

- FINGER, L. W. & PRINCE, E. (1975). *A System of Fortran IV Computer Programs for Crystal Structure Computations*. Tech. Note 854, National Bureau of Standards, Washington, DC.
- FLATT, R., BRUNISHOLZ, G. & CHAPUIS-GOTTREUX, S. (1951). *Helv. Chim. Acta*, **34**, 884–894.
- FLATT, R., BRUNISHOLZ, G. & HOTZ, R. (1956). *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1406–1421.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- HAYES, D. M., KOLLMAN, P. A. & ROTHENBERG, S. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2150–2154.
- ICHIKAWA, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2074–2080.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEHR, J. R., BROWN, E. H., FRAZIER, A. W., SMITH, J. P. & THRASHER, R. D. (1967). *Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds*, *Chem. Eng. Bull.* No. 6, Tennessee Valley Authority.
- LENHERT, P. G. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 568–570.
- SCHROEDER, L. W., PRINCE, E. & DICKENS, B. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 9–12.
- SPEAKMAN, J. C. (1973). *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Vol. I, Part II, *Neutron Diffraction*. London: The Chemical Society.
- WOOSTER, W. A. (1936). *Z. Kristallogr.* **94**, 375–396.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 771–773

Structure du Dichlorure d'Arsenic et de Dicalcium

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

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

(Reçu le 8 mars 1979, accepté le 12 novembre 1979)

Abstract

Cd_2AsCl_2 , $M_r = 370.63$, crystallizes in space group $P2_1/c$ with four formula units per cell of dimensions: $a = 7.858(4)$, $b = 9.193(9)$, $c = 8.189(5)$ Å, $\beta = 119.95(8)^\circ$, $V = 512.6$ Å³, $Z = 4$, $d_m = 4.86(3)$, $d_c = 4.80$ Mg m⁻³. The structure was refined by the least-squares technique, based on 2835 independent reflexions measured on an automatic diffractometer. The final R_w is 0.099. The structure is built up of As_2Cd_6 groups characterized by As–As bonds. These As_2Cd_6 groups share a Cd–Cd edge forming layers along **b**. The cohesion of the structure is ensured by the Cl atoms.

Introduction

Le présent travail fait partie de l'étude systématique des diagrammes ternaires $\text{I}b(\text{Cd,Hg})-\text{V}(\text{As,P})-\text{VIII}(\text{Cl,Br,I})$ entreprise dans le but de suivre l'évolution et de préciser la nature des liaisons dans les composés polyanioniques de l'arsenic et du phosphore.

Dans les systèmes $\text{Cd}-(\text{As,P})-\text{Cl}$, nous avons synthétisé les composés isotypes Cd_2AsCl_2 (orange) et Cd_2PCl_2 (jaune foncé) dont l'existence avait été signalée par Puff & Berg (1966) dans le cas de l'arsenic.

Partie expérimentale

Nous avons préparé Cd_2AsCl_2 et Cd_2PCl_2 par transport en phase vapeur à partir des composés CdCl_2 , CdAs_2 (CdP_2) et Cd_3As_2 (Cd_3P_2) pris en proportions stœchiométriques. Le mélange homogène, introduit dans une ampoule de verre scellée sous vide, est placé en zone chaude (693 K). Les cristaux se forment en zone froide (673 K). La durée moyenne du transport est de 36 h. Pour une température de zone froide inférieure à 673 K nous obtenons des cristaux de cette phase ainsi que des cristaux de composition $\text{Cd}_3(\text{As,P})\text{Cl}_3$ dont la structure est en cours.

L'analyse chimique conduit aux résultats suivants:

	Cd (%)	As (%)	Cl (%)
théorique	60,65	20,21	19,13
expérimental	60,80	19,70	20,00.

Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés sur 25 réflexions indépendantes.

