

Croissance Orientée des Cristaux $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3 . Interprétation Structurale

PAR M. LEDÉSERT ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie, Chimie et Physique du Solide, Associé au CNRS n° 251, Laboratoire de Cristallographie, UER de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 10 mars 1983, accepté le 1 août 1983)

Abstract

Oriented intergrowths of $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and KCdCl_3 crystals are often obtained from aqueous solutions. They occur in such a way that their three axes **a**, **b**, **c** correspond in the two structures. A structural interpretation of this phenomenon is presented, based on the similarity in both compounds of (001) layers containing K coordination polyhedra and single chains of CdCl_6 octahedra.

Introduction

Par évaporation à température ordinaire de solutions aqueuses contenant des proportions variées de CdCl_2 et KCl s'étendant de 0,17 à 3 mol de CdCl_2 pour 1 mol de KCl , les échantillons cristallins que nous avons obtenus comportaient très fréquemment à la fois l'hydrate $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le composé anhydre KCdCl_3 , le premier rarement seul, plus généralement en quantité prédominante. Nous n'avons jamais observé de cristaux de composé KCdCl_3 seul.

Héring (1936) a étudié le système CdCl_2 - KCl - H_2O et, à partir de ses mesures, tracé une série d'isothermes (de 264 à 373 K) dont la plupart résultent d'interpolations. Cet auteur, après avoir précisé que la détermination de la température du changement de phase entre $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3 est rendue difficile par suite de la lenteur des réactions et du très faible effet thermique, mentionne qu'il existe à 298 K une solution saturée à la fois par $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3 . L'étude effectuée par Héring (1936) suggère qu'il soit possible d'obtenir, dans un très vaste domaine de température et de composition de la solution, une croissance simultanée de cristaux de $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de KCdCl_3 , les derniers étant à l'état métastable.

Description de l'orientation

Sur des échantillons cristallins de forme allongée, apparaissant chacun comme un individu unique au microscope polarisant, la réalisation de diagrammes de Weissenberg, précession et rétigraphe montre la présence d'individus des deux composés $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3 dont les vecteurs **a**, **b**, **c** des mailles sont respectivement parallèles. Ceci est d'ailleurs confirmé par des observations au microscope

polarisant d'échantillons immergés dans des liquides d'indices. D'autre part, un cristal de $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ accompagné ou non de KCdCl_3 , placé dans un tube capillaire en présence d'huile de paraffine, évolue au cours du temps: les réflexions relatives à KCdCl_3 se renforcent alors que celles dues à l'hydrate s'affaiblissent ou peuvent même disparaître complètement après plusieurs semaines (Fig. 1). On observe parfois des réflexions correspondant à des désorientations qui ne dépassent pas quelques degrés et de très faibles traînées de poudres. Au microscope, l'échantillon n'apparaît plus transparent mais opaque.

Correspondances structurales

Les structures cristallines des composés $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3 ont fait l'objet d'une autre publication (Ledésert & Monier, 1983). Tous les deux cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe spatial $Pnma$. Les paramètres de leurs mailles ainsi que les coordonnées de leurs atomes figurent dans le Tableau 1. Dans la croissance orientée de cristaux des deux espèces, le parallélisme de leurs vecteurs respectifs **a**, **b**, **c** conduit aux très faibles discordances paramétriques de 3,6% selon **a**, et 0,25% suivant **b**, alors que la discordance de 20% selon **c** fait que $4 \times c_{\text{hydrate}}$ vaut $5 \times c_{\text{anhydre}}$. La différence des valeurs des paramètres est due à la différence de composition des mailles et permet d'attribuer un volume équivalent de $26,27 \text{ \AA}^3$ à la molécule d'eau, soit un volume proche du volume moyen, $24,3 \text{ \AA}^3$ ($\sigma = 3,5 \text{ \AA}^3$), obtenu par Leclaire & Monier (1982).

