

References

- ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1971). *J. Chem. Phys.* **55**, 3206–3211.
- BARTLETT, N. & MAITLAND, R. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 747–748.
- BAUR, W. H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2200–2204.
- BAUR, W. H. (1977). *Phys. Chem. Miner.* **2**, 3–20.
- BAUR, W. H. (1981). *Mater. Res. Bull.* **16**, 339–345.
- BAUR, W. H. & KHAN, A. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1584–1596.
- BAUR, W. H. & KHAN, A. A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2133–2139.
- BOO, W. O. J. (1975). Abstracts. Am. Chem. Soc. 169th Meeting, FLU015.
- D'ANTONIO, P. & SANTORO, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2394–2397.
- DICKSON, D. (1980). *Nature (London)*, **288**, 204–205.
- DOLLASE, W. A. (1980). *Phys. Chem. Miner.* **6**, 295–304.
- DUNITZ, J. D. & ORGEL, L. E. (1960). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 1–60.
- FUKAI, Y. (1963). *J. Phys. Soc. Jpn*, **18**, 1580–1589.
- GÖTTLICHER, S. & NIEDERAUER, K. (1970). *Z. Angew. Phys.* **29**, 16–21.
- HARDY, J. R. (1962). *Phys. Chem. Solids*, **23**, 113–116.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, L. F. & GUGGENHEIM, H. J. (1967). *J. Appl. Phys.* **38**, 4837–4839.
- JORGENSEN, J. D., WORLTON, T. G. & JAMIESON, J. C. (1979). *High Pressure Science and Technology*, edited by K. D. TIMMERHAUS & M. S. BARBER, pp. 152–160. New York: Plenum.
- KUNNMANN, W., LAPLACA, S., CORLISS, L. M., HASTINGS, J. M. & BANKS, E. (1968). *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1359–1364.
- LAU, H. Y., STOUT, J. W., KOEHLER, W. C. & CHILD, H. R. (1969). *J. Appl. Phys.* **40**, 1136.
- LENHERT, P. G. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 568–570.
- MCWHAN, D. B., MAREZIO, M., REMEIK, J. P. & DERNIER, P. D. (1974). *Phys. Rev. B*, **10**, 490–495.
- MAMMONE, J. F., SHARMA, S. K. & NICOL, M. (1980). *Solid State Commun.* **34**, 799–802.
- MONTGOMERY, H., CHASTAIN, R. V., NATT, J. J., WITKOWSKA, A. M. & LINGAFELTER, E. C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 775–780.
- MOULTON, P. F. & MOORADIAN, A. (1980). *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 635.
- NAGEL, L. & O'KEEFFE, M. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 1317–1320.
- PAULING, L. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 761–762.
- PORTA, P., MAREZIO, M., REMEIK, J. P. & DERNIER, P. D. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 157–162, 355–356.
- SHAFFER, M. W. (1969). *Mater. Res. Bull.* **4**, 905–912.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.
- SINCLAIR, W. & RINGWOOD, A. E. (1978). *Nature (London)*, **272**, 714–715.
- STOUT, J. W. & BOO, W. O. J. (1966). *J. Appl. Phys.* **37**, 966.
- STOUT, J. W. & LAU, H. Y. (1967). *J. Appl. Phys.* **38**, 1472.
- VIDAL-VALAT, G., VIDAL, J.-P., ZEYEN, C. M. E. & KURKI-SUONIO, K. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1584–1590.
- VIDAL-VALAT, G., VIDAL, J.-P., ZEYEN, C. M. E. & KURKI-SUONIO, K. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2857.
- VILLIGER, H. (1969). *DLS manual*. Zürich: ETH.
- WILLIAMSON, R. F. & BOO, W. O. J. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 646–648.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 355–358

Structure du Décachlorure de Tricadmium et de Dicalcium Octadécahydraté, 2[Ca(H₂O)₈].[Cd₃Cl₁₀]_∞.2H₂O*

PAR H. LELIGNY ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, Institut des Sciences de la Matière
et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 4 décembre 1980, accepté le 18 juin 1981)

Abstract

2[Ca(H₂O)₈].[Cd₃Cl₁₀]_∞.2H₂O crystallizes in space group $P\bar{1}$. The unit-cell dimensions are $a = 12.792$ (2), $b = 6.573$ (1), $c = 11.989$ (2) Å, $\alpha = 106.54$ (2), $\beta =$

