

I am indebted to Drs C. B. Finch and S. L. Bennett of the Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory, who grew the crystals used in this work. Thanks are also due to Drs W. R. Busing and H. A. Levy of the Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, who made their computer-controlled diffractometer available for the data collection.

References

- BENNETT, S. L., FINCH, C. B., YAKEL, H. L., BRYNESTAD, J. & CLARK, G. W. (1977). *J. Cryst. Growth*, **41**, 309–310.
- BROWN, G. M. & CHIDAMBARAM, R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 676–687.
- BUSING, W. R., ELLISON, R. D., LEVY, H. A., KING, S. P. & ROSEBERRY, R. T. (1968). *The Oak Ridge Computer-Controlled Diffractometer*. Report ORNL-4143. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARO, P. E. (1968). *J. Less-Common Met.* **16**, 367–377.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- CROMER, D. T. (1957). *J. Phys. Chem.* **61**, 753–755.
- GLUSHKOVA, V. B. (1965). *Polymorphism of Rare-Earth Oxides*. Leningrad: Nauka.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 61–68, 72–78, 149–150. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEJUS, A.-M., LE BERNIER, J.-C. & COLLONGUES, R. (1976). *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **13**, 25–29.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Report ORNL-TM-229. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 569–573

Structure du Dichlorure de Cadmium Tétrahydraté

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 28 avril 1978, accepté le 23 novembre 1978)

Abstract

$\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the orthorhombic system with space group $P2_12_12_1$. The unit-cell dimensions are $a = 12.889$ (2), $b = 7.281$ (1), $c = 15.010$ (8) Å; $Z = 8$, $d_c = 2.409$ Mg m⁻³. The structure was refined to a final R of 0.051 ($R_w = 0.057$) for 1967 independent reflections registered with an automatic four-circle diffractometer at 247 (1) K. The Cd atoms are octahedrally coordinated to four Cl and two O atoms. The crystal structure consists of individual chains of octahedra packed along [001] with two shared Cl–Cl edges. These chains are linked by hydrogen bonds.

Introduction

Dans le cadre d'une étude concernant les sels hydratés, nous avons entrepris la détermination de la structure relative au chlorure de cadmium à $4\text{H}_2\text{O}$ après avoir résolu celles de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Leligny & Monier, 1974, 1975).

Les cristaux de $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ s'obtiennent à partir d'une solution aqueuse de chlorure de cadmium

maintenue au voisinage de 273 K. Ils sont légèrement allongés selon [001]; leur faciès comporte des prismes $\{hk0\}$ et $\{h0l\}$ accompagnant le pinacoïde $\{100\}$ qui est la forme la plus développée.

Les clichés réalisés à l'aide de chambres de Weissenberg et de Buerger à température proche de 273 K nous ont permis d'établir que $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le groupe $P2_12_12_1$ et que ses paramètres présentent une relation simple avec ceux de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leligny & Monier, 1978): a et b sont pratiquement les mêmes alors que le paramètre c vaut approximativement quatre fois celui du bromure.

Les diagrammes de diffraction montrent que les réflexions hkl se répartissent en trois ensembles, $l = 4n$ de fortes intensités, $l = 2n + 1$ d'intensités moindres, $l = 4n + 2$ de très faibles intensités.

Enregistrement des intensités

L'enregistrement du spectre de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec la radiation $K\alpha$ du molybdène isolée par un monochromateur à lame de graphite. Le cristal utilisé, © 1979 International Union of Crystallography

mesurant $0,3 \times 0,6 \times 1,7$ mm, était enrobé d'huile de paraffine et maintenu à la température de 247 (1) K; il était fixé de telle manière que sa grande dimension soit approximativement parallèle à l'axe de la tête goniométrique. La collecte des réflexions a été effectuée jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 35^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta(\circ) = 1,50 + 0,35 \operatorname{tg} \theta$ et une ouverture de compteur de $(3,00 + 0,80 \operatorname{tg} \theta)$ mm. La vitesse de balayage fut ajustée afin d'avoir ou d'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 2000 s a permis de constater que l'échantillon cristallin utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X.

2050 réflexions hkl pour lesquelles I est supérieure à $3\sigma(I)$ ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et utilisées pour déterminer la structure. Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 3,8 \text{ mm}^{-1}$].