Les paramètres sont en désaccord avec les données cristallographiques publiées par Puff & Berg (1966), bien que les extinctions systématiques observées conduisent au même groupe spatial $P2_1/c$. [Cd_2AsCl_2 : $a = 7.858(4)$, $b = 9.193(9)$, $c = 8.189(5)$ Å, $\beta = 119.95(8)^\circ$, $V = 512.6$ Å³, $M_r = 370.63$, $d_m =$

4,86 (3), $d_c = 4,80 \text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$; Cd_2PbCl_2 : $a = 7,713$ (3), $b = 8,958$ (6), $c = 7,902$ (6) Å, $\beta = 119,40^\circ$, $V = 475,5 \text{ Å}^3$, $M_r = 326,68$, $d_m = 4,50$ (3), $d_c = 4,56 \text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$.]

La densité a été mesurée à 298 K dans le tétrachlorure de carbone. La mesure des intensités a été réalisée à partir d'un cristal sensiblement isométrique, de dimension moyenne 0,4 mm, conduisant à un μR de 3,17.

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 $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta)$ 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 polarisation. Nous avons appliqué des corrections d'absorption en assimilant le cristal à une sphère de diamètre 0,4 mm.

2835 réflexions satisfaisant au test $I \geq 3\sigma(I)$ ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

Détermination de 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 $R = 0,120$. 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 $R = 0,072$, l'indice pondéré étant alors égal à $R_w = 0,099$

Tableau 1. Coordonnées atomiques avec les écarts types entre parenthèses

Site		x	y	z
Cl(1)	4(e)	0,2456 (2)	-0,0273 (1)	0,1966 (3)
Cl(2)	4(e)	0,4187 (2)	0,3051 (2)	0,4212 (2)
Cd(1)	4(e)	0,03728 (7)	0,19805 (5)	0,20516 (6)
Cd(2)	4(e)	-0,44076 (6)	0,08352 (7)	0,26177 (8)
As	4(e)	-0,07164 (6)	0,11681 (5)	0,43729 (6)

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

Les écarts types sur les paramètres de la maille sont pris en compte. Code de notation: les atomes dont la notation porte en exposant les indices (i), (ii), (iii) ont respectivement les coordonnées: (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (ii) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (iii) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

a	Cd(2)—As	2,532 (5)	f	Cd(1 ⁱⁱⁱ)—Cl(2 ⁱⁱⁱ)	2,790 (7)
b	Cd(2)—Cl(2)	2,918 (7)	g	Cd(1)—Cl(1)	2,663 (8)
c	Cd(2)—Cl(2 ⁱⁱⁱ)	2,640 (7)	h	Cd(1 ⁱⁱⁱ)—As	2,562 (8)
d	Cd(2)—Cl(1)	2,466 (6)	i	Cd(1)—As	2,555 (5)
e	Cd(2)—Cl(2 ⁱⁱ)	3,014 (8)	j	As—As ⁽ⁱ⁾	2,404 (9)

Tableau 3. Angles de liaisons ($^\circ$)

Code de notation: voir Tableau 2.

Cl(2 ⁱⁱ)—Cd(2)—As	92,13 (4)	Cd(1)—As—Cd(1 ⁱⁱⁱ)	110,48 (2)
Cl(2)—Cd(2)—As	105,13 (4)	As ⁽ⁱ⁾ —As—Cd(2)	107,09 (2)
Cl(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(2)—Cl(2)	99,79 (5)	Cd(2)—As—Cd(1 ⁱⁱⁱ)	111,38 (2)
Cl(2 ⁱⁱ)—Cd(2)—Cl(2 ⁱⁱ)	83,89 (5)	Cd(2)—Cl(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)	95,24 (5)
Cl(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(2)—As	108,69 (4)	Cd(2 ⁱⁱ)—Cl(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(1 ⁱⁱⁱ)	107,12 (5)
Cl(2)—Cd(1)—Cl(1)	79,12 (5)	Cd(1 ⁱⁱⁱ)—Cl(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(2 ⁱⁱⁱ)	103,35 (4)
As—Cd(1)—As ⁽ⁱⁱⁱ⁾	137,58 (3)	Cd(2)—Cl(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(1 ⁱⁱⁱ)	123,67 (6)
As(1 ⁱⁱⁱ)—Cd(1)—Cl(2)	95,88 (4)	Cd(2 ⁱⁱⁱ)—Cl(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(2)	103,99 (5)
As ⁽ⁱ⁾ —As—Cd(1)	108,63 (2)	Cd(2 ⁱⁱⁱ)—Cl(2 ⁱⁱⁱ)—Cd(2)	133,15 (7)
As—Cd(1)—Cl(1)	103,35 (4)	Cd(2)—Cl(1)—Cd(1)	102,61 (6)

