

role in stabilizing this structure, showing a maximum contraction of 4% with respect to the sum of the metallic radii for coordination number (CN) 12 (Teatum, Gschneidner & Waber, 1960), whereas the distances Th–Th and Ni–Ni are always larger than the corresponding metallic diameter. The coordination is very similar to that of the isotypic SrAg phase. The Th atoms are surrounded by seven Ni and eight Th; the Ni atoms are at the centre of a Th trigonal prism with its lateral faces capped by a Th and two Ni atoms. This coordination is typical for all the compounds crystallizing in the stacking variants of the CrB–FeB types, as found for the dimorphic TbNi (Lemaire & Paccard, 1970), for several ternary rare-earth–transition-metal alloys (Klepp & Parthé, 1980, 1981, 1982) and for

some alkaline-earth equiatomic compounds with Cu and Ag (Merlo & Fornasini, 1981). ThNi is the first representative phase formed by an actinide element.

As remarked by Klepp & Parthé (1980), a useful way to classify these stacking variants is the Jagodzinski notation, connected with the interpretation of structures based on trigonal prisms in terms of the periodic microtwinning concept. In this respect, Klepp & Parthé (1982) point out that in alloys  $R_{1-x}R'_xNi$  and  $RT_{1-x}T'_x$  ( $R$  = rare-earth elements;  $T$  = transition elements), the Jagodzinski formula contains either no  $h$  symbol or pairs of  $h$  symbols only. This rule is not followed by the stacking variants found with the alkaline earths, namely  $\alpha$ - and  $\beta$ -CaCu and SrAg, with stacking code  $(hch_2c)_2$ ,  $hc_2hc$  and  $(hc)_2$ , respectively, so that the hitherto identified phases seem to belong to two different families of structures. In order to study the limit for existence of these two families, the ternary Th–rare-earth–Ni alloys could provide an interesting combination, since ThNi is in an intermediate position: as in the rare-earth alloys mentioned above the more electronegative partner is again a transition metal, whilst its structure is the same as that of an alkaline-earth phase.

Table 1. Atomic parameters for ThNi with e.s.d.'s in parentheses

The thermal factors are defined as  $T = \exp[-8\pi^2 10^{-2} U_{eq}(\sin\theta/\lambda)^2]$  with  $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}(\text{Å}^2)$
Th(1)	0.2847 (2)	0.25	0.5366 (4)	1.4 (1)
Th(2)	0.0344 (2)	0.25	0.7479 (7)	1.2 (1)
Ni(1)	0.3543 (6)	0.25	0.031 (2)	2.2 (5)
Ni(2)	0.1050 (5)	0.25	0.256 (2)	1.7 (4)

Table 2. Interatomic distances (Å) in ThNi

E.s.d.'s are $\leq 0.01$ Å.			
Th(1)–2Ni(1)	2.91	Th(2)–2Ni(2)	2.91
–2Ni(2)	2.93	–2Ni(1)	2.93
–Ni(1)	2.99	–Ni(2)	2.98
–Ni(2)	3.00	–Ni(1)	3.00
–Ni(1)	3.05	–Ni(2)	3.06
–4Th(1)	3.70	–2Th(2)	3.68
–2Th(2)	3.72	–2Th(2)	3.72
–Th(2)	3.74	–2Th(1)	3.72
–Th(2)	3.74	–Th(1)	3.74
		–Th(1)	3.74
Ni(1)–2Ni(2)	2.72		
–2Th(1)	2.91	Ni(2)–2Ni(1)	2.72
–2Th(2)	2.93	–2Th(2)	2.91
–Th(1)	2.99	–2Th(1)	2.93
–Th(2)	3.00	–Th(2)	2.98
–Th(1)	3.05	–Th(1)	3.00
		–Th(2)	3.06

#### References

- FLORIO, J. V., BAENZIGER, N. C. & RUNDLE, R. E. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 367–372.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KLEPP, K. & PARTHÉ, E. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 774–782.
- KLEPP, K. & PARTHÉ, E. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 495–499.
- KLEPP, K. & PARTHÉ, E. (1982). *J. Less-Common Met.* **85**, 181–194.
- LEMAIRE, R. & PACCARD, D. (1970). *J. Less-Common Met.* **21**, 403–413.
- MERLO, F. & FORNASINI, M. L. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 500–503.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- TEATUM, E., GSCHNEIDNER, K. & WABER, J. (1960). Report LA-2345. US Department of Commerce, Washington, DC.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 947–952

## Structure de l'Octachlorure de Tricadmium et de Calcium 8,5-Hydraté, $2[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Cd}_6\text{Cl}_{16}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR H. LELIGNY ET J. C. MONIER

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

(Reçu le 2 novembre 1982, accepté le 25 avril 1983)

