

Tableau 4. Longueurs moyennes des liaisons Cu—S (Å) dans les tétraèdres CuS<sub>4</sub>

Cu <sub>8</sub> Fe <sub>8</sub> S <sub>16</sub> <sup>a</sup>	2,30	Cu <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub> <sup>f</sup>	2,33
Cu <sub>9</sub> Fe <sub>8</sub> S <sub>16</sub> <sup>a</sup>	2,31	Cu <sub>2</sub> SrSnS <sub>4</sub> <sup>g</sup>	2,34
Cu <sub>9</sub> Fe <sub>9</sub> S <sub>16</sub> <sup>a</sup>	2,33	Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub> <sup>h</sup>	2,33
Cu <sub>8</sub> Fe <sub>10</sub> S <sub>16</sub> <sup>a</sup>	2,32	Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub> <sup>i</sup>	2,31
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub> <sup>b</sup>	2,36	Cu <sub>2</sub> CdSnS <sub>4</sub> <sup>j</sup>	2,33
CuSbS <sub>2</sub> <sup>c</sup>	2,30	Cu <sub>2</sub> (Zn,Fe)SnS <sub>4</sub> <sup>k</sup>	2,33
CuPbBiS <sub>3</sub> <sup>d</sup>	2,37	Cu <sub>2</sub> (Fe,Zn)SnS <sub>4</sub> <sup>k</sup>	2,32
Cu <sub>2</sub> CdSiS <sub>4</sub> <sup>e</sup>	2,33	Cu <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> SnS <sub>8</sub> <sup>l</sup>	2,32
		Cu <sub>2</sub> FeSn <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	2,32

Références: (a) Hall (1975). (b) Jaulmes, Rivet & Laruelle (1977). (c) Hofmann (1933). (d) Kohatsu & Wuensch (1971). (e) Chapuis & Niggli (1972). (f) Parthé, Yvon & Deitch (1969). (g) Teske (1976). (h) Allemand & Wintenberger (1970). (i) Brockway (1934). (j) Szymański (1978). (k) Hall, Szymański & Stewart (1978). (l) Szymański (1976).

Les atomes de fer et d'étain ont un environnement octaédrique avec des longueurs de liaison (Fe,Sn)—S de 2,54 Å, valeur qui s'accorde avec celles déjà connues (Jumas, Philippot & Maurin, 1977) pour des arrangements analogues.

Tout comme les composés oxygénés de formule Li<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sub>3</sub><sup>IV</sup>O<sub>8</sub> (M = Co, Zn, Cd et M' = Ti, Ge) (Greenwood, 1968), Cu<sub>2</sub>FeSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub> doit être classé parmi les composés de type spinelle désordonné.

Les déterminations des propriétés physiques (électriques, magnétiques) de ce composé sont en cours.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 2197–2199

## Structure de l'Iodure de Cadmium et d'Arsenic Cd<sub>2</sub>As<sub>3</sub>I

PAR A. REBBAH, A. LECLAIRE, J. YAZBECK ET A. DESCHANVRES

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 3 janvier 1979, accepté le 21 mai 1979)

**Abstract.** Cd<sub>2</sub>As<sub>3</sub>I, monoclinic, *Cc*, *Z* = 4, *a* = 8.436 (1), *b* = 9.594 (2), *c* = 7.952 (2) Å, β = 100.65 (2)°, *V* = 632.5 Å<sup>3</sup>, *M<sub>r</sub>* = 576.4, *D<sub>m</sub>* = 6.14 ± 0.02, *D<sub>c</sub>* = 6.05 Mg m<sup>-3</sup>. The structure was refined by the least-squares technique based on 1843 independent reflections measured on an automatic diffractometer. The final *R<sub>w</sub>* is 0.087. The As atoms build up a helix parallel to the *c* axis. The As—As bonds are the shortest in the structure. The Cd atoms, with three As and two I atoms, form a deformed bipyramid.

