

Li ions are only five coordinate with a distorted trigonal-bipyramidal coordination. Studies of the tetrahydroaluminates of the larger alkali-metal cations are underway and may prove to be equally interesting.

References

- BAKULINA, V. M., BAKUM, S. I. & DYMova, T. N. (1968). *Russ. J. Inorg. Chem.* **13**, 673–674.
 FRENZ, B. (1978). *Computing in Crystallography*, edited by H. SCHENK, R. OLTROF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BOSSI, pp. 153–165. Delft Univ. Press.

- HERLEY, P. J. & IRWIN, R. H. (1978). *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 1013–1015.
 HERLEY, P. J. & SCHAEFFER, D. A. (1978). *J. Phys. Chem.* **82**, 155–162.
 HERLEY, P. J. & SPENCER, D. H. (1979). *J. Phys. Chem.* In the press.
 OKAYA, Y. (1978). *Computing in Crystallography*, edited by H. SCHENK, R. OLTROF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BOSSI, pp. 64–67. Delft Univ. Press.
 SKLAR, N. & POST, B. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 669–671.
 SUBRTOVA, V. (1967). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **350**, 211–213.
 TURLEY, J. W. & RINN, H. W. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 18–22.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1456–1457

Structure du Dichromate de Cadmium–Potassium Dihydraté: $\text{CdK}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR A. DURIF ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 13 décembre 1978, accepté le 12 mars 1979)

Abstract. $\text{CdK}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.999$ (3), $b = 7.956$ (3), $c = 6.733$ (3) Å, $\alpha = 115.18$ (5), $\beta = 80.55$ (5), $\gamma = 96.11$ (5)°, $Z = 1$, $D_x = 2.86$ Mg m⁻³. The crystal structure has been solved by using 2662 independent reflexions, with a final R value of 0.038. The Cd atom is octahedrally coordinated to four O atoms of the Cr_2O_7 groups and two water molecules. The K atoms are coordinated to seven O atoms and one water molecule.

Introduction. Dans une solution saturée de bichromate de potassium on ajoute une quantité d'anhydride chromique suffisante pour obtenir dans cette solution un rapport Cr/K = 3/2. La liqueur obtenue est alors portée à l'ébullition puis additionnée de carbonate de cadmium jusqu'à apparition d'un louche de couleur marron. La liqueur filtrée est ensuite abandonnée à température ambiante. Les premiers cristaux de $\text{CdK}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apparaissent au bout de quelques jours sous la forme de prismes tricliniques trapus de couleur marron foncé. C'est un fragment de prisme de ce type, approximativement taillé en forme de cube de 0,12 mm d'arête, qui a été utilisé pour la détermination de la structure.

A l'aide de ce cristal 3036 réflexions ont été mesurées en utilisant un diffractomètre Philips PW 1100 fonctionnant à la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å) monochromatisée par une lame de graphite. Les mesures étaient effectuées à la vitesse de 0,02° s⁻¹ dans un domaine angulaire s'étendant de 4 à 30° (θ). Chaque réflexion était explorée en balayage ω seul dans

un domaine de 1,2° aux extrémités duquel le fond continu était mesuré durant 10 s. De ces mesures, 2786 réflexions indépendantes, telles que $I > 100$ dans notre échelle de mesure qui s'étend de 1 à 22 999, ont été conservées pour l'étude de la structure.

L'utilisation du programme *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) fournit les positions des atomes de chrome et de cadmium. A partir de ces données des synthèses de Fourier tridimensionnelles mettent en évidence la totalité de l'arrangement atomique. A ce stade, quelques cycles d'affinement utilisant des paramètres thermiques anisotropes (Prewitt, 1966) conduisent rapidement à une valeur finale de 0,038 de l'indice résiduel R ceci pour les 2662

Tableau 1. *Coordonnées des positions atomiques* ($\times 10^4$) pour $\text{CdK}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et B_{eq} (Å²)

Les valeurs des écarts standard sont données entre parenthèses.

| | x | y | z | B_{eq} |
|--------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Cd | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1,49 |
| Cr(1) | 3301,7 (7) | -102,9 (7) | 2761,5 (9) | 1,72 |
| Cr(2) | 1448,0 (7) | 7070,9 (8) | 4509,6 (9) | 1,66 |
| K | 8186 (1) | 7740 (1) | 606 (1) | 2,58 |
| O(L) | 2303 (3) | 9364 (4) | 5009 (4) | 2,01 |
| O(E11) | 4059 (6) | 2001 (5) | 3743 (6) | 4,25 |
| O(E12) | 4765 (4) | 8417 (4) | 1395 (5) | 2,80 |
| O(E13) | 1904 (5) | 9598 (6) | 1164 (6) | 3,36 |
| O(E21) | 2958 (3) | 5570 (4) | 3373 (5) | 2,16 |
| O(E22) | 82 (4) | 6524 (5) | 2815 (7) | 3,47 |
| O(E23) | 9367 (5) | 2885 (5) | 3132 (6) | 3,36 |
| O(W) | 6787 (4) | 4605 (5) | 1843 (5) | 2,50 |

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) de liaisons dans $\text{CdK}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses. Les valeurs soulignées sont les distances Cr—O, les angles O—Cr—O sont inscrits dans les triangles supérieurs et les distances O—O dans les triangles inférieurs.

