	2.749 (4)		
Equivalent positions			
(i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$		(vi) $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$	
(ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$		(vii) $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	
(iii) $x, y, \frac{1}{2} - z$		(viii) $1 - x, y, z$	
(iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$		(ix) $1 - x, -y, \frac{1}{2} + z$	
(v) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$			

ment of Rb, F and O atoms, with Mn atoms in the octahedral holes. The distances in the Rb and O polyhedra are presented in Table 2.

Rb₂MnF₅·H₂O is isostructural with K₂AlF₅·H₂O (Brosset, 1942). The crystal structure of the Al compound is of low accuracy and the position of the water molecule was determined only approximately.

The bond lengths and the Mn—F—Mn angles in Rb₂MnF₅·H₂O and Cs₂MnF₅·H₂O are compared with those in K₂MnF₅·H₂O (Edwards, 1971) in Table 3.

Table 3. *Comparison of some bond distances (Å) and angles (°) in M₂MnF₅·H₂O*

	F(1) is bridging; F(2) and F(3) are terminal.			
	Mn—F(1)	Mn—F(2)	Mn—F(3)	Mn—F(1)—Mn
K ₂ MnF ₅ ·H ₂ O	2.072	1.821	1.842	163.3
Rb ₂ MnF ₅ ·H ₂ O	2.089	1.835	1.860	175.4
Cs ₂ MnF ₅ ·H ₂ O	2.127	1.835	1.868	180.0

There is a lengthening of Mn—F bond distances, as well as a reduction in the tilting of the octahedra, as a result of increasing the size of the cation.

The authors thank Professor L. Golič for many helpful discussions.

References

- BROSSET, C. (1942). Thesis, Stockholm.
- BUKOVEC, P. & KAUCIČ, V. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 945–947.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- EDWARDS, A. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2653–2655.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- SIEBERT, G. & HOPPE, R. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391**, 117–125.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- STULTS, B. R., MARIANELLI, R. S. & DAY, V. W. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 722–730.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3341–3343

Structure de l'Hexachlorure de Cadmium—Calcium Dodécahydraté

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 de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 28 avril 1978, accepté le 18 juillet 1978)

Abstract. CdCa₂Cl₆·12H₂O, *P*2₁/*c*, *a* = 8.839 (2), *b* = 10.106 (2), *c* = 12.714 (4) Å, β = 114.21 (3)°, *V* = 1035.82 Å³, *Z* = 2, *D_c* = 2.10 g cm⁻³, μ(Mo *K*α) = 24.5 cm⁻¹. This compound and β-CaCl₂·4H₂O are isomorphous. Cd is surrounded by six Cl atoms and Ca is surrounded by one Cl and seven water molecules.

Introduction. Les considérations faites au laboratoire sur les structures des hydrates des chlorures de cadmium et de calcium nous ont conduits à entreprendre les déterminations de structures relatives aux chlorures doubles hydratés de ces deux cations.

Les cristaux faisant l'objet de la présente étude ont

été obtenus en évaporant à température ordinaire une solution aqueuse de CdCl_2 et CaCl_2 , préparée de façon que le rapport pondéral de ces deux sels soit égal à 0,5. Selon Bassett & Strain (1952), ces cristaux doivent correspondre au composé défini de formule chimique $\text{CdCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ce résultat, dans la limite des erreurs expérimentales, est confirmé par le dosage (absorption atomique) du cadmium et du calcium et par l'affinement de la structure. Les diagrammes de Weissenberg et Buerger indiquent que $\text{CdCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et la forme β de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ étudiée par Leclaire & Borel (1978) sont isomorphes. En effectuant des mesures goniométriques, nous avons identifié, comme formes cristallines principales, les pinacoïdes $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{10\bar{2}\}$ et les prismes $\{110\}$, $\{230\}$, $\{011\}$, $\{021\}$, $\{111\}$.

L'enregistrement du spectre de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec la radiation $K\bar{\alpha}$ du molybdène isolée par un monochromateur à lame de graphite. Nous avons choisi un cristal approximativement isométrique de façon à limiter les erreurs dues à l'absorption ($\mu = 24 \text{ cm}^{-1}$); son diamètre moyen approximatif était de 0,5 mm. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 35^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta = (1,05 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta)$ mm. La vitesse de balayage fut ajustée de façon à avoir ou à approcher $\sigma(I)/I = 0,018$, pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu a été déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% de part et d'autre de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 4000 s a permis de constater que l'échantillon cristallin utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X.

2925 réflexions hkl pour lesquelles I est supérieure à $3\sigma(I)$ ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et utilisées sans correction d'absorption pour déterminer la structure.

