

## Structure de l'Heptachlorure de Tricadmium et de Potassium Tétrahydraté

PAR M. LEDÉSSERT

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

(Reçu le 24 juillet 1981, accepté le 18 janvier 1982)

**Abstract.**  $\text{Cd}_3\text{KCl}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $P2_1/m$ ,  $a = 6.6736$  (7),  $b = 16.1224$  (13),  $c = 7.0373$  (5) Å,  $\beta = 91.81$  (1)°,  $V = 756.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 3.06$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 5.62$  mm<sup>-1</sup>. The structure was refined by least-squares methods to a final  $R$  of 0.024 ( $R_w = 0.027$ ) for 2689 independent reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ]. Cd atoms are octahedrally coordinated: one Cd with six Cl atoms, the other with five Cl atoms and one H<sub>2</sub>O molecule. The K atom is surrounded by five Cl atoms and three H<sub>2</sub>O molecules. Edge-sharing CdCl<sub>6</sub> and CdCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O) octahedra form chains along the [100] direction. (001) layers, built up from apex-sharing chains and containing KCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> polyhedra, are held together by hydrogen bonds.

**Introduction.** Les structures cristallines des composés hydratés CdMg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O (Ledésert & Monier, 1981) et Cd<sub>2</sub>MgCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O (Ledésert & Monier, 1982) ont permis d'étudier les environnements des cations et plus particulièrement l'arrangement relatif des polyèdres de coordination du cadmium. La détermination de la structure de Cd<sub>3</sub>KCl<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O a été réalisée dans un but similaire.

L'existence du composé Cd<sub>3</sub>KCl<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O a été mentionnée par divers auteurs, notamment par Hering (1936). En accord avec le diagramme, les cristaux sont obtenus par évaporation d'une solution aqueuse de CdCl<sub>2</sub> et KCl dans le rapport de 3 à 1 moles ou moins riche en KCl. La composition Cd<sub>3</sub>KCl<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O a été confirmée par l'analyse chimique.

De symétrie monoclinique, les cristaux se présentent en plaquettes allongées suivant **a**; la forme {001}, la plus développée, est limitée par les pinacoïdes {100} et {010} accompagnés parfois du prisme {011}. Les notations employées sont relatives aux données cristallographiques de l'Abstract. Les symétries et les extinctions systématiques ont été déterminées sur les clichés réalisés à l'aide des chambres de Weissenberg et de Buerger.

Les cristaux se décomposent très facilement à l'air. Un cristal de 0,41 × 0,17 × 0,04 mm a été scellé dans un tube capillaire en verre de Lindemann contenant de l'huile de paraffine. L'enregistrement du spectre de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre 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 des intensités diffractées ont été réalisées jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 45^\circ$ . Les réflexions ayant un  $\sigma(I)/I > 0,018$  ont été mesurées à nouveau avec une vitesse de balayage ajustée de façon à avoir  $\sigma(I)/I < 0,018$  pour un temps de balayage limité à 60s. 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 6000 s a permis de constater que le cristal utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X. 2689 réflexions pour lesquelles  $I \geq 3\sigma(I)$  furent utilisées pour résoudre et affiner la structure. Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les positions atomiques ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd à partir de la déconvolution de la fonction de Patterson.

L'affinement par moindres carrés, à l'aide du programme CLINUS (Schlemper, Hamilton & La Placa, 1971), des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de Cd, K, Cl et O avec une pondération unitaire con-

Tableau 1. Paramètres atomiques avec écarts types entre parenthèses

$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\sum_i \sum_j B_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$ . Les  $B$  des atomes d'hydrogène n'ayant pas été affinés leur précision n'est pas donnée.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}/B$ (Å <sup>2</sup> )
Cd(1)	0	0	0	1,79 (1)
Cd(2)	0,50431 (3)	0,09677 (1)	0,16322 (3)	1,73 (1)
K	-0,03529 (20)	‡	0,32773 (20)	3,02 (3)
Cl(1)	0,32806 (10)	0,05425 (4)	-0,16976 (11)	1,69 (1)
Cl(2)	0,18253 (11)	0,05003 (5)	0,31982 (11)	1,97 (1)
Cl(3)	-0,17975 (11)	0,14001 (5)	-0,02619 (12)	1,95 (1)
Cl(4)	0,38504 (19)	‡	0,15035 (22)	2,55 (3)
O(1)	-0,31881 (44)	0,12242 (18)	0,44571 (41)	2,60 (5)
O(2)	0,11639 (94)	‡	-0,31016 (82)	4,37 (14)
O(3)	-0,46864 (73)	‡	-0,34321 (62)	3,03 (9)
H(1)	-0,252 (13)	0,081 (6)	0,492 (13)	3,00
H(2)	-0,373 (13)	0,154 (6)	0,504 (13)	3,00
H(3)	0,086 (13)	0,201 (6)	-0,249 (13)	3,00
H(4)	-0,595 (19)	‡	-0,348 (19)	3,00
H(5)	-0,406 (19)	‡	-0,231 (18)	3,00