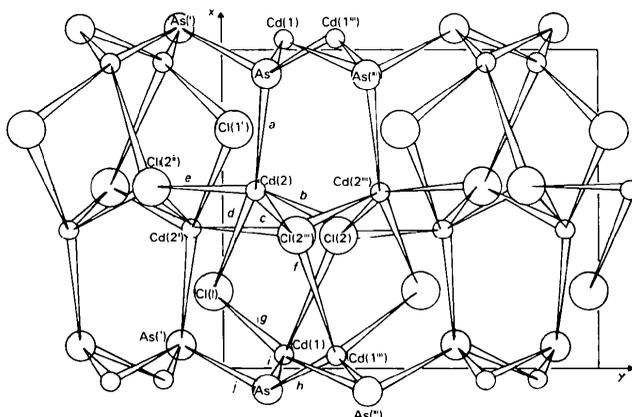


Fig. 1. Projection sur le plan $z = 0$ de la structure de Cd_2AsCl_2 montrant l'entourage des divers atomes.

($w = 1/\sigma^2$ avec σ 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, les distances interatomiques et les angles de liaison. Les Figs. 1 et 2 représentent la

* 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 34988: 17 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.

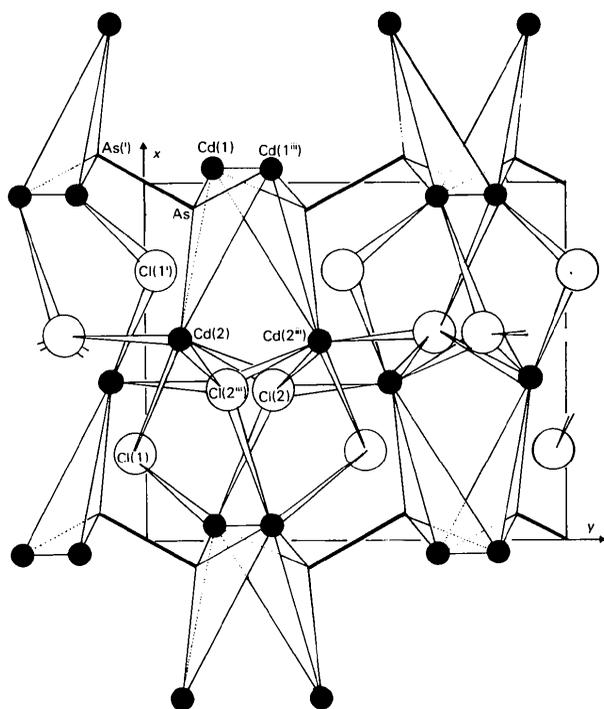


Fig. 2. Projection sur le plan $z = 0$ de la structure de Cd_2AsCl_2 schématisant les groupements As_2Cd_6 .

projection orthogonale sur le plan (001) des atomes et de leur entourage; les lettres identifient les liaisons et le rectangle délimite la zone $0 \leq x \leq 1$ et $0 \leq y \leq 1$. La Fig. 2 schématise les groupements As_2Cd_6 .

Description de la structure

Cette structure est caractérisée par la présence de groupements As_2Cd_6 (groupements que nous avons déjà mis en évidence dans la structure $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3$) et de liaisons As—As. Ces groupements forment la charpente de la structure et sont constitués par deux tétraèdres AsCd(2)Cd(1)Cd(1) imbriqués l'un dans l'autre. Les différents motifs As_2Cd_6 sont liés entre eux par une arête $\text{Cd(1)—Cd(1}^{\text{III}})$ et forment des feuillets parallèles à b. La cohésion de cette structure est assurée par les atomes de chlore.