Détermination de la structure

L'examen de la fonction de Patterson tridimensionnelle montre qu'elle est constituée par la juxtaposition de quatre sous espaces présentant chacun la même dimension $a, b, c/4$ et possédant des maxima qui, à de petits déplacements près, sont ceux de la série calculée dans le cas de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La structure du chlorure de cadmium à $4\text{H}_2\text{O}$ se présente donc comme une déformation de celle du bromure. Mais les positions atomiques particulières rencontrées dans un édifice cristallin de plus grande symétrie, ne peuvent être utilisées comme positions initiales dans un calcul de moindres carrés pour affiner celles d'une structure moins symétrique (Katz & Megaw, 1967). Nous avons donc déterminé à l'aide de séries et séries différence de Fourier les modules approximatifs et les sens des déplacements atomiques qui interviennent à partir de positions moyennes dérivées de celles du bromure (Tableau 1).

Tableau 1. Coordonnées des atomes lourds exprimées en fonction des positions moyennes et des petits déplacements $\Delta x_j, \Delta y_j, \Delta z_j$

Les signes indiqués dans ce tableau ont été déterminés à partir de l'étude de la projection $hk0$. $\bar{x} \approx 0,04$.

	x	y	z
Cd(1)	Δx_1	Δy_1	Δz_1
Cd(2)	Δx_2	Δy_2	$\frac{1}{4} - \Delta z_2$
Cl(1)	$\bar{x} + \Delta x_3$	$\frac{1}{4} + \Delta y_3$	$\Delta z_3 - \frac{1}{8}$
Cl(2)	$-(\bar{x} + \Delta x_4)$	$-(\frac{1}{4} + \Delta y_4)$	$\Delta z_4 - \frac{1}{8}$
Cl(3)	$-(\bar{x} + \Delta x_5)$	$-(\frac{1}{4} + \Delta y_5)$	$\frac{1}{8} + \Delta z_5$
Cl(4)	$\bar{x} + \Delta x_6$	$\frac{1}{4} + \Delta y_6$	$\frac{1}{8} + \Delta z_6$

1. Projection $hk0$

Nous avons d'abord calculé une carte de la densité électronique $\rho(x,y)$ centro-symétrique en utilisant les facteurs de structure des réflexions $hk0$ appartenant à la classe $h + k = 2n$; en effet, on est certain que le signe + attribué à ces facteurs de structure est correct pour au moins les trois quarts d'entre eux (cf. Tableaux 1 et 2). L'étude de cette densité $\rho(x,y)$ nous a permis de déterminer les coordonnées approximatives x et y des quatre atomes de chlore, au signe près, puisque les réflexions choisies introduisent la symétrie mmm . Par

Tableau 2. Expression des facteurs de structure F_{hk0} en fonction des déplacements atomiques $\Delta x, \Delta y$, et des parités de h et k

$$h = 2n', k = 2n$$

$$F_{hk0} = 4f_{\text{Cd}} \sum_{i=1}^2 \cos 2\pi h \Delta x_i \cos 2\pi k \Delta y_i \\ + 4(-1)^n f_{\text{Cl}} \sum_{j=3}^6 \cos 2\pi h x_j \cos 2\pi k \Delta y_j \\ + 4f_{\text{O}} \left(\sum_{m=7}^{10} \cos 2\pi h x_m \cos 2\pi k y_m \right. \\ \left. + \sum_{l=11}^{14} \cos 2\pi h x_l \cos 2\pi k \Delta y_l \right)$$

$$h = 2n' + 1, k = 2n + 1$$

$$F_{hk0} = 4f_{\text{Cd}} \sum_{i=1}^2 \cos 2\pi h \Delta x_i \cos 2\pi k \Delta y_i \\ - 4(-1)^n f_{\text{Cl}} \sum_{j=3}^6 \cos 2\pi h x_j \sin 2\pi k \Delta y_j \\ + 4f_{\text{O}} \left(\sum_{m=7}^{10} \cos 2\pi h x_m \cos 2\pi k y_m \right. \\ \left. - \sum_{l=11}^{14} \cos 2\pi h x_l \cos 2\pi k \Delta y_l \right)$$