Dans les structures $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3 les octaèdres CdCl_6 sont empilés de manière à constituer des doubles chaînes de direction [010]. L'architecture de ces doubles chaînes se décrit simplement en considérant celle des deux chaînes simples identiques qui les forment: la succession d'octaèdres CdCl_6 dont chacun d'entre eux partage deux arêtes opposées avec les deux voisins entre lesquels il se trouve, établit une chaîne simple (c'est une chaîne type rutile); la chaîne double s'obtient en assemblant deux chaînes simples de telle manière que chaque octaèdre de l'une partage deux arêtes avec deux octaèdres de l'autre (Fig. 2). Les atomes Cd de chaque double chaîne sont coplanaires. Ces plans font les angles suivants avec le

plan (100): $+10,14$ et $-10,14^\circ$ dans $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $+61,88$ et $-61,88^\circ$ dans KCdCl_3 (Fig. 3). On remarque aussi que ces plans, dans les structures des deux composés orientés avec correspondance de leurs vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} , font un angle de 72° très proche de $70,53^\circ$, l'angle dièdre entre deux faces d'octaèdre régulier. Ceci est dû aux deux faits suivants: (i) dans les deux structures, les chaînes simples constitutives de chaque chaîne double ont mêmes orientations (Fig. 3); (ii) les assemblages des chaînes simples pour former les chaînes doubles se font, dans l'hydrate et le composé anhydre, par des arêtes appartenant à des faces d'octaèdre dont les angles sont à environ 72° .

Les polyèdres de coordination du potassium sont des prismes triangulaires tripyramidés respectivement $\text{KCl}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ dans $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCl_9 dans KCdCl_3 . D'une manière identique dans les deux structures ces polyèdres partagent des faces de pyramides et les bases des prismes pour former des couches parallèles au plan réticulaire (001). Ces couches ont les plans

Tableau 1. Paramètres de la maille et coordonnées des atomes pour $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3

$\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$a = 8,4854$ (4), $b = 3,9989$ (3), $c = 18,2586$ (8) Å]			
	x	y	z
Cd	0,53661 (4)	$\frac{1}{4}$	0,40489 (2)
K	0,09296 (15)	$\frac{1}{4}$	0,30770 (8)
Cl(1)	0,38470 (13)	$\frac{3}{4}$	0,28839 (6)
Cl(2)	0,72080 (13)	$\frac{1}{4}$	0,37121 (7)
Cl(3)	0,65477 (12)	$\frac{1}{4}$	0,53847 (6)
O	0,03563 (61)	$\frac{1}{4}$	0,41629 (36)
KCdCl_3 [$a = 8,792$ (2), $b = 4,009$ (3), $c = 14,597$ (3) Å]			
	x	y	z
Cd	0,82794 (4)	$\frac{3}{4}$	-0,05538 (2)
K	0,42554 (16)	$\frac{1}{4}$	-0,17773 (9)
Cl(1)	0,70677 (14)	$\frac{3}{4}$	-0,21050 (8)
Cl(2)	0,66521 (14)	$\frac{1}{4}$	0,01026 (8)
Cl(3)	0,97848 (13)	$\frac{1}{4}$	0,10245 (7)

de symétrie avec glissement a comme plans médians (Fig. 3). L'espace entre les couches des polyèdres du potassium d'une part et la présence ou l'absence de molécules d'eau aux sommets de ceux-ci d'autre