Les quatre premiers voisins d'un atome d'arsenic forment un tétraèdre légèrement déformé dont les angles varient de $108,6$ à $111,38^\circ$. Les distances Cd—As sont pratiquement constantes ($2,53$ – $2,56$ Å) et

la longueur de la liaison As—As ($2,40$ Å) est comparable à celles observées dans d'autres composés polyanioniques de l'arsenic: $2,43$ Å dans CdAs_2 (Horn & Lukaszewicz, 1968) et $2,40$ Å dans $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3$ (Gallay, 1975).

Les atomes de cadmium Cd(1) sont entourés par deux atomes d'arsenic et par deux atomes de chlore [Cl(1) et Cl(2)]; les distances Cd(1)—As sont pratiquement constantes ($2,56$ Å) tandis que les distances Cd(1)—Cl(1) et Cd(1)—Cl(2) valent respectivement $2,66$ et $2,79$ Å.

Les atomes de cadmium $\text{Cd(2}^{\text{III}})$ ont cinq plus proches voisins [$3\text{Cl(2}^{\text{III}})$, Cl(1) et As]. Parmi ces cinq atomes, trois forment avec $\text{Cd(2}^{\text{III}})$ des liaisons courtes: Cd(2)—Cl(1) $2,47$ Å; Cd(2)—As $2,53$ Å et Cd(2)—Cl(2^{III}) $2,64$ Å, les deux autres atomes $\text{Cl(2}^{\text{III}})$ formant des liaisons plus lointaines: Cd(2)—Cl(2) $2,92$ Å et Cd(2)—Cl(2^{II}) $3,01$ Å. Les atomes de chlore Cl(1) possèdent seulement deux plus proches voisins cadmium [Cd(1)—Cl(1) $2,66$ Å et Cd(2)—Cl(1) $2,47$ Å] et l'angle Cd(1)—Cl(1)—Cd(2) vaut $102,6^\circ$. Les atomes de chlore $\text{Cl(2}^{\text{III}})$ sont entourés par quatre atomes de cadmium [3Cd(2) et Cd(1)]. Parmi ces atomes, deux forment avec $\text{Cl(2}^{\text{III}})$ des liaisons courtes: Cd(2)—Cl(2^{III}) $2,64$ Å et $\text{Cd(1}^{\text{III}})—\text{Cl(2}^{\text{III}})$ $2,79$ Å; les autres atomes de cadmium assurent des liaisons résiduelles: Cd(2)—Cl(2^{III}) $3,01$ Å et $\text{Cd(2}^{\text{III}})—\text{Cl(2}^{\text{III}})$ $2,92$ Å. Les atomes $\text{Cd(2)—Cl(2}^{\text{III}})—\text{Cd(2}^{\text{I}})$ et $\text{Cl(2}^{\text{II}})$ sont coplanaires de même que les atomes Cd(2) , Cl(1) , $\text{Cd(2}^{\text{I}})$ et $\text{Cl(1}^{\text{I}})$; ces deux plans forment entre eux un angle de 87° . Les plus courtes liaisons Cl—Cl, Cl—As et Cd—Cd valent respectivement $3,48$, $3,50$ et $4,03$ Å. Ainsi, si l'on applique la formule classique des composés de valence (Parthé, 1972), on trouve que le nombre de liaison anion—anion par anion dans Cd_2AsCl_2 est de $\frac{1}{3}$, ce qui correspond bien à une liaison anion—anion par arsenic, le chlore 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.
 GALLAY, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2274–2276.
 HORN, J. & LUKASZEWICZ, K. (1968). *Ann. Soc. Chim. Pol.* **42**, 993–999.
 PARTHÉ, E. (1972). *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*. New York: Gordon & Breach.
 PUFF, H. & BERG, J. (1966). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **343**, 259–267.