$$h = 2n' + 1, k = 2n$$

$$F_{hk0} = -4f_{\text{Cd}} \sum_{i=1}^2 \sin 2\pi h \Delta x_i \sin 2\pi k \Delta y_i \\ - 4(-1)^n f_{\text{Cl}} \sum_{j=3}^6 \sin 2\pi h x_j \sin 2\pi k \Delta y_j + \dots$$

$$h = 2n', k = 2n + 1$$

$$F_{hk0} = -4f_{\text{Cd}} \sum_{i=1}^2 \sin 2\pi h \Delta x_i \sin 2\pi k \Delta y_i \\ - 4(-1)^n f_{\text{Cl}} \sum_{j=3}^6 \sin 2\pi h x_j \cos 2\pi k \Delta y_j + \dots$$

ailleurs, la distribution elliptique de la densité électronique au voisinage de l'origine montre que les deux atomes de cadmium sont décalés par rapport à la position particulière $x = 0, y = 0$. Des synthèses de Fourier différence successives, également réalisées avec les réflexions $hk0$ du type $h + k = 2n$, fournissent les valeurs approximatives des modules de ces déplacements, 0,13 et 0,19 Å suivant Ox , 0,04 et 0,05 Å suivant Oy . A ce niveau, la comparaison des facteurs de structure observés et calculés des seules réflexions de la classe $h + k = 2n + 1$ fournit les signes relatifs des coordonnées des différents atomes de chlore et de cadmium. On peut alors calculer une série différence de Fourier avec toutes les réflexions $hk0$ et ainsi obtenir les coordonnées approximatives x et y de tous les atomes d'oxygène.

2. Projection $h0l$

Compte tenu des résultats précédents et en supposant que les octaédres $CdCl_4O_2$ n'étaient pas trop déformés nous avons attribué à chaque atome de chlore ses plus probables coordonnées.

Le calcul d'une série différence de Fourier réalisé en donnant arbitrairement un signe positif aux déplacements en x des Cd révèle que les atomes d'oxygène sont déplacés selon Oz de façon beaucoup plus importante que les autres atomes par rapport aux positions particulières du type de celles rencontrées dans $CdBr_2 \cdot 4H_2O$. Des synthèses-différences successives ont alors permis de préciser les cotes z des oxygènes.

3. Affinement

En prenant comme positions atomiques initiales celles précédemment obtenues par séries différences, nous avons procédé à des affinements par moindres

carrés. Les facteurs de diffusion que nous avons utilisés sont ceux tabulés par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale des atomes Cd et Cl (Cromer, 1965). Le schéma de pondération était le suivant: $w = (-48,42S + 26,92)^{-2}$ pour $S < 0,40$, $w = (7,45)^{-2}$ pour $0,40 < S < 0,48$, $w = (75,55S^2 - 105,77S + 41,04)^{-2}$ pour $S > 0,48$ avec $S = \sin \theta/\lambda$ (Å^{-1}). Dans les derniers cycles d'affinement nous avons considéré les facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes Cd et Cl et isotropes pour les atomes d'oxygène. En effet pour ces derniers l'affinement des facteurs anisotropes n'est pas significatif.

Pour 1967 facteurs de structure excluant 83 réflexions telles que $\Delta F/F > 0,20$, l'indice final conventionnel R et les indices $R_w = \sqrt{\sum w(F_o - F_c)^2} / \sum wF_o^2$ et $S = \sqrt{\sum w(F_o - F_c)^2} / (N_o - N_v)^{1/2}$ ont pour valeurs respectives 0,051; 0,057 et 1,33. Parmi les 83 réflexions exclues, 15 sont fortes et probablement très affectées par l'extinction secondaire. Les facteurs d'accord R calculés respectivement avec les 1326 réflexions hkl , $l = 4n$ et les 641 réflexions hkl , $l \neq 4n$ ont pour valeurs 0,049 et 0,052. Pour les 2050 réflexions on obtient $R = 0,062$ et $R_w = 0,069$, avec la seule coordonnée $x = -0,0436$ de l'atome Cl(2) dont la valeur diffère significativement de celle du Tableau 3.