0567-7408/79/092197-03\$01.00

## Références

- ALLEMAND, J. & WINTENBERGER, M. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 14–17.
- BRAGG, W. H. (1915). *Nature (London)*, **95**, 561.
- BROCKWAY, L. O. (1934). *Z. Kristallogr.* **89**, 434–441.
- CHAPUIS, G. & NIGGLI, A. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1626–1628.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–399.
- GREENWOOD, N. N. (1968). *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, 2e éd. London: Butterworths.
- HALL, S. R. (1975). *Can. Mineral.* **13**, 168–172.
- HALL, S. R., SZYMAŃSKI, J. T. & STEWART, J. (1978). *Can. Mineral.* **16**, 131–137.
- HOFMANN, W. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 177–203.
- JAULMES, S., RIVET, J. & LARUELLE, P. (1977). *Acta Cryst.* B33, 540–542.
- JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3850–3854.
- KOHATSU, I. & WUENSCH, B. J. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1245–1252.
- PARTHÉ, E., YVON, K. & DEITCH, R. H. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1164–1174.
- SPRINGER, G. (1968). *Mineral. Mag.* **36**, 1045–1051.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.
- SZYMAŃSKI, J. T. (1976). *Can. Mineral.* **14**, 529–535.
- SZYMAŃSKI, J. T. (1978). *Can. Mineral.* **16**, 147–151.
- TESKE, C. L. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419**, 67–76.
- WANG, N. (1975). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **4**, 166–171.

**Introduction.** Les systèmes ternaires IIB–V–VII (IIB = Cd, Hg; V = P, As; VII = Cl, Br, I) sont très riches en composés dont la plupart semblent être, d'après leur formule, leur concentration en électrons de valence et leur valeur du rapport nombre d'électrons de valence au nombre d'anions, des composés polyanioniques.

L'étude des systèmes Cd–As–X (X = Br, I) nous a permis de mettre en évidence les composés Cd<sub>2</sub>As<sub>3</sub>X. Ces composés sont isotypes de Cd<sub>2</sub>P<sub>3</sub>X et Hg<sub>2</sub>P<sub>3</sub>X (Donohue, 1972, 1973).

© 1979 International Union of Crystallography

Nous avons préparé Cd<sub>2</sub>As<sub>3</sub>I par transport en phase vapeur à partir des composés CdAs<sub>2</sub> et CdI<sub>2</sub> pris dans la proportion 3/1. Le mélange homogène, introduit dans une ampoule de quartz scellée sous vide est placé en zone chaude (873 K). Les cristaux se forment en zone froide (723 K). En raison de la dissociation partielle, un excès d'iode ne semble pas nécessaire pour assurer le transport de ce composé vers la zone froide.

La taille maximale des cristaux obtenus est: 3 × 1,5 × 1,5 mm. L'analyse chimique conduit aux résultats suivants: théorique, Cd 39,0%, As 38,98%, I 22,02%, expérimental, Cd 39,6%, As 37,80%, I 23%.

La densité a été mesurée à 298 K dans le tétrachlorure de carbone par la méthode pycnométrique.

Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés sur 25 réflexions indépendantes. Les extinctions systématiques observées sont en accord avec les données cristallographiques relatives aux composés Cd<sub>2</sub>P<sub>3</sub>X et Hg<sub>2</sub>P<sub>3</sub>X (Donohue, 1972, 1973) et conduisent aux groupes spatiaux C2/c et Cc. La détermination de la structure montre que nous ne pouvons retenir que le groupe non-centrosymétrique Cc.

La mesure des intensités diffractées a été réalisée à partir d'un cristal sensiblement isométrique de dimension moyenne 0,3 mm donnant un  $\mu R = 5,7$ .

L'enregistrement du spectre a été réalisé sur un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$ , du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 45^\circ$  avec un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $s = (1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$  et une ouverture de compteur de (3,00 + 0,80 tg  $\theta$ ) mm. La vitesse de balayage a été ajustée de façon à avoir ou à approcher  $\sigma(I)/I = 0,020$  pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu est déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% de chaque côté de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 6000 s a permis de vérifier la stabilité de l'enregistrement. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. Nous avons appliqué des corrections d'absorption en assimilant le cristal à une sphère de diamètre 0,3 mm.

1843 réflexions satisfaisant au test  $I > 3\sigma(I)$  ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

Les atomes ont été localisés par déconvolution de la fonction de Patterson. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion atomique publiés par Cromer & Waber (1965). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées à tous les atomes en utilisant les valeurs de Cromer (1965). Un calcul de  $R$  tenant compte de tous les atomes en les affectant d'un facteur d'agitation thermique isotrope conduit à  $R = 0,130$ .

L'affinement a été réalisé par moindres carrés avec une matrice complète.