duisit aux facteurs:  $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0,066$ ;  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2} / (\sum w|F_o|^2)^{1/2} = 0,104$ . Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale pour Cd, K et Cl (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

Les intensités ont ensuite été corrigées de l'absorption à l'aide du programme *AGNOSTC* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965) et l'affinement poursuivi en tenant compte de l'extinction secondaire (Coppens & Hamilton, 1970) et avec le schéma de pondération suivant:  $\sigma = 5,9142s^2 - 7,5702s + 3,1025$  pour  $0 < s < 0,81$  et  $\sigma = 0,085$  pour  $s \geq 0,810$  avec  $w = 1/\sigma^2$  et  $s = \sin \theta/\lambda$ . Les valeurs de  $R$ ,  $R_w$  et  $g$  sont alors respectivement 0,024, 0,027 et  $0,54(2) \times 10^{-4}$ .

À ce niveau des synthèses de Fourier différence permirent de localiser tous les atomes d'hydrogène présents dans la maille. Après introduction de leurs coordonnées, l'affinement de tous les paramètres, excepté les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène, conserve les valeurs de  $R$ ,  $R_w$  et  $g$  données précédemment.

Les coordonnées obtenues en fin d'affinement figurent dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** La maille cristalline contient des atomes de cadmium de deux types: l'un, Cd(1), est lié à six atomes de chlore et l'autre, Cd(2), à cinq atomes de chlore et à l'oxygène d'une molécule d'eau (Tableau 2).

Chaque octaèdre  $\text{CdCl}_6$  a quatre arêtes communes avec quatre octaèdres  $\text{CdCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ . Chaque octaèdre  $\text{CdCl}_5(\text{H}_2\text{O})$  a trois arêtes communes avec trois octaèdres différents: l'un est un autre octaèdre  $\text{CdCl}_5(\text{H}_2\text{O})$  qui se déduit du précédent par un centre de symétrie situé au milieu de l'arête commune, les deux autres sont des octaèdres  $\text{CdCl}_6$ . L'ensemble constitue une chaîne suivant la direction d'allongement des

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36671: 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.

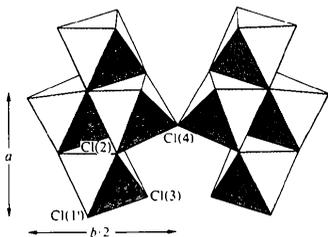


Fig. 1. Projection selon  $c$  des chaînes formées par les octaèdres  $\text{CdCl}_6$  et  $\text{CdCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ .

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) dans les octaèdres  $\text{CdCl}_6$  et  $\text{CdCl}_5(\text{H}_2\text{O})$

Cd(1)—Cl(1)	2,674 (1) × 2	Cd(1)—Cl(3)	2,560 (1) × 2		
—Cl(2)	2,651 (1) × 2				
Cd(1)	Cl(2)	Cl(2')	Cl(3)	Cl(3')	
Cl(1)	85,36 (2)	94,64 (2)	93,89 (2)	86,11 (2)	
	3,610 (1)	3,915 (1)	3,825 (1)	3,574 (1)	
Cl(2)			89,68 (3)	90,32 (3)	
			3,675 (1)	3,695 (1)	
Cd(2)—Cl(1)	2,678 (1)	Cd(2)—Cl(3 <sup>III</sup> )	2,624 (1)		
—Cl(1 <sup>II</sup> )	2,679 (1)	—Cl(4)	2,596 (1)		
—Cl(2)	2,558 (1)	—O(1 <sup>III</sup> )	2,317 (3)		
Cd(2)	Cl(1 <sup>II</sup> )	Cl(2)	Cl(3 <sup>III</sup> )	Cl(4)	O(1 <sup>III</sup> )
Cl(1)	87,37 (2)	87,14 (2)	87,78 (2)	95,01 (4)	173,91 (8)
	3,700 (1)	3,610 (1)	3,676 (1)	3,889 (1)	
Cl(1 <sup>II</sup> )		94,63 (3)	84,74 (2)	173,08 (3)	86,93 (8)
		3,851 (1)	3,574 (1)		3,447 (3)
Cl(2)			174,91 (3)	91,99 (4)	95,44 (8)
				3,707 (1)	3,610 (3)
Cl(3 <sup>III</sup> )				88,84 (3)	89,58 (8)
				3,654 (1)	3,488 (3)
Cl(4)					90,42 (8)
					3,492 (3)