Le test en R de Hamilton (1965) ne permet pas de distinguer les deux énantiomorphes. Les positions atomiques finales figurent au Tableau 3.* L'origine a

* 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 34106: 14 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 4. Principales distances interatomiques (Å) dans $CdCl_2 \cdot 4H_2O$

Code de notation: les atomes caractérisés par un numéro seul sont ceux de coordonnées xyz définis au Tableau 3. Les atomes dont la notation comporte en exposant i, ii, iii, iv, v ont pour coordonnées respectives $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{8} - z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{8} - z; x, 1 + y, z; \bar{x}, 1 - y, \frac{1}{2} + z$.

Tableau 3. Coordonnées atomiques et écarts types entre parenthèses

	x	y	z	B^* (Å ²)
Cd(1)	0,00943 (6)	-0,00427 (16)	-0,00032 (6)	1,48
Cd(2)	0,01568 (5)	-0,00945 (9)	0,24901 (8)	1,49
Cl(1)	0,0294 (4)	0,2405 (4)	-0,1246 (2)	3,02
Cl(2)	-0,0418 (3)	-0,2326 (4)	-0,1249 (2)	2,14
Cl(3)	-0,0061 (2)	-0,2552 (3)	0,1228 (4)	2,06
Cl(4)	0,0604 (2)	0,2244 (3)	0,1231 (3)	1,57
O(1)	0,1829 (9)	-0,0936 (17)	-0,0200 (8)	2,2 (1)
O(2)	-0,1626 (9)	0,0864 (18)	0,0309 (9)	2,4 (1)
O(3)	-0,1546 (9)	0,0869 (16)	0,2255 (8)	2,4 (1)
O(4)	0,1891 (7)	-0,0963 (13)	0,2602 (8)	2,2 (1)
O(5)	0,1974 (8)	-0,4724 (14)	-0,0294 (7)	2,2 (1)
O(6)	-0,1892 (10)	0,4668 (19)	0,0310 (10)	3,0 (1)
O(7)	-0,1462 (8)	0,4526 (14)	0,2487 (15)	2,8 (1)
O(8)	0,1969 (7)	-0,4748 (13)	0,2560 (10)	2,4 (1)

* B_{eq} pour les atomes Cd et Cl; B_{iso} pour les atomes d'oxygène.

Cd(1)—Cd(2)	3,743 (8)	Cl(4)—Cl(2)	3,79 (1)
Cd(2)—Cd(1 ⁱ)	3,778 (8)	Cl(3)—Cl(1 ⁱ)	3,80 (1)
Cd(1)—Cl(4)	2,576 (7)	Cl(1 ^{iv})—O(7)	3,30 (1,5)
Cd(1)—Cl(2)	2,588 (7)	Cl(4)—O(3)	3,32 (1)
Cd(1)—Cl(1)	2,593 (7)	Cl(1)—O(5 ^{iv})	3,33 (1)
Cd(2)—Cl(1 ⁱ)	2,601 (7)	Cl(4)—O(2)	3,34 (1)
Cd(1)—Cl(3)	2,606 (7)	Cl(3 ^{iv})—O(7)	3,37 (1,5)
Cd(2)—Cl(2 ⁱ)	2,608 (7)	Cl(3 ^{iv})—O(6)	3,40 (1,5)
Cd(2)—Cl(4)	2,608 (7)	Cl(2 ⁱ)—O(8 ^{iv})	3,42 (1)
Cd(2)—Cl(3)	2,621 (7)	Cl(4)—O(8 ^{iv})	3,44 (1)
Cd(2)—O(3)	2,33 (1)	Cl(4 ⁱⁱ)—O(8 ^{iv})	3,45 (1)
Cd(2)—O(4)	2,33 (1)	Cl(3)—O(4)	3,45 (1)
Cd(1)—O(1)	2,35 (1)	Cl(2)—O(1)	3,45 (1)
Cd(1)—O(2)	2,36 (1)	Cl(4)—O(1)	3,45 (1)
Cl(1)—Cl(2)	3,565 (4)	Cl(1 ⁱ)—O(4)	3,47 (1)
Cl(3)—Cl(4)	3,596 (3)	Cl(3)—O(2)	3,49 (1)
Cl(1)—Cl(4)	3,74 (1)	Cl(3)—O(3)	3,50 (1)
Cl(2)—Cl(3)	3,75 (1)	Cl(1)—O(1)	3,51 (1)

HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.