L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes conduit à une valeur finale de  $R = 0,08$ , l'indice pondéré étant alors égal à  $R_w = 0,087$  ( $w = 1/\sigma^2$  avec  $\sigma$  déduit des mesures faites par le diffractomètre).

Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations observées sur tous les paramètres sont inférieures à 1% des écarts types correspondants. Les Tableaux 1, 2 et 3 donnent respectivement les coordonnées atomiques et les facteurs de température équivalents, les distances interatomiques et les angles de liaison.\* La Fig. 1 représente la projection orthogonale sur le plan (001) des atomes et de leur entourage, les lettres identifient les liaisons et le rectangle délimite la zone  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$  et  $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$ .

\* 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 34482: 13 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 avec les écarts types entre parenthèses

	Site	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
I	4(a)	0,2437 (3)	0,37342 (6)	0,0341 (4)	1,79 (1)
Cd(1)	4(a)	0	0,1451 (2)	0	1,66 (3)
Cd(2)	4(a)	0,4907 (1)	0,1432 (2)	0,0807 (1)	1,78 (3)
As(1)	4(a)	0,1203 (3)	0,0479 (3)	0,3176 (3)	1,24 (4)
As(2)	4(a)	-0,2582 (3)	0,2905 (1)	0,0390 (4)	1,07 (1)
As(3)	4(a)	0,3693 (3)	0,0469 (2)	-0,2427 (3)	1,13 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts types entre parenthèses

Code de notation				
(i)	x,	y,	$\frac{1}{2} + z$	
(ii)	$\frac{1}{2} + x,$	$\frac{1}{2} - y,$	$\frac{1}{2} + z$	
(iii)	$\frac{1}{2} + x,$	$\frac{1}{2} + y,$	z	
(a)	Cd(1)–As(1 <sup>I</sup> )	2,666 (3)	(h) Cd(2)–As(2 <sup>II</sup> )	2,616 (3)
(b)	Cd(1)–As(1)	2,707 (3)	(i) Cd(2)–I	3,012 (3)
(c)	Cd(1)–As(2)	2,652 (3)	(j) Cd(2)–I <sup>III</sup>	3,417 (3)
(d)	Cd(1)–I <sup>III</sup>	3,429 (3)	(k) As(1)–As(2 <sup>II</sup> )	2,427 (4)
(e)	Cd(1)–I	2,982 (3)	(l) As(1)–As(3 <sup>I</sup> )	2,416 (4)
(f)	Cd(2)–As(3)	2,746 (4)	(m) As(3)–As(2 <sup>II</sup> )	2,432 (4)
(g)	Cd(2)–As(3 <sup>I</sup> )	2,623 (4)		

Tableau 3. Angles de liaison (°)

Pour le code de notation voir le Tableau 2.

I–Cd(1)–I <sup>III</sup>	170,18 (6)	As(1 <sup>I</sup> )–Cd(1)–I	79,87 (7)
I–Cd(2)–I <sup>III</sup>	166,74 (7)	As(1)–As(2 <sup>II</sup> )–As(3)	45,18 (8)
As(3)–Cd(2)–As(3 <sup>I</sup> )	98,76 (8)	As(1)–As(2 <sup>II</sup> )–Cd(2 <sup>II</sup> )	101,17 (11)
As(3 <sup>I</sup> )–Cd(2)–I <sup>III</sup>	81,08 (7)	As(3)–As(2 <sup>II</sup> )–Cd(1 <sup>II</sup> )	74,78 (6)
As(3)–Cd(2)–I	90,07 (7)	Cd(1 <sup>II</sup> )–As(2 <sup>II</sup> )–Cd(2 <sup>II</sup> )	115,61 (10)
As(1 <sup>I</sup> )–Cd(1)–As(1)	98,83 (8)	As(3 <sup>I</sup> )–As(1)–As(2 <sup>II</sup> )	96,80 (12)
As(1 <sup>I</sup> )–Cd(1)–As(2)	146,33 (8)	As(1 <sup>I</sup> )–As(3)–As(2 <sup>II</sup> )	66,95 (8)
As(1)–Cd(1)–As(2)	104,27 (8)	Cd(1)–I–Cd(2)	85,56 (7)
As(1)–Cd(1)–I	92,00 (7)		