**Abstract.**  $\text{Cd}_3\text{CaCl}_8 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 814.02$ ,  $P\bar{1}$ ,  $a = 2075.67 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_m$  (flotation) =  $2.59 \pm 1$ ,  $D_x = 12.257$  (2),  $b = 12.212$  (2),  $c = 14.790$  (1) Å,  $\alpha = 2.606 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\text{Mo } K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$ ,  $\mu = 83.28$  (1),  $\beta = 73.75$  (1),  $\gamma = 78.12$  (1)°,  $V = 4.29 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F(000) = 1540$ . The structure

was refined by least-squares calculations to a final  $R = 0.022$  for 4300 measured independent reflections with  $I > 4\sigma(I)$ . Crystals were obtained from an evaporated aqueous solution of calcium chloride and cadmium chloride. Cd atoms are octahedrally coordinated to either CdCl<sub>6</sub> or CdCl<sub>5</sub>O<sub>w</sub>; Ca atoms are surrounded by seven O atoms of water molecules located on triangular prisms with monocapped tops; one water molecule is not coordinated to cations. The structure is described as infinite octahedra of double CdCl<sub>6</sub> chains packed along [1 $\bar{1}$ 0], connected by cross-bars of two CdOCl<sub>5</sub> octahedra making up two-dimensional layers (111) linked by Ca coordination polyhedra *via* OH...Cl hydrogen bonds. The question of  $P1$  or  $P\bar{1}$  symmetry is discussed.

**Introduction.** La cristallisation des solutions aqueuses des chlorures de cadmium et de calcium nous a permis d'identifier plusieurs phases. Nous nous sommes proposés d'établir les structures cristallines de celles-ci afin, notamment, d'étudier les polyèdres de coordination des cations et leurs enchaînements très diversifiés. Nous avons résolu d'abord la structure de CdCa<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O ( $\varphi_1$ ) (Leligny & Monier, 1978); cette phase correspond au seul composé défini mentionné par Bassett & Strain (1952) dans leur exploration du système CdCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 298 K, puis la structure de Cd<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>.18H<sub>2</sub>O ( $\varphi_2$ ) (Leligny & Monier, 1982). Le présent travail concerne la structure de Cd<sub>3</sub>CaCl<sub>8</sub>.8,5H<sub>2</sub>O ( $\varphi_3$ ).

Cette phase  $\varphi_3$  ne s'obtient que dans une zone étroite du diagramme en évaporant à température ordinaire une solution aqueuse des chlorures de calcium et de cadmium introduits avec un rapport molaire sensiblement égal à 0,60. Les premiers cristaux qui apparaissent sont d'une phase qui fera l'objet d'une publication ultérieure, ensuite croissent les cristaux de la phase  $\varphi_3$ , puis ceux de la phase  $\varphi_2$ . Les cristaux  $\varphi_3$  tricliniques sont légèrement allongés selon [1 $\bar{1}$ 0], les mesures goniométriques ont permis de caractériser les pinacoïdes {111}, {001}, {112}, {110}, {011}, {021}, {010}, {100}, {201}, {101} et {7,5,12}. L'étude du faciès des cristaux ainsi que l'examen des diagrammes de rayons X mettent en évidence la formation fréquente d'une macule par pénétration et par pseudo-symétrie dont l'élément est un axe binaire [110] (Leligny & Monier, 1983). Ces notations correspondent au repère indiqué dans l'*Abstract*.

Les dosages de Ca et Cd par absorption atomique, de Cl avec AgNO<sub>3</sub> et de H<sub>2</sub>O par thermogravimétrie montrent, dans la limite des erreurs, que la phase  $\varphi_3$  est un composé défini de formule 3 CdCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, 8 ( $\pm$  0,5) H<sub>2</sub>O. Ce résultat est confirmé et précisé lors de l'affinement de la structure.

**Partie expérimentale.** Diffractomètre CAD-4 Nonius, radiation Mo K $\alpha$  isolée par un monochromateur à lame de graphite. Le cristal utilisé, de dimensions 0,16 × 0,20 × 0,29 mm, a été introduit dans un tube

capillaire en verre de Lindemann rempli au préalable d'huile de paraffine. Nous avons vérifié qu'il s'agissait d'un cristal unique en comparant les clichés de rayons X préalablement réalisés avec ceux donnés par un échantillon maclé. Les paramètres réticulaires ont été affinés à l'aide de 24 réflexions;  $\theta \leq 25^\circ$ , limités que nous étions par la capacité de stockage des informations (demi espace:  $h00$ :  $1 \leq h < 14$ ;  $hk0$ :  $-14 < h < 14$ ,  $1 \leq k < 14$ ;  $hkl$ :  $-14 < h < 14$ ,  $1 \leq k < 14$ ,  $0 \leq l \leq 17$ ). 4968 mesures réalisées, 618 d'entre elles, trop faibles, considérées comme nulles et 47 [ $I < 4\sigma(I)$ ] rejetées; 4300 réflexions indépendantes corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et utilisées pour déterminer la structure. Trois réflexions de référence: pas de variation significative. Nous avons effectué les corrections d'absorption en tenant compte du faciès du cristal, à l'aide du programme *AGNOSTC* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965) (valeurs extrêmes du facteur d'absorption: 0,49 et 0,66).