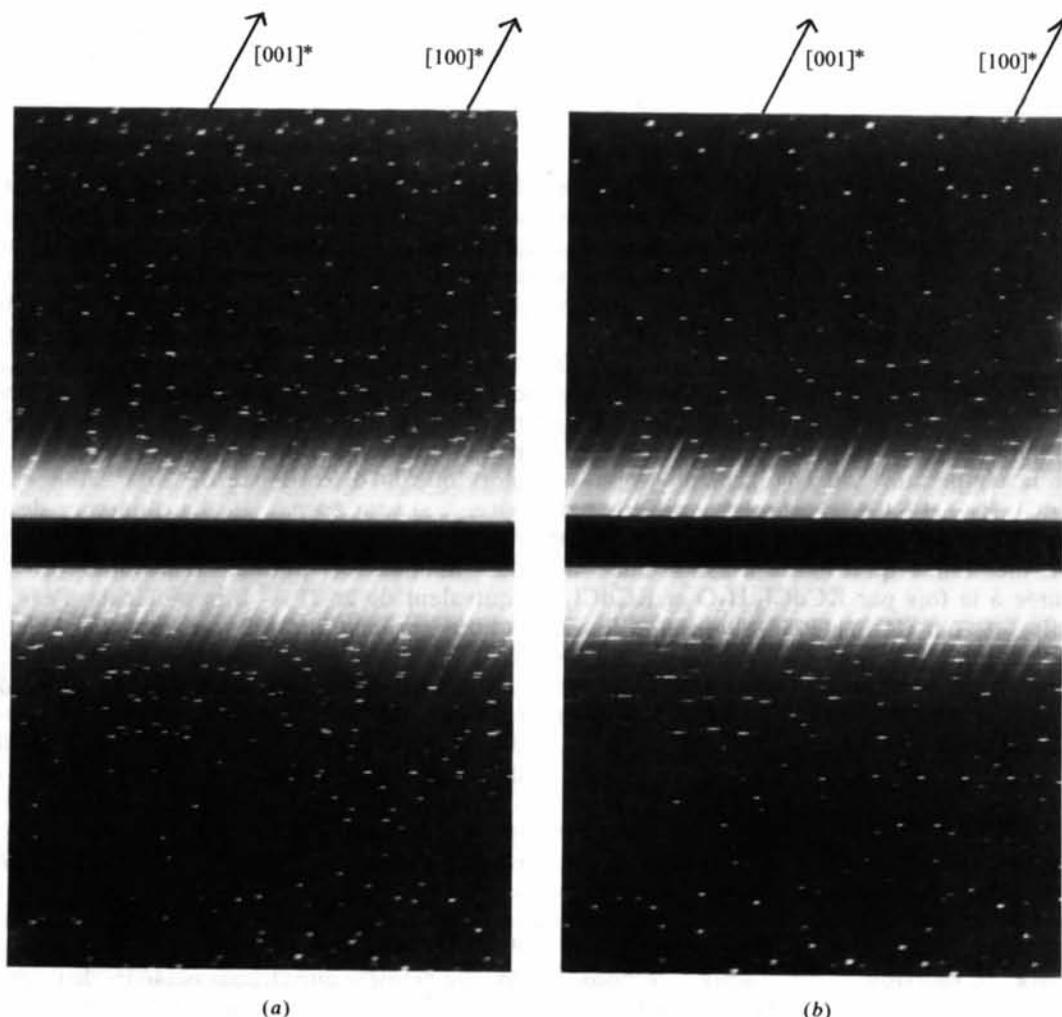


Fig. 1. Diagrammes de Weissenberg. Strates $h0l$ (a) d'un cristal $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ accompagné de KCdCl_3 et (b) de KCdCl_3 seul obtenu après déshydratation d'un cristal $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tableau 2. Comparaison des positions atomiques de $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3 dans des couches (001) ayant un miroir a comme plan médian

Pour chaque atome et dans chacune des structures, l'origine est prise sur l'atome de potassium K. La première ligne donne les coordonnées fractionnaires, la deuxième ligne les coordonnées en Å.