Code des notations: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $1 - x, -y, -z$ ; (iii)  $1 + x, y, z$ .

Tableau 3. Distances (Å) dans le polyèdre  $\text{KCl}_5(\text{H}_2\text{O})_3$

K—Cl(2)	3,538 (1) × 2	K—O(1)	2,932 (3) × 2
—Cl(3)	3,182 (1) × 2	—O(2 <sup>IV</sup> )	2,712 (6)
—Cl(4)	3,106 (2)		

Code des notations: (iv)  $x, y, 1 + z$ .

Tableau 4. Environnement des molécules d'eau

O(1)—Cd(2 <sup>VI</sup> )	2,317 (3) Å	Cd(2 <sup>VI</sup> )—O(1)—K	101,42 (6)°
—K	2,932 (3)	—Cl(2 <sup>VII</sup> )	113,46 (10)
—Cl(2 <sup>VII</sup> )	3,344 (3)*	—O(3 <sup>VI</sup> )	114,44 (15)
—O(3 <sup>VI</sup> )	2,744 (4)*	K —O(1)—Cl(2 <sup>VII</sup> )	123,71 (10)
		—O(3 <sup>VI</sup> )	82,93 (11)
		Cl(2 <sup>VII</sup> )—O(1)—O(3 <sup>VI</sup> )	117,01 (8)
O(2)—K <sup>III</sup>	2,712 (6)	K <sup>III</sup> —O(2)—Cl(1)	113,03 (3) × 2
—Cl(1)	3,584 (3) × 2	—Cl(3)	110,47 (17) × 2
—Cl(3)	3,361 (5) × 2*	—O(3 <sup>III</sup> )	105,31 (15)
—O(3 <sup>III</sup> )	2,786 (8)	Cl(1) —O(2)—Cl(1')	123,44 (15)
		—Cl(3)	66,76 (5) × 2
		—Cl(3')	122,33 (6) × 2
		—O(3 <sup>III</sup> )	68,83 (10) × 2
		Cl(3) —O(2)—Cl(3')	63,70 (11)
		—O(3 <sup>III</sup> )	130,87 (12) × 2
O(3)—Cl(3)	3,401 (4) × 2*	Cl(3) —O(3)—Cl(3')	62,85 (9)
—O(1 <sup>VIII</sup> )	2,744 (4) × 2	—O(1 <sup>VIII</sup> )	75,85 (9) × 2
—O(2 <sup>VII</sup> )	2,786 (8)*	—O(1 <sup>VII</sup> )	122,49 (17) × 2
		—O(2 <sup>VII</sup> )	119,31 (12) × 2
		O(1 <sup>VIII</sup> )—O(3)—O(1 <sup>VII</sup> )	97,10 (13)
		—O(2 <sup>VII</sup> )	115,17 (14) × 2

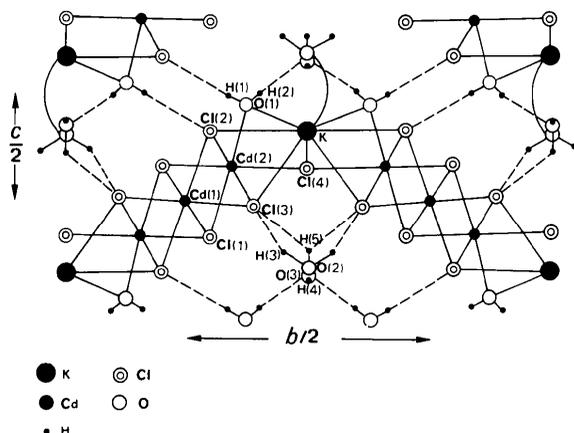
Code des notations: (iii)  $1 + x, y, z$ ; (iv)  $x, y, 1 + z$ ; (v)  $x, \frac{1}{2} - y, z$ ; (vi)  $x - 1, y, z$ ; (vii)  $-x, -y, 1 - z$ ; (viii)  $x, y, z - 1$ ; (ix)  $x, \frac{1}{2} - y, z - 1$ .