International Tables for X-ray Crystallography (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.

KATZ, L. & MEGAW, H. D. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 639–648.

LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 305–309.

LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 728–732.

LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 5–8.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 573–579

The Crystal Structures of Au_2P_3 and $\text{Au}_7\text{P}_{10}\text{I}$, Polyphosphides with Weak Au–Au Interactions

BY WOLFGANG JEITSCHKO AND MANFRED H. MÖLLER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Giessen, D-6300 Giessen, Federal Republic of Germany

(Received 10 August 1978; accepted 13 September 1978)

Abstract

Gold phosphides which were previously reported with composition Au_2P_3 correspond to different compounds with stoichiometries Au_2P_3 and $\text{Au}_7\text{P}_{10}\text{I}$. Au_2P_3 is monoclinic, space group $C2/m$, $a = 5.863$ (1), $b = 14.439$ (3), $c = 4.674$ (1) Å, $\beta = 108.39$ (1)°, $Z = 4$. $\text{Au}_7\text{P}_{10}\text{I}$ has trigonal symmetry, space group $P\bar{3}1m$, $a = 6.180$ (1), $c = 11.122$ (2) Å, $Z = 1$. Single crystals were prepared for both compounds and their structures were determined and refined from single-crystal diffractometer data. Final conventional R values were 0.054 (878 reflections) for Au_2P_3 and 0.053 (699 reflections) for $\text{Au}_7\text{P}_{10}\text{I}$. In both structures the P atoms can be formulated as polyanions. This results in formal oxidation numbers of +1 for all Au atoms. Most P atoms are tetrahedrally coordinated by P and Au atoms and most of the Au atoms have two close P neighbors at distances between 2.321 and 2.339 Å and P–Au–P angles of 171 and 180°. Exemptions are one set of P atoms in Au_2P_3 , where a lone pair of electrons of the P atoms may be considered as interacting with secondary Au valences, and one set of Au atoms in $\text{Au}_7\text{P}_{10}\text{I}$, where the Au atoms have C_{3v} symmetry with one I and three P atoms as close neighbors. In both structures secondary weak Au–Au interactions (with distances of 2.932 to 3.136 Å) occur; these seem to be responsible for the metallic conductivity of both compounds. The I atoms are coordinated by a hexagonal bipyramid of Au atoms. Magnetic measurements indicate diamagnetism for both compounds. Bonding in these and related compounds is briefly discussed.

Introduction

A compound with composition Au_2P_3 was reported by Haraldsen & Biltz (1931) and characterized as mono-

clinic by Olofsson (1970). While these authors had prepared this gold phosphide by direct reaction of the elemental components, Beck & Stickler (1972) have used vapor transport with iodine to prepare a compound with similar composition and a hexagonal cell. We have now determined the crystal structures of both compounds and find their compositions to be Au_2P_3 and $\text{Au}_7\text{P}_{10}\text{I}$ respectively. Binnewies (1978) has determined the structure of $\text{Au}_7\text{P}_{10}\text{I}$ independently. Our results, however, disagree concerning the space group and the positions of a set of P atoms (Möller, 1978).

Sample preparation and crystal growth

Starting materials were red P (Merck, 'rein') [which was boiled for 12 h in an aqueous solution of NaOH, washed, and dried (Brauer, 1975)], iodine (Merck, 'reinst'), and an ingot of Au (99.99%) which was dissolved in *aqua regia* and precipitated by hydrazine chloride (Brauer, 1954).

Monoclinic Au_2P_3 was prepared by annealing powders of Au and red P in evacuated silica tubes. Au:P atomic ratios varied between 1:1 and 1:10. The samples were annealed for between 3 and 30 d at temperatures from 1300 to 700 K respectively. The optimal temperature was around 1100 K; at higher temperatures the decomposition pressure of Au_2P_3 was sometimes exceeded, especially in relatively large tubes with small P content. Complete reaction was obtained at lower temperatures, even at 700 K. Apart from Au, monoclinic Au_2P_3 , and P, no other reaction product was observed. The Au_2P_3 samples thus prepared were essentially microcrystalline. Au_2P_3 crystals suitable for the structure determination were prepared by chemical transport from 1200 to 1100 K using 2 at.% bromine