Nous avons procédé à un affinement par moindres carrés en prenant comme positions de départ des atomes Cd, Ca, Cl et O, celles des atomes respectifs Ca(1), Ca(2), Cl et O de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$ et en considérant une agitation thermique anisotrope pour tous ces atomes. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux tabulés par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale de Cd, Ca et Cl (Cromer, 1965). Le schéma de pondération introduit est le suivant: $w = (-49,25S + 29,5)^{-2}$ pour $0 < S < 0,505$, $w = (-9,87S + 9,7)^{-2}$ pour $0,505 < S < 0,687$, $w = (3,435)^{-2}$ pour $0,687 < S < 0,723$, $w = (3,11)^{-2}$ pour $0,723 < S < 0,756$, $w = (3,56)^{-2}$ pour $0,756 < S < 0,800$ et $w = (2,80)^{-2}$ pour $S > 0,800$, avec $S = \sin \theta/\lambda$.

Les facteurs de confiance ont alors les valeurs $R = 0,050$ et $R_w = 0,055$. On constate que 13 réflexions sont affectées par le phénomène d'extinction secondaire; leur correction suivant le formalisme proposé par

Darwin (Stout & Jensen, 1968), ou leur élimination des calculs, provoquent sensiblement une même diminution des facteurs de confiance: $R = 0,046$ et $R_w = 0,054$.

Des séries de Fourier différence successives calculées à ce niveau révèlent l'emplacement des 12 atomes d'hydrogène. En affinant alternativement les paramètres des atomes lourds et les coordonnées de ces atomes d'hydrogène, avec des facteurs d'agitation thermique isotropes, on obtient $R = 0,044$ et $R_w = 0,044$ avec: $S = \{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]/(N_o - N_v)\}^{1/2} = 1,4$ et les résultats figurant au Tableau 1. Le test de Hamilton (1965) montre que la variation de R_w par introduction des hydrogènes dans les calculs est significative.*

Discussion. Le composé $\text{CdCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ est le seul composé défini que Bassett & Strain (1952) mentionnent dans leur étude du système $\text{CdCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C . La proportion des atomes de Ca et Cd, exprimée au niveau de la formule chimique de ce composé, est telle que les deux sites du calcium dans $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$ sont occupés de façon sélective par du calcium et du cadmium dans $\text{CdCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; le calcium conserve la position générale que Ca(2) occupe dans $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$ avec l'environnement d'un atome de chlore et de sept oxygènes (Fig. 1); le cadmium remplace le calcium Ca(1) en position particulière dans

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33787: 19 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 écarts types entre parenthèses

	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Cd	0	0	0	
Ca	-0,25979 (8)	0,04658 (7)	0,36509 (5)	
Cl(1)	0,16541 (9)	0,00599 (11)	0,22379 (6)	
Cl(2)	0,23744 (10)	0,13717 (9)	-0,02804 (7)	
Cl(3)	-0,15604 (10)	0,22130 (8)	0,00883 (6)	
O(1)	-0,1553 (4)	-0,1389 (3)	0,3015 (2)	
O(2)	-0,4609 (6)	-0,0289 (5)	0,1663 (4)	
O(3)	-0,4500 (6)	-0,0913 (6)	0,4102 (6)	
O(4)	-0,1993 (8)	0,1936 (5)	0,2439 (3)	
O(5)	-0,5017 (5)	0,1816 (4)	0,3251 (6)	
O(6)	-0,0886 (5)	-0,0664 (3)	0,5544 (3)	
H(11)	-0,158 (13)	-0,152 (11)	0,240 (9)	4
H(12)	-0,079 (14)	-0,202 (12)	0,339 (9)	3
H(21)	-0,545 (18)	0,023 (16)	0,145 (13)	4,5
H(22)	-0,386 (12)	-0,014 (11)	0,104 (8)	2,5
H(31)	-0,602 (14)	-0,112 (12)	0,382 (10)	5
H(32)	-0,417 (19)	-0,188 (16)	0,420 (13)	4,5
H(41)	-0,203 (13)	0,185 (11)	0,178 (9)	2,7
H(42)	-0,185 (9)	0,272 (8)	0,257 (6)	1,2
H(51)	-0,611 (26)	0,158 (22)	0,299 (18)	6
H(52)	-0,483 (10)	0,259 (8)	0,335 (7)	1,5
H(61)	-0,105 (14)	-0,033 (12)	0,621 (10)	2,7
H(62)	-0,103 (10)	-0,142 (9)	0,554 (7)	1,6