Les réflexions  $hkl$  se répartissent dans leur ensemble en deux classes distinctes:  $h + k = 2n$  de fortes intensités,  $h + k = 2n + 1$  de plus faibles intensités. L'examen de la fonction de Patterson tridimensionnelle, réalisée avec toutes les réflexions, montre l'existence d'un pic  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$  d'intensité comparable à celle du pic origine. Ce fait traduit que les positions atomiques sont peu écartées de positions qui conduiraient à la symétrie plus élevée  $C1$ . En considérant dans une première approximation les seules réflexions  $h + k = 2n$ , nous avons déterminé, par déconvolution de la fonction de Patterson et séries de Fourier différence successives, les positions moyennes des atomes Cd, Ca, Cl et procédé à leur affinement avec facteurs de température isotropes.

Nous avons alors considéré que les intensités des réflexions  $h + k = 2n$  devaient rendre compte, dans une certaine mesure, des écarts au type de réseau  $C$ . En effet, pour une paire d'atomes reliés par un vecteur qui s'écarte notablement de  $t_{RC}$ , on doit mettre en évidence sur une carte de densité électronique la paire initiale ainsi que son image. Ceci nous a conduit à réaliser avec les réflexions intenses, des synthèses de Fourier ponctualisées, de manière à observer ces dédoublements. Trois paires d'atomes Cl(13), Cl(14); Cl(1), Cl(3); O(1), O(9), ainsi que leurs images, sont résolues et introduites dans un calcul d'affinement, avec des taux d'occupation de  $\frac{1}{2}$ . De nouvelles synthèses de Fourier ponctualisées font apparaître tous les atomes d'oxygène et leurs images qui sont introduits, avec un taux d'occupation de  $\frac{1}{2}$ , dans un calcul d'affinement où l'agitation thermique des atomes Cd, Ca et Cl est considérée anisotrope.

L'analyse des ellipsoïdes de vibration révèle pour certains atomes de chlore, des déplacements quadratiques moyens anormalement élevés, alors que les paires d'atomes  $AB$  correspondantes ne révèlent pas leurs images  $A'B'$  sur les cartes de synthèses de Fourier ponctualisées. Après avoir évalué la direction et le module des dédoublements relatifs à ces atomes, nous

avons réalisé un dernier affinement avec les seules réflexions  $h+k=2n$  en considérant anisotrope l'agitation thermique des atomes Cd, Ca et Cl. Malgré sa lenteur, la convergence est assurée.

Pour reconstituer la structure réelle du cristal, de symétrie  $P\bar{1}$ , il est nécessaire d'isoler dans les paires d'atomes de chlore et d'oxygène celles qui conviennent. Nous avons alors déterminé les environnements les plus probables des deux Ca et précisé l'enchaînement des polyèdres des Cd, grâce à l'étude des distances interatomiques et à l'examen de la balance électrostatique des cations par la considération des forces de valence au sens de Brown & Shannon (1973). Pour cela, nous avons utilisé des valeurs  $N$  et  $R$  que nous avons affinées (cf. Tableau 2 et Fig. 1). Suivant que l'on choisit l'un ou l'autre des ensembles de centres de symétrie de  $C\bar{1}$ , on obtient deux arrangements structuraux différents pour  $3\text{CdCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ . Dans l'un d'eux, on observe des distances interatomiques incompatibles avec celles données dans la littérature, ce qui fournit sans ambiguïté la structure réelle du cristal. Elle se trouve confirmée lors d'un affinement isotrope réalisé avec toutes les réflexions, puisque malgré sa lenteur (18 cycles sont nécessaires), la convergence est assurée.

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux tabulés par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale des atomes Cd, Ca et Cl (Cromer, 1965). Le schéma de pondération introduit a été déterminé à partir du programme *NANOVA* de Hamilton (non publié):  $W = (-0,0267F + 3,30)^{-2}$  pour  $F < 60$ ;  $W = 0,326$  pour  $60 \leq F < 100$ ;  $W = (0,0155F + 0,152)^{-2}$  pour  $100 \leq F < 145$ ;  $W = (0,0075F + 1,075)^{-2}$  pour  $145 \leq F < 290$ ;  $W = (0,000214F^2 - 0,1317F + 24,35)^{-2}$  pour  $F \geq 290$ . Au cours d'un dernier affinement réalisé dans le groupe  $P\bar{1}$ , avec des facteurs de température anisotropes pour tous les atomes (13 cycles), les indices  $R$ ,  $R_w$  et  $S$  sont 0,022, 0,026 et 1,385 pour les 4300 réflexions utilisées; les plus grands  $\Delta x_i/\sigma_i$  obtenus au dernier cycle ont pour valeurs  $1,5 \times 10^{-3}$  pour les atomes lourds et  $4 \times 10^{-2}$  pour les oxygènes. Les résidus observés sur une carte de série de Fourier différence sont inférieurs à  $0,7 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . A ce niveau, il n'a pas été possible de déterminer les positions des hydrogènes.