Tétraèdre Cr(1)O₄

| | | | | |
|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Cr(1) | O(L) | O(E11) | O(E12) | O(E13) |
| O(L) | <u>1,785 (3)</u> | 108,70 (18) | 107,55 (15) | 107,90 (17) |
| O(E11) | 2,758 (5) | <u>1,606 (3)</u> | 112,17 (20) | 112,01 (21) |
| O(E12) | 2,748 (4) | 2,677 (4) | <u>1,619 (3)</u> | 108,33 (19) |
| O(E13) | 2,745 (6) | 2,664 (5) | 2,616 (5) | <u>1,607 (4)</u> |

Tétraèdre Cr(2)O₄

| | | | | |
|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Cr(2) | O(L) | O(E21) | O(E22) | O(E23) |
| O(L) | <u>1,788 (3)</u> | 110,16 (14) | 108,74 (17) | 106,61 (17) |
| O(E21) | 2,814 (4) | <u>1,642 (3)</u> | 108,15 (18) | 110,41 (18) |
| O(E22) | 2,758 (4) | 2,628 (5) | <u>1,603 (4)</u> | 112,76 (20) |
| O(E23) | 2,720 (5) | 2,664 (4) | 2,699 (6) | <u>1,602 (4)</u> |

Octaèdre CdO₆

| | |
|-----------|---------------|
| Cd—O(E11) | 2,254 (3) × 2 |
| Cd—O(E21) | 2,289 (3) × 2 |
| Cd—O(W) | 2,278 (3) × 2 |

Polyèdre KO₈

| | | | |
|----------|-----------|----------|-----------|
| K—O(L) | 2,864 (2) | K—O(E21) | 3,040 (3) |
| K—O(W) | 3,006 (4) | K—O(E22) | 2,779 (5) |
| K—O(E12) | 2,766 (3) | K—O(E23) | 2,818 (4) |
| K—O(E13) | 3,183 (4) | K—O(E13) | 2,850 (5) |

réflexions conservées en fin d'affinement ($|F_o| - |F_c|/\sigma < 5$)*.

Le Tableau 1 donne les paramètres des positions atomiques et les facteurs thermiques équivalents (B_{eq}) calculés à partir des β_{ij} .

Discussion. L'atome de cadmium situé sur un centre de symétrie a été placé au centre de la maille en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Il est entouré d'un octaèdre relativement peu déformé constitué de quatre atomes d'oxygène [O(E21) × 2 et O(E11) × 2] et de deux molécules d'eau [O(W) × 2]. Les atomes d'oxygène participant à son voisinage appartiennent aux atomes d'oxygène extérieurs du

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34336: 32 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.

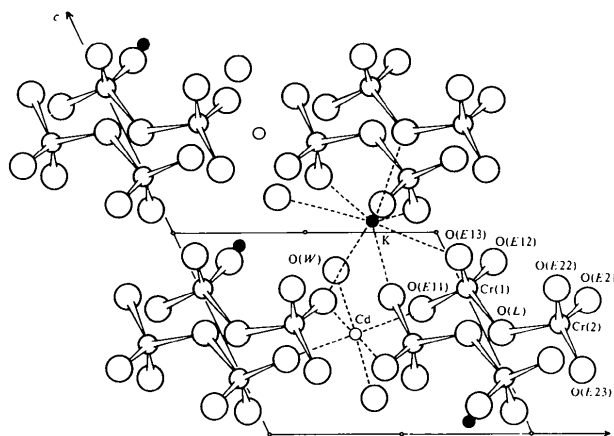


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{CdK}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur le plan bc .

groupe Cr_2O_7 . Les atomes de potassium ont une coordination formée de sept atomes d'oxygène et d'une molécule d'eau. Il est à noter que l'oxygène de liaison du groupe Cr_2O_7 [O(L)] participe à ce voisinage.

Les groupements Cr_2O_7 de cet arrangement sont caractérisés par un angle Cr(1)—O(L)—Cr(2) de $120,4^\circ$, bien inférieur à la moyenne des angles de ce type observés dans les groupements Cr_2O_7 ($130,2^\circ$) (Löfgren, 1974) mais par contre très comparable à celle observée par les auteurs (Averbuch-Pouchot & Durif, 1979) dans le cas du bichromate d'argent ($121,6^\circ$). Les distances moyennes Cr—O observées Cr(1)—O = 1,654 et Cr(2)—O = 1,658 Å sont très comparables à la moyenne observée par Löfgren (1974): 1,652 Å. Les distances chrome—oxygène de liaison observées ici: Cr(1)—O(L) = 1,785 et Cr(2)—O(L) = 1,788 Å sont également très proches de la moyenne calculée par cet auteur dans les dichromates alcalins (1,776 Å).

Le Tableau 2 rassemble les principales distances interatomiques et angles de liaison de cet arrangement. La Fig. 1 montre une projection de la structure sur le plan bc .

Ce composé est à notre connaissance le premier dichromate à cations associés mixtes.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1979). *Acta Cryst. A* paraître.
- LÖFGREN, P. (1974). *Chem. Commun. Univ. Stockholm*, No. 5.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.