$\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$				KCdCl_3			
	x	y	z		x	y	z
K	0	0	0	K	0	0	0
	0	0	0		0	0	0
Cl(2)	0,62784	0	0,06351	Cl(3 ^{vi})	0,59598	0	0,07528
	5,327	0	1,160		5,240	0	1,099
Cl(3 ⁱ)	0,56181	0,5	0,23077	Cl(3)	0,55294	0,5	0,28018
	4,767	1,999	4,214		4,861	2,004	4,090
Cd ⁱ	0,44365	0,5	0,09719	Cd	0,40240	0,5	0,12235
	3,765	1,999	1,775		3,538	2,004	1,786
Cl(3 ⁱⁱ)	0,25227	0	0,15383	Cl(2)	0,23967	0	0,18799
	2,141	0	2,809		2,107	0	2,744
Cl(1 ⁱ)	0,29174	0,5	-0,01931	Cl(1)	0,28123	0,5	-0,03277
	2,476	1,999	-0,353		2,473	2,004	-0,478
K ⁱⁱⁱ	0,50000	0	-0,11540	K ^{xii}	0,50000	0	-0,14454
	4,243	0	-2,107		4,396	0	-2,110
O ^{iv}	0,44267	0,5	-0,22399	Cl(2 ^{xiii})	0,40925	0,5	-0,31201
	3,756	1,999	-4,090		3,598	2,004	-4,554
Cl(2 ^v)	0,12784	0	-0,17891	Cl(3 ^{xiii})	0,09598	0	-0,21982
	1,085	0	-3,267		0,844	0	-3,209
Cl(3 ^{vi})	0,06181	0,5	-0,34617	Cl(3 ^{xiv})	0,05294	0,5	-0,42472
	0,524	1,999	-6,321		0,465	2,004	-6,200
Cd ^{vi}	-0,05635	0,5	-0,21259	Cd ^{xiv}	-0,09760	0,5	-0,26689
	-0,478	1,999	-3,882		-0,858	2,004	-3,896
Cl(3 ^{vii})	-0,24773	0	-0,26923	Cl(2 ^{xv})	-0,26033	0	-0,33253
	-2,102	0	-4,916		-2,289	0	-4,854
Cl(1 ^{vi})	-0,20826	0,5	-0,09609	Cl(1 ^{xv})	-0,21877	0,5	-0,11177
	-1,767	1,999	-1,754		-1,923	2,004	-1,632
O ⁱ	-0,05733	0,5	0,10859	Cl(2 ^{xv})	-0,09075	0,5	0,16747
	-0,486	1,999	1,983		-0,798	2,004	2,445
Cl(2 ^{viii})	-0,37216	0	0,06351	Cl(3 ^{xv})	-0,40402	0	0,07528
	-3,158	0	1,160		-3,552	0	1,099
Cl(3 ^{ix})	-0,43819	0,5	0,23077	Cl(3 ^{xviii})	-0,44706	0,5	0,28018
	-3,718	1,999	4,214		-3,931	2,004	4,090
Cd ^{ix}	-0,55635	0,5	0,09719	Cd ^{viii}	-0,59760	0,5	0,12235
	-4,721	1,999	1,775		-5,254	2,004	1,786
Cl(3 ^x)	-0,74773	0	0,15383	Cl(2 ^{viii})	-0,76033	0	0,18799
	-6,345	0	2,809		-6,685	0	2,744
Cl(1 ^{ix})	-0,70826	0,5	-0,01931	Cl(1 ^{viii})	-0,71877	0,5	-0,03277
	-6,010	1,999	-0,353		-6,319	2,004	-0,478
K ^v	-0,50000	0	-0,11540	K ^{xiv}	-0,50000	0	-0,14454
	-4,243	0	-2,107		-4,396	0	-2,110
O ^{vi}	-0,55733	0,5	-0,22399	Cl(2 ^{vii})	-0,59075	0,5	-0,31201
	-4,729	1,999	-4,090		-5,194	2,004	-4,554

Code de symétrie

- (i) $x, 1+y, z$
- (ii) $1-x, 1-y, 1-z$
- (iii) $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$
- (iv) $\frac{1}{2}+x, 1+y, \frac{1}{2}-z$
- (v) $-\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$
- (vi) $-\frac{1}{2}+x, 1+y, \frac{1}{2}-z$
- (vii) $\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$
- (viii) $-1+x, y, z$
- (ix) $-1+x, 1+y, z$
- (x) $-x, 1-y, 1-z$
- (xi) $2-x, 1-y, -z$
- (xii) $\frac{1}{2}+x, y, -\frac{1}{2}-z$
- (xiii) $\frac{3}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$
- (xiv) $-\frac{1}{2}+x, y, -\frac{1}{2}-z$
- (xv) $1-x, 1-y, -z$

part différencie les structures du trichlorure de potassium et de cadmium anhydre et monohydraté. Dans l'hydrate, les couches ne sont reliées que par des doubles chaînes d'octaèdres CdCl_6 dont le plan des atomes Cd est proche de (100), c'est-à-dire pres-

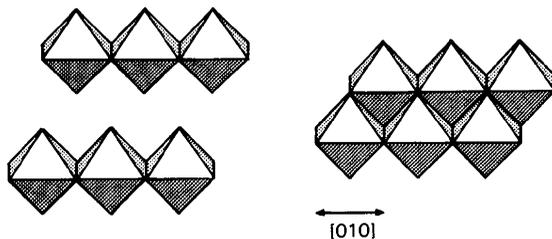


Fig. 2. Chaîne double d'octaèdres CdCl_6 formée par assemblage de deux chaînes simples.

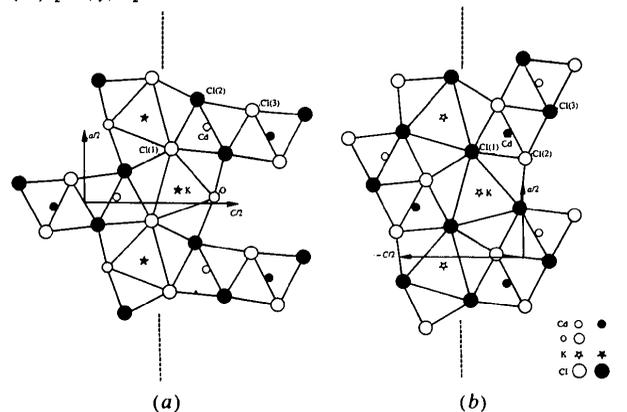


Fig. 3. Projections de (a) $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et (b) KCdCl_3 parallèlement à [010]. Les symboles des atomes aux cotes $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$ sont respectivement blancs et noirs.