**Discussion.** Les coordonnées finales des atomes et leurs  $B_{\text{iso}}$  équivalents sont donnés Tableau 1.\*

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des déplacements quadratiques moyens  $\langle u^2 \rangle$  selon les axes des ellipsoïdes d'agitation thermique des oxygènes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38541: 27pp.). 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 ( $\times 10^5$ ),  $B$  équivalents ( $\text{Å}^2$ ) et écarts types

	$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j (\beta^{ij} a_i \cdot a_j)$			$B_{\text{eq}}$
	x	y	z	
Cd(1)	34144 (3)	48514 (3)	8572 (3)	2,18 (1)
Cd(2)	8955 (3)	-26722 (3)	7463 (3)	2,19 (1)
Cd(3)	-16067 (3)	-1907 (3)	7284 (2)	2,12 (1)
Cd(4)	-40994 (3)	23760 (3)	8510 (3)	2,23 (1)
Cd(5)	-16640 (3)	-19777 (3)	36911 (3)	2,22 (1)
Cd(6)	32804 (3)	29655 (3)	37839 (3)	2,90 (1)
Ca(1)	36703 (10)	-17309 (10)	30373 (8)	2,76 (3)
Ca(2)	-12752 (10)	31745 (9)	31092 (8)	2,65 (3)
Cl(1)	38474 (11)	27288 (11)	6217 (9)	2,54 (4)
Cl(2)	14358 (11)	-47911 (11)	4550 (9)	2,37 (4)
Cl(13)	-10378 (11)	-22476 (11)	2547 (9)	2,60 (4)
Cl(14)	-36194 (11)	3030 (11)	3886 (9)	2,44 (4)
Cl(5)	56043 (11)	46292 (11)	9765 (8)	2,23 (3)
Cl(6)	30817 (11)	-29267 (10)	9702 (8)	2,11 (3)
Cl(7)	5373 (11)	-4726 (10)	10083 (8)	2,06 (3)
Cl(8)	-19389 (10)	20560 (10)	10133 (8)	2,06 (3)
Cl(9)	52720 (12)	21323 (13)	26527 (9)	3,20 (4)
Cl(10)	27262 (13)	46947 (11)	26599 (9)	2,99 (4)
Cl(11)	474 (12)	-31081 (12)	24891 (9)	3,01 (4)
Cl(12)	-24710 (12)	-5702 (12)	24731 (9)	3,05 (4)
Cl(13)	-3948 (13)	-6331 (12)	39266 (11)	3,47 (4)
Cl(14)	42740 (13)	41367 (13)	45240 (11)	3,56 (4)
Cl(15)	34920 (12)	11875 (11)	49585 (9)	2,97 (4)
Cl(16)	12203 (12)	34815 (12)	49623 (9)	2,86 (4)
O(1)	24850 (37)	19690 (36)	28740 (30)	4,07 (14)
O(2)	27320 (56)	-4120 (46)	20110 (37)	7,04 (21)
O(3)	51460 (46)	-17680 (43)	15560 (32)	5,59 (17)
O(4)	45920 (40)	-36760 (37)	28940 (34)	4,90 (15)
O(5)	48060 (50)	-4660 (56)	31930 (45)	8,07 (24)
O(6)	39970 (77)	-22880 (68)	45680 (48)	11,27 (32)
O(7)	22390 (41)	-4150 (47)	40750 (37)	5,90 (17)
O(8)	20140 (37)	-26580 (41)	34530 (32)	4,80 (15)
O(9)	-28110 (48)	-31630 (48)	34500 (32)	5,91 (19)
O(10)	-31490 (39)	40860 (42)	29210 (35)	5,24 (16)
O(11)	-8910 (45)	42470 (47)	16320 (32)	5,60 (17)
O(12)	2500 (50)	18750 (52)	21290 (39)	7,09 (21)
O(13)	-20 (58)	43160 (48)	32380 (42)	7,40 (24)
O(14)	-2450 (54)	20020 (42)	41540 (37)	6,30 (21)
O(15)	-21890 (67)	39150 (72)	46220 (47)	11,00 (32)
O(16)	-23390 (42)	16410 (36)	35170 (32)	4,69 (15)
O(17)	-28660 (48)	-36750 (46)	16770 (38)	6,21 (19)

#### Description de la structure

Les atomes Cd sont octaédriquement coordonnés: les Cd(1), Cd(2), Cd(3) et Cd(4) à six atomes Cl, les Cd(5) et Cd(6) à cinq atomes Cl et un atome O d'une molécule d'eau. Les distances sont indiquées dans le Tableau 2. Dans les quatre premiers octaèdres, la distance moyenne  $\text{Cd}-\text{Cl}$  est comprise entre 2,63 et 2,64 Å, dans les deux derniers elle est de 2,62 Å; ces valeurs correspondent à celles que l'on trouve dans presque tous les octaèdres de coordination des structures publiées. Dans les octaèdres  $\text{CdOCl}_5$  on observe deux types de distances  $\text{Cd}-\text{O}$  très différentes 2,33 et 2,42 Å; la première correspond aux valeurs obtenues dans les hydrates de  $\text{CdCl}_2$ , la seconde est jusqu'alors unique dans ces composés.