120.46 (1), $\gamma = 91.97$ (1)°; $V = 813.3$ Å³; $Z = 1$; $d_m = 2.23 \pm 0.01$, $d_c = 2.24$ Mg m⁻³; $\mu_{Mo K\alpha} = 2.96$ mm⁻¹. The structure was refined by least-squares calculations to a final $R = 0.034$ ($R_w = 0.031$) for 6616 independent reflections. Cd atoms are octahedrally coordinated to six Cl atoms and the Ca atom is surrounded by eight O atoms of water molecules located on the Archimedean antiprism tops. The

* Nom de IUPAC: poly-Tétra- μ -chloro-di- μ_3 -chloro-tétrachloro-tricadmiate(II) d'octaquaocalcium(II) dihydraté.

structure is described as infinite octahedra chains packed along [010] with sequence $\begin{array}{c} \diagup \text{Cd} \diagdown \\ \diagdown \text{Cd} \diagup \\ \diagup \text{Cd} \diagdown \\ \diagdown \text{Cd} \diagup \end{array}$

and linked at Ca coordination polyhedra by hydrogen bonds O—H...Cl.

Introduction

Dans notre étude des chlorures hydratés de cadmium et de calcium nous avons isolé plusieurs phases et déterminé leurs structures cristallines. Après la structure de CdCa₂Cl₆·12H₂O (φ_1) (Leligny & Monier, 1978) nous présentons celle du composé Cd₃Ca₂Cl₁₀·18H₂O (φ_2).

Cette phase φ_2 n'est pas mentionnée par Bassett & Strain (1952) qui ont exploré le système CdCl₂—CaCl₂—H₂O à 298 K. Nous en obtenons les cristaux à partir de solutions dont le rapport pondéral initial des deux sels introduits CdCl₂/CaCl₂ et la température peuvent varier respectivement de 0,9 à 3 et de 277 K à l'ambiante. Les dosages des deux cations par absorption atomique et de l'eau par thermogravimétrie, les mesures de densité par flottation indiquent que les cristaux, dans tout le domaine où nous les avons isolés, répondent à la formule chimique Cd₃Ca₂Cl₁₀·18H₂O. Assez instables à l'atmosphère ambiante, ces cristaux se présentent aussi bien sous la forme de fines aiguilles que sous celle d'individus plus ramassés allongés suivant [010] et limités latéralement par les faces des pinacoïdes {100}, {001} et {10 $\bar{1}$ } indexés dans le repère choisi (*Abstract*).

Détermination de la structure

Le spectre de diffraction a été enregistré sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius à la température de 294 K avec le rayonnement K $\bar{\alpha}$ du molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Le cristal utilisé était limité selon son allongement par des plans distants de 2,50 mm et selon sa section par les faces des pinacoïdes mentionnés plus haut et distants de 0,36; 0,30 et 0,32 mm. Il était placé dans un tube en verre de Lindemann rempli d'huile de paraffine et fixé de manière à ce que sa grande dimension soit parallèle à l'axe de la tête goniométrique. Les mesures d'intensité ont été réalisées jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 38^\circ$, avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta = (1,10 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ 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 $\sigma(I)/I = 0,018$ pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu a été mesuré en accroissant l'intervalle de balayage de 25% de part et d'autre de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 6 000 s a permis de constater que

l'échantillon cristallin n'était pas altéré par le rayonnement X. Les intensités de 6766 réflexions pour lesquelles $\sigma(I)/I < 0,30$ ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous avons effectué des corrections d'absorption ($\mu_{\text{Mo K}\bar{\alpha}} = 2,96 \text{ mm}^{-1}$) à l'aide du programme *AGNOSTC* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965) en introduisant les mesures relatives au faciès du cristal.

Dans l'hypothèse du groupe *P1* qui sera confirmé lors de l'affinement, l'examen de la fonction de Patterson tridimensionnelle fournit immédiatement les positions des deux cadmium Cd(1) et Cd(2). La réalisation de séries de Fourier et Fourier 'difference' successives révèle les positions de tous les atomes Ca, Cl et O. Nous avons alors procédé à l'aide du programme *LINUS* (Schlemper, Hamilton & La Placa, 1971) à des affinements par moindres carrés en considérant l'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes et en rejetant au cours des derniers cycles 150 réflexions pour lesquelles $|F_o| - |F_c|/|F_o|$ était supérieur à 20% (elles sont toutes d'intensités très faibles sauf 9 d'entre elles qui sont d'intensités moyennes). Le schéma de pondération établi à partir du programme *NANOVA* de Hamilton (non publié) et introduit dans les calculs, est de la forme:

$$w = (-38,55s + 21,78)^{-2} \text{ pour } s < 0,50$$

$$w = (35,58s^2 - 45,00s + 16,42)^{-2} \text{ pour } 0,50 < s < 0,85$$

$$w = 0,092 \text{ pour } s > 0,85, \text{ avec } s = \sin \theta / \lambda.$$

Pour les 6616 réflexions considérées, l'indice final conventionnel R et les indices $R_w = |\sum w(|F_o| - |F_c|)^2| / \sum w|F_o|^2$ et $S = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_o - N_p)]^{1/2}$ ont pour valeurs respectives 0,034; 0,031 et 0,710. Les facteurs de diffusion atomique de Cd²⁺

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^5$ pour Cd, Ca et Cl; $\times 10^4$ pour O), *B équivalents* (Å²) et *écarts-type*

	$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$			
	x	y	z	B_{eq}
Cd(1)	0	0	0	2,05 (1)
Cd(2)	-11988 (1)	-47246 (2)	07141 (2)	2,21 (0)
Ca	34566 (4)	01933 (7)	34780 (4)	2,50 (1)
Cl(1)	-09412 (7)	48391 (10)	29558 (7)	3,14 (2)
Cl(2)	00167 (5)	06835 (7)	20064 (5)	2,50 (1)
Cl(3)	10753 (4)	42204 (6)	14320 (5)	2,09 (1)
Cl(4)	21052 (4)	11950 (7)	07473 (6)	2,51 (1)
Cl(5)	34045 (6)	39435 (10)	03559 (7)	3,27 (2)
O(1)	2606 (3)	0575 (5)	2142 (4)	4,26 (10)
O(2)	-3652 (3)	-3777 (5)	2349 (3)	3,98 (9)
O(3)	4812 (2)	-2003 (5)	3294 (3)	3,43 (6)
O(4)	1474 (4)	0797 (12)	4742 (3)	6,77 (16)
O(5)	-2036 (4)	3828 (6)	4824 (4)	4,76 (11)
O(6)	3076 (2)	-0951 (5)	4182 (2)	3,59 (6)
O(7)	4787 (3)	-0740 (7)	0984 (3)	4,31 (9)
O(8)	4714 (6)	3007 (8)	3409 (6)	5,60 (18)
O(9)	3381 (4)	3126 (7)	3957 (4)	5,19 (12)

Ca²⁺, Cl⁻ et O, ont été calculés à partir des tables publiées par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale de Cd, Ca et Cl (Cromer, 1965). L'examen d'une série de Fourier 'différence' effectuée après ces affinements, révèle l'existence de pics résiduels dont certains peuvent raisonnablement être attribués à des atomes d'hydrogène. Cependant, leur introduction dans un calcul de *R* aussi bien que leur affinement ne fournissent pas des résultats significatifs selon les tests de Hamilton.

Les coordonnées des différents atomes ainsi que leurs *B* équivalents figurent dans le Tableau 1.*

Description de la structure

Les deux atomes de cadmium indépendants possèdent chacun six plus proches voisins chlore disposés au sommets d'octaédres déformés (Tableau 2, Figs. 1 et 2). Les distances Cd-Cl sont distribuées autour des valeurs moyennes $\langle \text{Cd}(1)\text{-Cl} \rangle = 2,620(1) \text{ \AA}$ et $\langle \text{Cd}(2)\text{-Cl} \rangle = 2,641(1) \text{ \AA}$ observées dans d'autres structures.

* 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 36301: 39 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 2. Distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres de coordination du cadmium

Code de symétrie des exposants: aucun *x, y, z*: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $1-x, -y, -z$; (iii) $-x, -y, 1-z$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $x, 1+y, z$; (vi) $-x, -1-y, -z$; (vii) $x, -1+y, z$; (viii) $-1+x, y, z$.