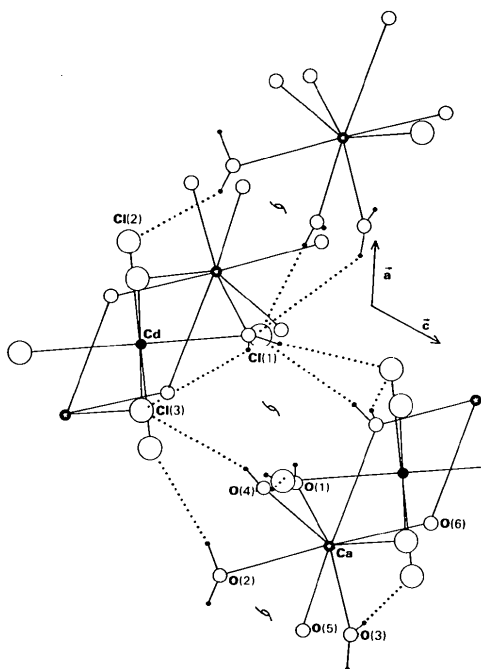


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à [010]. Liaisons hydrogène en pointillés.

$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et de ce fait possède un environnement identique constitué par six atomes de chlore. L'atome de cadmium présente donc la coordination octaédrique habituelle que nous lui avons trouvée dans trois hydrates du chlorure (1; 2,5; $4\text{H}_2\text{O}$) et dans le bromure à $4\text{H}_2\text{O}$. Le remplacement d'un Ca sur trois par un Cd provoque une diminution de l'ordre de 1% des paramètres a , b , c du composé défini par rapport à ceux de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Borel, 1978),* les distances Cd-Cl étant nettement plus courtes que leurs correspondantes Ca-Cl. Par contre, les distances $\text{O} \cdots \text{Cl}$ (Tableau 2), qui correspondent à des liaisons hydrogène, sont en général proches dans les deux structures. On remarque enfin que les positions des 12 atomes d'hydrogène déduites des synthèses de Fourier

* Dans l'article cité, lire dans l'abstract $a = 8,952$ (5) Å et non 8,923 (5) Å.

Tableau 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) interatomiques

Cd-Cl(1)	2,612 (4)	O(4)-Cl(3 ⁱⁱⁱ)	3,343 (6)*
Cd-Cl(2)	2,658 (2)	O(4)-Cl(3)	3,177 (6)
Cd-Cl(3)	2,654 (2)	O(5)-Cl(3 ⁱⁱⁱ)	3,146 (5)*
Ca-Cl(3 ⁱⁱⁱ)	2,882 (3)	O(5 ^{iv})-Cl(1)	3,218 (5)
Ca-O(1)	2,373 (4)	O(6)-Cl(2 ^{vi})	3,233 (4)
Ca-O(2)	2,539 (6)	O(6 ^v)-Cl(1)	3,218 (6)
Ca-O(3)	2,426 (7)		
Ca-O(4)	2,354 (6)	O(1)-H(11)	0,78 (12)
Ca-O(5)	2,408 (5)	O(1)-H(12)	0,91 (12)
Ca-O(6)	2,530 (5)	O(2)-H(21)	0,86 (15)
Ca-O(6 ^v)	2,826 (5)	O(2)-H(22)	1,23 (12)
		O(3)-H(31)	1,26 (12)
O(1)-Cl(2 ⁱ)	3,247 (5)	O(3)-H(32)	1,01 (16)
O(1)-Cl(3 ^{vi})	3,153 (4)	O(4)-H(41)	0,83 (12)
O(2)-Cl(2 ⁱ)	3,322 (7)	O(4)-H(42)	0,81 (8)
O(2 ^{iv})-Cl(2)	3,260 (5)	O(5)-H(51)	0,91 (22)
O(3)-Cl(2 ^{vi})	3,316 (6)	O(5)-H(52)	0,80 (8)
O(3 ^{iv})-Cl(1)	3,396 (6)	O(6)-H(61)	0,98 (14)
O(4)-Cl(1 ⁱⁱ)	3,182 (5)	O(6)-H(62)	0,77 (9)
Cl(1)-Cd-Cl(2)	90,80 (3)	Cl(2 ⁱ)-Cd-Cl(3 ⁱ)	91,08 (3)
Cl(1)-Cd-Cl(3)	90,16 (3)	Cl(2 ⁱ)-Cd-Cl(3)	88,92 (3)
H(11)-O(1)-H(12)	97 (12)	H(41)-O(4)-H(42)	105 (10)
H(21)-O(2)-H(22)	110 (12)	H(51)-O(5)-H(52)	115 (15)
H(31)-O(3)-H(32)	95 (11)	H(61)-O(6)-H(62)	105 (10)

Code des notations

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

* Les atomes impliqués appartiennent au même polyèdre de coordination du calcium.

dans $\text{CdCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sont en bon accord avec leurs correspondantes obtenues dans $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en utilisant le programme *MANIOC* de Baur (1965).

Références

- BASSETT, H. & STRAIN, R. N. C. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 1795-1806.
 BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909-916.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 900-902.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 408-412. New York: Macmillan.