Les deux atomes de Ca possèdent chacun sept plus proches voisins oxygènes des molécules d'eau situés aux sommets d'un polyèdre qu'on peut décrire comme un prisme triangulaire et un demi-octaèdre accolés. On observe une similitude remarquable de ces polyèdres de coordination de Ca (Fig. 1).

L'édifice cristallin est constitué par un assemblage d'octaèdres  $\text{CdCl}_6$  et  $\text{CdOCl}_5$  disposés en couches parallèles au plan (111) (Fig. 2). Entre les couches sont placés les polyèdres  $\text{Ca}(\text{OH}_2)_7$  de coordination du calcium et la molécule d'eau O(17) non liée à un cation

Tableau 2. Distances Cd—Cl et Cd—O (Å) dans les polyèdres de coordination de l'atome Cd et balance électrostatique des cations

Cd(1)	Cl(10) 2,558 (1,5)	Cl(1) 2,581 (1,5)	Cl(2 <sup>h</sup> ) 2,595 (1,5)	Cl(6 <sup>h</sup> ) 2,677 (1,3)	Cl(5) 2,695 (1,5)	Cl(5*) 2,700 (1,2)	S(u.v.e.) 2,03
Cd(2)	Cl(11) 2,533 (1,5)	Cl(2) 2,591 (1,5)	Cl(3) 2,604 (1,5)	Cl(8 <sup>h</sup> ) 2,655 (1,1)	Cl(7) 2,687 (1,3)	Cl(6) 2,742 (1,5)	2,03
Cd(3)	Cl(12) 2,527 (1,5)	Cl(3) 2,589 (1,5)	Cl(4) 2,591 (1,5)	Cl(7 <sup>h</sup> ) 2,653 (1,2)	Cl(7) 2,720 (1,5)	Cl(8) 2,754 (1,3)	2,02
Cd(4 <sup>x</sup> )	Cl(9) 2,558 (1,5)	Cl(1) 2,575 (1,5)	Cl(4 <sup>h</sup> ) 2,606 (1,5)	Cl(8 <sup>h</sup> ) 2,670 (1,4)	Cl(6 <sup>h</sup> ) 2,703 (1,2)	Cl(5) 2,722 (1,4)	2,01
Cd(5)	Cl(13) 2,593 (2)	Cl(12) 2,598 (1,5)	Cl(11) 2,600 (1,3)	Cl(16 <sup>h</sup> ) 2,641 (1,4)	Cl(15 <sup>h</sup> ) 2,645 (1,3)	O(9) 2,332 (7)	2,03
Cd(6)	Cl(14) 2,561 (2)	Cl(9) 2,624 (1,3)	Cl(10) 2,627 (1,4)	Cl(15) 2,634 (1,3)	Cl(16) 2,636 (1,3)	O(1) 2,418 (5)	1,98

Les contributions d'un Cl ou d'un O à la balance électrostatique du Cd sont données par les expressions suivantes:  $s_{Cd-Cl} = (1,95_2/R)^{3,62_3}$  et  $s_{Cd-O} = (1,78_1/R)^{4,42_2}$ , où  $R$  est la distance Cd—Cl ou Cd—O.  $S$  désigne la somme  $\sum s_i$  des forces de valence pour le cation considéré.

Code de notations: (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (ii)  $1-x, \bar{y}, \bar{z}$ ; (iii)  $1-x, \bar{y}, 1-z$ ; (iv)  $\bar{x}, \bar{y}, 1-z$ ; (v)  $\bar{x}, 1-y, 1-z$ ; (vi)  $-(1+x), \bar{y}, 1-z$ ; (vii)  $x, \bar{y}, 1-z$ ; (viii)  $x-1, \bar{y}, z$ ; (ix)  $x, 1+y, z$ ; (x)  $1-x, 1-y, z$ ; (xi)  $1+x, y, z$ ; (xii)  $x-1, y-1, z$ .

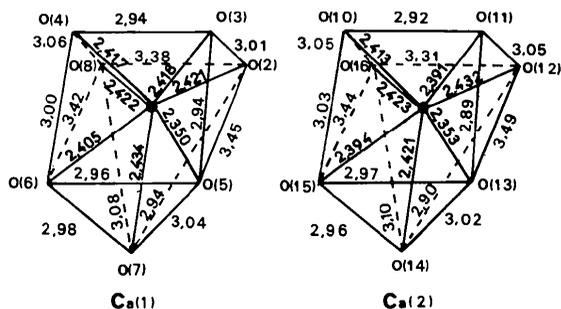


Fig. 1. Polyèdres Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> de coordination des deux atomes Ca indépendants. Les écarts types sur les distances Ca—O et O—O s'échelonnent respectivement entre 0,004–0,008 Å et 0,007–0,013 Å. Les sommes  $\sum s_i$  des forces de valence de Ca(1) et Ca(2) calculées à partir de:  $s_{Ca-O} = (1,901/R)^{5,31_1}$ , ont respectivement pour valeurs: 1,98 et 2,01 u.v.e