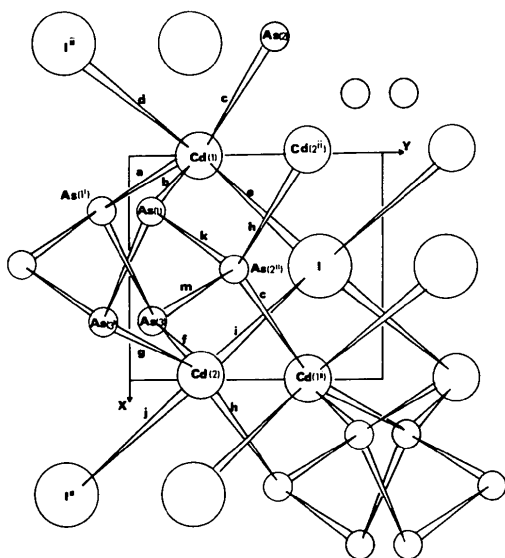


Fig. 1. Projection de la structure le long de *c*.

**Discussion.** Cette structure est caractérisée par la présence d'une hélice d'atomes d'arsenic parallèle à l'axe *c*. La liaison As—As, la plus courte de la structure, est sensiblement constante (2,42 à 2,43 Å) et comparable à celles observées dans d'autres combinaisons polyanioniques de l'arsenic: 2,43 Å dans CdAs<sub>2</sub> (Horn & Lukaszewicz, 1968) et 2,40 Å dans Cd<sub>4</sub>As<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (Gallay, 1975). Ces différentes hélices sont reliées entre elles par les atomes de cadmium.

Chaque atome d'arsenic est entouré par les deux atomes d'arsenic de l'hélice et par deux atomes de cadmium, ces quatre voisins constituant un tétraèdre très déformé.

Chaque atome de cadmium est pentacoordonné, il est au centre d'une bipyramide déformée constituée par trois atomes d'arsenic et par deux atomes d'iode. Les liaisons varient de 2,62 à 2,74 Å pour Cd—As et de 2,98 à 3,43 Å pour Cd—I, elles sont comparables respectivement aux liaisons observées dans CdAs<sub>2</sub> (2,69 Å; Horn & Lukaszewicz, 1968) et CdI<sub>2</sub> (2,99 Å; Wyckoff, 1963).

Chaque atome d'iode est entouré par quatre atomes de cadmium, l'ensemble étant sensiblement coplanaire. Dans les files Cd—I—Cd—I... les angles I—Cd—I valent 167 et 170°.

Il n'y a aucune liaison Cd—Cd ni aucune liaison As—I, les plus courtes distances Cd—Cd et As—I étant respectivement de 3,90 et 3,88 Å. Formellement, le polyanion a une charge *n* fois négative. Si l'on applique la formule classique des composés de valence (Parthé, 1972) on trouve que le nombre de liaisons anion—anion par anion est de 1,5 ce qui correspond bien à deux liaisons anion—anion par arsenic, l'iode ne participant pas à ces liaisons polyanioniques.

#### Références

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 DONOHUE, P. C. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 71–74.  
 DONOHUE, P. C. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 587–589.  
 GALLAY, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2274–2276.  
 HORN, J. & LUKASZEWICZ, K. (1968). *Rocz. Chem.* **42**, 993–999.  
 PARTHÉ, E. (1972). *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*. New York: Gordon & Breach.  
 WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, Tome 1, 2e éd. New York: Wiley—Interscience.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2199–2201

## Tungsten Dioxide: Structure Refinement by Powder Neutron Diffraction

BY D. J. PALMER AND P. G. DICKENS

*Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford OX1 3QR, England*

(Received 19 May 1979; accepted 12 June 1979)

**Abstract.** WO<sub>2</sub>, monoclinic, space group *P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 5.563 (2), *b* = 4.896 (3), *c* = 5.663 (2) Å, β = 120.47 (1)° (298 K). The structure has been refined by profile analysis of powder neutron diffraction data at room temperature. It is a monoclinically distorted rutile structure with alternate W—W lengths of 2.475 and 3.096 Å along the rutile chains.

0567-7408/79/092199-03\$01.00

**Introduction.** WO<sub>2</sub> exists as a line phase at ambient pressures over the temperature range 273 < *T* < 1803 K (*Phase Diagrams for Ceramists*, 1969). Powder X-ray data show that it is isostructural with MoO<sub>2</sub> (Magnéli & Andersson, 1955).

WO<sub>2</sub> was prepared by reduction of WO<sub>3</sub> (Koch Light Laboratories) in a static H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmosphere, © 1979 International Union of Crystallography