Seules sont indiquées les distances inférieures à 3,6 Å entre oxygène et oxygènes ou chlores n'appartenant pas au polyèdre de coordination d'un même cation.

\* L'hydrogène est lié à l'atome de la première colonne.

Tableau 5. Géométrie des molécules d'eau et liaisons hydrogène (distances en Å et angles en °)

A	H	B	A-H	H-A-H	A...B	H...B	A-H...B
O(1)	H(1)	Cl(2 <sup>VI</sup> )	0,87 (9)	125 (9)	3,344 (3)	2,52 (9)	159 (7)
	H(2)	O(3 <sup>IV</sup> )	0,75 (9)		2,744 (4)	2,01 (9)	169 (15)
O(2)	H(3)	Cl(3)	0,92 (9)	117 (8)	3,361 (5)	2,60 (9)	141 (7)
	H(3 <sup>v</sup> )	Cl(3 <sup>v</sup> )	0,92 (9)		3,361 (5)	2,60 (9)	141 (7)
O(3)	H(4)	O(2 <sup>VI</sup> )	0,84 (13)	119 (12)	2,786 (8)	1,95 (13)	170 (5)
	H(5)	Cl(3)	0,88 (13)		3,401 (4)	2,71 (10)	136 (6)
		Cl(3 <sup>v</sup> )	0,88 (13)		3,401 (4)	2,71 (10)	136 (6)

Fig. 2. Projection de la structure selon *a*. Les symboles correspondent à ceux des différents tableaux.

cristaux *a*. Dans cette chaîne les distances Cd(1)–Cd(2), Cd(1)–Cd(2<sup>II</sup>) et Cd(2)–Cd(2<sup>II</sup>) sont respectivement 3,852, 3,865 et 3,874 Å. Ces distances entre atomes de cadmium sont toutes inférieures aux distances correspondantes observées dans les chaînes de même type mais isolées et composées uniquement d'octaèdres CdCl<sub>6</sub> que l'on rencontre dans la structure de Cd<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>.18H<sub>2</sub>O (Leligny & Monier, 1982): 3,888, 3,905 et 4,185 Å. Une chaîne et ses symétriques par rapport aux miroirs *m* (Fig. 1) ont en commun les sommets constitués par les atomes de chlore de type Cl(4); elles forment une couche parallèle au plan (001) dans laquelle chaque chaîne est inclinée par rapport à ce plan. Les atomes de potassium sont environnés par six plus proches voisins: trois chlores et trois oxygènes, ainsi que par deux atomes de chlore un peu plus éloignés (Tableau 3, Fig. 2). Les polyèdres KCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

ont des arêtes communes avec les octaèdres de coordination des atomes de cadmium d'une même couche (001). Tous les atomes de chlore sont liés à trois cations: Cl(1) à trois cadmiums, les autres à deux cadmiums et un potassium.

Les molécules d'eau sont de trois types: O(1) est lié à la fois à un cadmium et à un potassium, O(2) à un potassium, O(3) n'est lié à aucun cation (Tableau 4). La molécule H(3)–O(2)–H(3<sup>v</sup>) est perpendiculaire au miroir *m* contenant O(2), la molécule H(4)–O(3)–H(5) est située dans ce miroir. Dans les trois molécules l'oxygène a un environnement tétraédrique. L'hydrogène H(3), situé à 2,60 Å de Cl(3), est à 2,92 Å de Cl(1), distance qui semble trop longue pour envisager une liaison bifurquée allant de H(3) vers Cl(3) et Cl(1). Les liaisons hydrogène (Tableau 5, Fig. 2) assurent la cohésion entre les couches (001) de la structure.

### Références

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* A26, 71–83.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* 18, 1035–1038.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104–109.  
 HERING, H. (1936). *Ann. Chim. (Paris)*, 5, 483–586.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 LEDÉSERT, M. & MONIER, J. C. (1981). *Acta Cryst.* B37, 652–654.  
 LEDÉSERT, M. & MONIER, J. C. (1982). *Acta Cryst.* B38, 237–239.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1982). *Acta Cryst.* B38, 355–358.  
 SCHLEMPER, E. O., HAMILTON, W. C. & LA PLACA, S. J. (1971). *J. Chem. Phys.* 54, 3990–4000.