Cd(1)-Cl(2)	2,5798 (8)	Cl(3)-Cl(2 ⁱⁱ)	3,591 (1)
Cd(1)-Cl(4)	2,6022 (7)	Cl(3)-Cl(4 ⁱⁱ)	3,611 (1)
Cd(1)-Cl(3)	2,6771 (8)	Cl(2)-Cl(4 ⁱ)	3,629 (1)

Cl(2)-Cl(4)	3,700 (1)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(4)	91,11 (2)
Cl(2)-Cl(3)	3,840 (1)	Cl(4)-Cd(1)-Cl(3)	93,69 (2)
Cl(3)-Cl(4)	3,852 (1)	Cl(3)-Cd(1)-Cl(2)	93,83 (2)

Cd(2)-Cl(1)	2,5605 (11)	Cd(2)-Cl(2)	2,5976 (8)
Cd(2)-Cl(4 ^{vi})	2,5804 (8)	Cd(2)-Cl(3 ^{vii})	2,7612 (7)
Cd(2)-Cl(5 ^{viii})	2,5836 (8)	Cd(2)-Cl(3 ⁱ)	2,7657 (8)

Cd(2)	Cl(2)	Cl(3 ⁱ)	Cl(3 ^{vii})	Cl(4 ^{vii})	Cl(5 ^{viii})
Cl(1)	88,98 (2)	170,54 (2)	91,77 (2)	98,48 (2)	96,87 (2)
	3,615 (1)	5,308 (1)	3,823 (1)	3,894 (2)	3,849 (1)
Cl(2)		84,02 (2)	87,03 (2)	169,23 (2)	96,13 (2)
		3,591 (1)	3,692 (1)	5,155 (1)	3,854 (1)
Cl(3 ⁱ)			81,55 (2)	87,65 (2)	90,21 (2)
			3,609 (1)	3,704 (1)	3,791 (1)
Cl(3 ^{vii})				85,00 (2)	170,84 (2)
				3,611 (1)	5,328 (1)
Cl(4 ^{vii})					90,70 (2)
					3,674 (1)

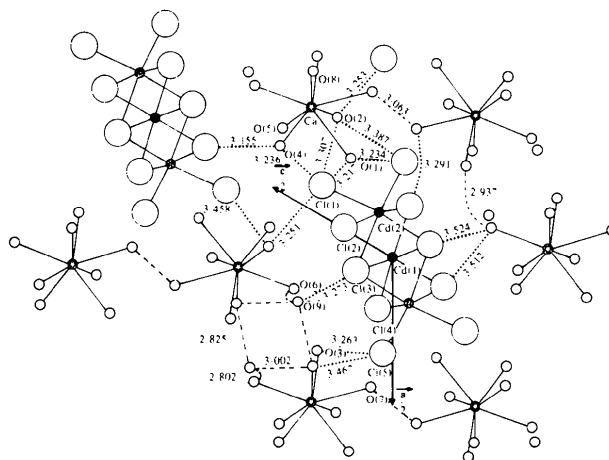


Fig. 1. Arrangement relatif des chaînes d'octaédres CdCl₆ et des polyèdres de coordination du calcium. Les liaisons hydrogène probables, suggérées par l'examen des environnements des oxygènes, sont représentées par des pointillés (O-H...Cl) ou des tirets (O-H...O). Les distances correspondantes indiquées en Å sont affectées des écarts-type moyens respectifs 0,004 et 0,008 Å.

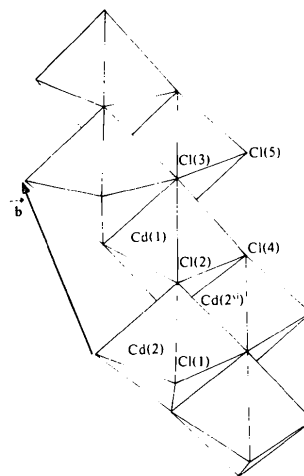


Fig. 2. Empilement des octaédres CdCl₆ dans les chaînes [010].

Les octaédres CdCl₆ forment des chaînes infinies de direction **b** (Figs. 1 et 2) dans lesquelles un atome Cd(2) a deux voisins Cd(1) distants de 3,9046 (6) et 3,8878 (6) Å et un voisin Cd(2) distant de 4,185 (1) Å. L'arête commune à deux octaédres Cd(2)Cl₆ [3,609 (1) Å] et les deux arêtes partagées par chacun d'eux avec un octaèdre Cd(1)Cl₆ [3,591 (1); 3,611 (1) Å] correspondent aux plus courtes distances Cl-Cl.