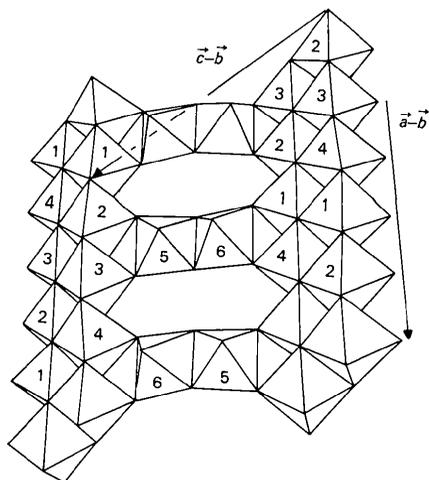


Fig. 2. Arrangement des polyèdres de coordination des atomes Cd (CdCl<sub>6</sub> et CdOCl<sub>2</sub>) en couches (111).

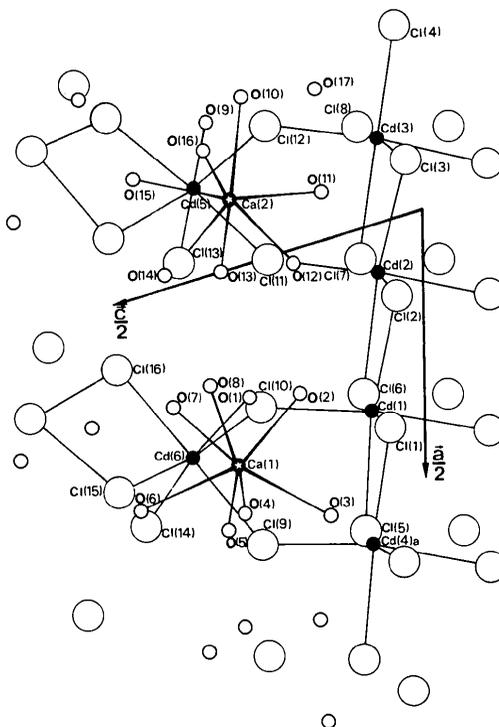


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à [010] montrant les positions relatives des polyèdres de coordination des atomes Cd et Ca.

(Fig. 3). Les octaèdres CdCl<sub>6</sub> forment des doubles chaînes infinies de direction [110] reliées par des groupes de deux octaèdres CdOCl<sub>2</sub> indépendants. La considération des plus proches voisins O et Cl de chaque oxygène des molécules d'eau (Tableau 3) permet d'attendre un réseau de liaisons hydrogène qui s'établit entre les couches d'octaèdres successives assurant ainsi la cohésion de l'édifice cristallin. On remarque toutefois que la plupart des liaisons hydrogène susceptibles d'exister doivent être faibles. En effet, (i) on ne trouve

Tableau 3. Environnements des oxygènes des molécules d'eau

	Distances au cation (Å)	Distances aux atomes Cl (Å)		Distances aux atomes O (Å)
O(1)	2,418 Cd(6)	3,40 Cl(1)		
O(2)	2,421 Ca(1)	3,40 Cl(4 <sup>l</sup> )	3,43 Cl(7)	
O(3)	2,418 Ca(1)	3,28 Cl(4 <sup>sl</sup> )	3,37 Cl(1 <sup>ll</sup> )	3,03 O(17 <sup>sl</sup> )
O(4)	2,417 Ca(1)	3,39 Cl(14 <sup>vll</sup> )	3,43 Cl(10 <sup>vll</sup> )	3,13 O(17 <sup>sl</sup> )
O(5)	2,350 Ca(1)	3,19 Cl(12 <sup>sl</sup> )	3,31 Cl(9)	
O(6)	2,405 Ca(1)	3,21 Cl(14 <sup>ll</sup> )		3,07 O(16 <sup>lv</sup> )
O(7)	2,434 Ca(1)	3,29 Cl(15)	3,36 Cl(13)	
O(8)	2,422 Ca(1)	3,29 Cl(11)	3,40 Cl(13)	3,38 Cl(13 <sup>lv</sup> )
O(9)	2,332 Cd(5)	3,26 Cl(14 <sup>lv</sup> )		3,43 Cl(10 <sup>vll</sup> )
O(10)	2,413 Ca(2)	3,37 Cl(14 <sup>vll</sup> )	3,48 Cl(9 <sup>vll</sup> )	3,11 O(15 <sup>lv</sup> )
O(11)	2,391 Ca(2)	3,27 Cl(2 <sup>lv</sup> )	3,30 Cl(2)	2,79 O(17)
O(12)	2,432 Ca(2)	3,39 Cl(3)	3,39 Cl(7)	3,14 O(17 <sup>lv</sup> )
O(13)	2,353 Ca(2)	3,22 Cl(11 <sup>lv</sup> )	3,27 Cl(16)	3,12 O(17 <sup>lv</sup> )
O(14)	2,421 Ca(2)	3,31 Cl(16)	3,32 Cl(13)	
O(15)	2,394 Ca(2)	3,19 Cl(14 <sup>v</sup> )		3,48 Cl(8)
O(16)	2,423 Ca(2)	3,32 Cl(12)	3,38 Cl(13)	3,33 Cl(10)
O(17)	—	3,25 Cl(3)	3,47 Cl(5 <sup>vll</sup> )	3,33 Cl(13 <sup>lv</sup> )
				3,11 O(8 <sup>lv</sup> )–3,17 O(6 <sup>lv</sup> )
				3,07 O(6 <sup>lv</sup> )
				2,79 O(9)–3,03 O(3 <sup>vll</sup> )
				3,12 O(11 <sup>vll</sup> )