que normal au plan des couches. Cet assemblage engendre des canaux parallèles à $[010]$ qui sont limités par des faces d'octaèdres CdCl_6 et des faces de polyèdres $\text{KCl}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ dont deux sommets sont occupés par des molécules d'eau. Dans le composé anhydre, les couches de polyèdres KCl_6 sont reliées entre elles à la fois par des arêtes communes à des polyèdres KCl_6 et par des chaînes doubles d'octaèdres CdCl_6 dont la plus grande dimension de section est appliquée contre les couches. Ainsi, on trouve que dans la structure du composé anhydre, par comparaison avec celle de l'hydrate, il y a dans chaque couche et par période $[010]$, un sommet de plus d'octaèdre de double chaîne CdCl_6 partagé par chaque polyèdre de coordination du potassium. Cet arrangement permet au cadmium et au potassium d'avoir les mêmes indices de coordination dans les deux structures où le rapport du nombre de cations au nombre d'anions est inchangé. En outre les canaux $[010]$ limités par

Cl et H_2O que l'on observe dans l'hydrate n'existent pas dans KCdCl_3 .

Les deux structures $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et KCdCl_3 présentent donc des ensembles d'atomes disposés de manière identique. Ce sont ceux qui dans le composé hydraté correspondent à chaque couche (001) des polyèdres de coordination du potassium et aux chaînes simples d'octaèdres CdCl_6 en contact avec les deux faces de la couche. La Fig. 3 et le Tableau 2 illustrent et précisent les correspondances structurales remarquables qui existent entre les deux composés et expliquent la croissance orientée de l'un par rapport à l'autre.

Références

- HÉRING, H. (1936). *Ann. Chim. (Paris)*, **5**, 483–586.
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 724–727.
 LEDÉSER, M. & MONIER, J. C. (1983). *Z. Kristallogr.* *Accepted.*

Acta Cryst. (1984). **B40**, 76–82

Real Structure of Undoped Y_2O_3 Single Crystals

BY FRANTIŠEK HANIC

*Institute of Inorganic Chemistry, Chemical Research Centre, Slovak Academy of Sciences,
84236 Bratislava, Czechoslovakia*

MÁRIA HARTMANOVÁ

*Institute of Physics, Electro-Physical Research Centre, Slovak Academy of Sciences,
84228 Bratislava, Czechoslovakia*

AND GALINA G. KNAB, AIDA A. URUSOVSKAYA AND KHACHIK S. BAGDASAROV

Institute of Crystallography, Academy of Sciences of the USSR, 117333 Moscow, USSR

(Received 24 January 1983; accepted 21 October 1983)

Abstract

Undoped Y_2O_3 single crystals (bixbyite-type structure) were grown in metallic tubes by a vertically oriented crystallization technique. The samples obtained are characterized by the lattice parameter of 10.600 (3) Å and dislocation density of the order 10^5 cm^{-2} . A detailed crystal-chemical analysis of the bixbyite structure $[\text{Y}^{\text{VI}}\text{A}_2][\text{Y}^{\text{IV}}\text{O}_3]$ allows determination of the coordinates of the A^{3+} and O^{2-} ions in bixbyite-type compounds and in their solid solutions. Some applications of the crystal-chemical analysis are described.

0108-7681/84/020076-07\$01.50

Introduction

The Y_2O_3 structure belongs to the bixbyite type $[\text{Y}^{\text{VI}}\text{A}_2][\text{Y}^{\text{IV}}\text{O}_3]$, which is body-centred cubic, space group $Ia\bar{3}$, $Z = 16$ (Pauling & Shappel, 1930). The lattice parameter determined by neutron diffraction is 10.604 (2) Å at 300 K (O'Connor & Valentine, 1969). The Y^{3+} ions occupy the $8(b)$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) and $24(d)$ ($x, 0, \frac{1}{4}$) Wyckoff positions, and O^{2-} the $48(e)$ general positions. This structure can be related to the fluorite structure (CaF_2). An eightfold coordination of A^{2+} cations in the form of a cube in fluorite is reduced to a lower sixfold coordination of A^{3+} cations in the

© 1984 International Union of Crystallography