L'environnement immédiat de l'atome de calcium est assuré par huit oxygènes qui sont disposés aux sommets d'un antiprisme d'Archimède assez régulier (Tableau 3, Fig. 3). Les distances Ca-O y sont distribuées autour de la valeur moyenne $\langle \text{Ca-O} \rangle = 2,476(1) \text{ \AA}$. Les arêtes correspondant aux côtés des

Tableau 3. Distances (Å) dans le polyèdre de coordination du calcium

Ca—O(1)	2.406 (5)	Ca—O(6 ⁱⁱⁱ)	2.482 (3)
Ca—O(4)	2.435 (5)	Ca—O(8)	2.484 (6)
Ca—O(3 ⁱⁱⁱ)	2.478 (3)	Ca—O(2)	2.511 (3)
Ca—O(5)	2.479 (3)	Ca—O(7 ⁱⁱⁱ)	2.533 (3)

Ca	O(2)	O(3 ⁱⁱⁱ)	O(4)	O(5)	O(6 ⁱⁱⁱ)	O(7 ⁱⁱⁱ)	O(8)
O(1)	3.242 (5)		3.121 (7)	3.007 (6)		2.867 (5)	
O(2)		2.858 (5)	2.855 (4)			3.077 (5)	
O(3 ⁱⁱⁱ)					2.869 (3)	3.095 (6)	3.279 (6)
O(4)				3.134 (8)	3.030 (7)		
O(5)					3.079 (7)		2.892 (8)
O(6 ⁱⁱⁱ)							3.292 (6)
O(7 ⁱⁱⁱ)							2.976 (7)

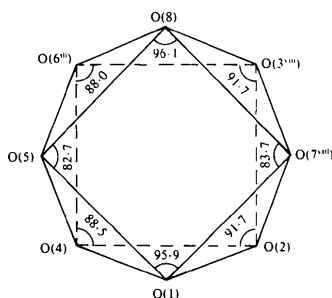


Fig. 3. Polyèdre de coordination du calcium. Les valeurs des angles sont affectées des écarts-type moyens 0,2°.

faces carrées de l'antiprisme, ont une longueur moyenne de 2,92 Å. Elles sont systématiquement et significativement plus courtes que les autres dispersées autour de la valeur 3,16 Å.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 358–362

Structure of Potassium Diaquatricuprooctadecatungstodiarсенate(III)(12—) Undecahydrate

BY FRANCIS ROBERT, MICHÈLE LEYRIE AND GILBERT HERVÉ

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université Pierre et Marie Curie,
Equipe de Recherche associée au CNRS n° 608, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France*

(Received 23 December 1980; accepted 22 June 1981)

Abstract

$K_{12}[As_2W_{18}O_{66}Cu_3(H_2O)_2] \cdot 11H_2O$ is orthorhombic, space group *Pnma*, with $a = 30.378(5)$, $b = 14.985(3)$, $c = 19.198(3)$ Å, $Z = 4$. The structure was determined from 4026 counter reflexions and refined to $R = 0.049$. The complex consists of two α -*B* AsW_9O_{33} subunits joined by three Cu atoms, the coordination shells of which are different. Results are discussed with

0567-7408/82/020358-05\$01.00

La cohésion de l'édifice cristallin est réalisée grâce à un ensemble de liaison hydrogène O—H...Cl et O—H...O (Fig. 1). Les premières interviennent entre les chaînes infinies d'octaèdres $CdCl_6$ et les polyèdres de coordination du calcium ou la molécule d'eau d'oxygène O(9) non coordonné au calcium. Les secondes se manifestent entre les groupements $Ca(H_2O)_8$, soit directement, soit par l'intermédiaire de la molécule d'eau O(9). L'une des liaisons O—H...O proposée (Fig. 1) intervient entre O(7) et O(7ⁱⁱⁱ); elle pose la question de la distance entre les deux atomes d'hydrogène équivalents qui doit être au moins de 2 Å (Baur, 1972). La réalisation de cette dernière condition est compatible avec l'existence de la liaison faible dans laquelle la distance H...O est d'environ 2,4 Å.

Références

- BASSETT, H. & STRAIN, R. N. C. (1952). *J. Chem. Soc.* **2**, 1795–1806.
 BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1456–1465.
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3341–3343.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 SCHLEMPER, E. O., HAMILTON, W. C. & LA PLACA, S. J. (1971). *J. Chem. Phys.* **54**, 3990–4000.

regard to the prominent part played by the As hetero-atom.

Introduction

The formation of polynuclear complexes between W and As or Sb in oxidation state III has been reported (Michelon, Hervé & Leyrie, 1980; Leyrie, Martin-Frère

© 1982 International Union of Crystallography