Les  $\sigma$  sur les distances sont pour Cd–O: 0,005 et 0,007 Å; ils s'échelonnent pour Ca–O entre: 0,004 et 0,008 Å; pour Cl–O entre: 0,004 et 0,009 Å; pour O–O entre: 0,007 et 0,013 Å.

qu'une seule distance O–O inférieure à 3 Å [O(9)–O(17) = 2,785 (8) Å], (ii) on observe seulement onze distances O–Cl comprises entre 3,19 et 3,30 Å et dix-sept inférieures à 3,33 Å (Chiari & Ferraris, 1982), alors que l'on dénombre dix-sept molécules d'eau indépendantes. Les distances considérées interviennent entre atomes qui n'appartiennent pas à un même polyèdre de coordination de Ca ou de Cd (Baur, 1972, 1973).

La période des doubles chaînes CdCl<sub>6</sub> est 15,42 Å environ quadruple de celle (3,776 Å) des doubles chaînes CdOCl<sub>5</sub> de CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Leligny & Monier, 1974), environ double de celles (7,542 et 7,564 Å) des simples chaînes CdOCl<sub>5</sub> et de Cd<sub>2</sub>NiCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O (Leclaire & Borel, 1980) et de Cd<sub>2</sub>MgCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O (Ledéseret & Monier, 1982) et voisine de la période (15,01 Å) des chaînes simples CdO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> de CdCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Leligny & Monier, 1979).

Enfin, cette structure manifeste une très remarquable pseudo-symétrie locale par rapport à un axe binaire de direction [110], passant par un centre de symétrie. Cette propriété nous a permis de donner une interprétation structurale de la macle par pseudo-symétrie qui affecte très fréquemment les cristaux (Leligny & Monier, 1983).

#### Symétrie $P\bar{1}$ ou $P1$ ?

Le test statistique effectué sur les 4968 réflexions mesurées au diffractomètre nous a conduit pour  $|E|^2$  à la valeur 0,627, ce qui paraît en faveur de la centrosymétrie (Wilson, 1949). Un test de génération de second harmonique réalisé à l'aide d'un laser YAG-Nd picosecond ayant une puissance de crête de l'ordre de 30 MW, a fourni un signal de second harmonique avec deux échantillons de poudre placée dans l'huile de paraffine qui est  $8 \times 10^{-4}$  de celui du quartz et avec deux échantillons de poudre placée dans un liquide d'indice 1,63 correspondant à la valeur de l'indice moyen du cristal ( $1,630 \pm 0,002$  que nous avons déterminé par la méthode de la frange de Becke) un

signal qui est  $6 \times 10^{-3}$  de celui du quartz. En outre, l'affinement de la structure que nous avons conduit dans le groupe spatial  $P\bar{1}$  fournit à deux égards des résultats qui nous sont apparus anormaux: (i) nous avons mentionné plus haut l'existence de liaisons hydrogène faibles d'après les distances O–Cl calculées, or le composé est relativement stable; (ii) nous constatons que les atomes d'oxygène, mis à part O(1) présentent, suivant l'un des axes de leur ellipsoïde d'agitation thermique, un déplacement quadratique moyen anormalement élevé qui atteint jusqu'à trois et sept fois ceux observés selon les deux autres axes. Ce phénomène peut en fait traduire des dédoublements atomiques produits par l'action des centres de symétrie de  $P\bar{1}$  sur les atomes de la structure vraie  $P1$ .

Une synthèse de Fourier différence ponctualisée que nous avons réalisée en attribuant à ces oxygènes des facteurs de températures isotropes habituels dans de tels composés ( $4 \text{ Å}^2$ ) révèle les caractéristiques de dédoublements. L'étude des ellipsoïdes d'agitation thermique des atomes Ca et Cl nous a paru pouvoir également traduire [sauf pour Cl(14)] des dédoublements. Un affinement est alors effectué dans le cadre du groupe  $P\bar{1}$  en tenant compte des résultats précédents [seuls les Cd, Cl(14) et O(1) ne sont pas dédoublés] et en considérant d'abord l'agitation thermique isotrope puis anisotrope dans les derniers cycles. Les facteurs  $R$  et  $R_w$  prennent alors, avec les 4300 réflexions utilisées, les valeurs respectives 0,021 et 0,024.

Nous notons à ce niveau que si les cristaux présentent la symétrie  $P1$ , mais que chaque échantillon soit en fait constitué d'une macle par hémiedrie (élément de macle:  $\bar{1}$ ) polysynthétique ou comprenant seulement deux individus, les intensités mesurées à partir d'un tel échantillon sont identiques à celles qui seraient mesurées avec un seul individu cristallin (Catti & Ferraris, 1976) pour toutes les réflexions auxquelles la loi de Friedel est applicable. Dans le cas de nos mesures, la dispersion anormale, pour  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ , des atomes Ca, Cl, O qui seraient les seuls dont les positions

s'écarteraient de positions centrosymétriques, joue de manière négligeable ( $f''$  vaut respectivement: 0,36; 0,19; 0,009); les mesures des réflexions ne seraient donc pas altérées par la présence d'une macle par hémiedrie dans l'échantillon utilisé. Nous notons en outre que si la symétrie cristalline est  $P1$  les diverses réflexions ont un module différent de ce qu'il est si la symétrie est  $P\bar{1}$ . Il faut encore noter que l'existence systématique d'une macle polysynthétique par hémiedrie amoindrirait le signal de second harmonique.

Compte tenu de ces considérations, nous avons essayé de reconstituer un modèle de structure de symétrie  $P1$  à partir des résultats de l'affinement dans  $P\bar{1}$  avec atomes dédoublés, en nous basant sur trois hypothèses: (i) dans les chaînes d'octaédres CdCl<sub>6</sub> les arêtes non communes correspondent aux plus grandes distances Cl—Cl; (ii) la pseudo-symétrie par un pseudo axe binaire de direction [110] observée dans le modèle  $P\bar{1}$  se retrouve dans le modèle  $P1$ ; (iii) les forces de liaison de valence électrostatique doivent se situer pour Cd et Ca entre 2,06 et 1,94 unités de valence. Ceci nous a conduit à envisager plusieurs modèles également vraisemblables qui malheureusement ne peuvent pas être testés à l'aide des programmes classiques d'affinement par moindres carrés puisque la fonction minimisée,  $\sum_i w_i (|F_o| - |F_c|)^2$ ; n'est pas adaptée pour ce cas de structure pseudo-symétrique (Rae, 1974). Nous comptons reprendre ce problème après avoir adapté un

programme qui minimise  $\sum_i w_i |F_o - F_c|^2$  comme Rae (1974) le propose.

Les tests de génération de second harmonique ont été effectués au CNET (Bagneux) par M Le Person que nous remercions très vivement.

#### Références

- BASSETT, H. & STRAIN, R.N.C. (1952). *J. Chem. Soc.* **2**, 1795–1806.  
 BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1456–1465.  
 BAUR, W. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 139–140.  
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.  
 CATTI, M. & FERRARIS, G. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 163–165.  
 CHIARI, G. & FERRARIS, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2331–2341.  
 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.  
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3088–3090.  
 LEDÉSERT, M. & MONIER, J. C. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 237–239.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 305–309.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3341–3343.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 569–573.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 355–358.  
 LELIGNY, H. & MONIER, J. C. (1983). *Acta Cryst.* **B39**, 427–430.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 RAE, A. D. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 761–768.  
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 952–956

## Structure Refinement of Strontium Nitrate, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and Barium Nitrate, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

BY HUBERT NOWOTNY

*Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr Karl Lueger Ring 1, A-1010 Wien, Austria*

AND GERNOT HEGER

*Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Kernphysik I, Postfach 3640, D-7500, Karlsruhe, Federal Republic of Germany*

(Received 24 September 1982; accepted 12 April 1983)

**Abstract.** Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:  $M_r = 211.63$ , cubic,  $Pa3$ ,  $a = 7.7813$  (2) Å [McMurdie *et al.* (1975). *Natl Bur. Stand. (US) Monogr.* **12**, 31],  $U = 471.15$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.98$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu$  [neutrons  $\lambda = 0.8972$  (2) Å] = 0.002 mm<sup>-1</sup>, room temperature. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:  $M_r = 261.35$ ,  $Pa3$ ,  $a = 8.1184$  (2) Å [Swanson *et al.* (1974). *Natl Bur. Stand. (US) Monogr.* **11**, 14],  $U = 535.07$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 3.24$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.002$  mm<sup>-1</sup>, room temperature. The atomic arrangements were refined at room temperature with single-crystal neutron diffraction data: Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> to  $R = 0.020$

( $R_w = 0.019$ ) for 330 reflections and Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> to  $R = 0.024$  ( $R_w = 0.022$ ) for 351 reflections. The N—O bond lengths (uncorrected for thermal vibration) are 1.2467 (5) and 1.2465 (6) Å, the deviations of the N atoms from the planes defined by the O atoms of the nitrate groups are 0.005 (1) and 0.006 (1) Å, respectively. The amplitudes of the thermal vibrations have normal values.

**Introduction.** The isotopic cubic nitrates of lead, barium, strontium, and calcium are reported in the