Groupe d'espace du tungstate de cadmium, CdWO₄.

Par Jean Coing–Boyat, *Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Place du Doyen Gosse, Grenoble (Isère), France*

Le tungstate de cadmium, sous forme de poudre cristalline a été étudié aux rayons X (radiation $K\alpha$ du fer), au moyen d'un diffractomètre 'Norelco', par Sharp (1960) qui a déterminé les dimensions de la maille monoclinique et proposé le groupe d'espace $P2_1/c(C_{2h}^5)$.

Les réflexions de type $h0l$ n'existent que si $l = 2n$ ce qui conduit aux groupes possibles

$$P2_1/c(C_{2h}^5); \quad P2/c(C_{2h}^4) \quad \text{et} \quad Pc(C_s^2).$$

De plus, Sharp, n'ayant observé aucune raie $(0k0)$ dont k soit impair, en a conclu au groupe $P2_1/c$.

Or, bien que faibles, les raies (010) et (030) existent:

Tableau 1. *Diagramme de poudre de* CdWO₄

(Co $K\alpha_1$, $\lambda = 1,78892$ Å)

hkl	d_o	d_c	I_0	I_0 (orient.)
010*	5,85₅ Å	5,85₃ Å	7	30
100	5,02₇	5,02₃	9	
011*	3,83₄₃	3,83₁₅	10	
110	3,80₆₆	3,81₁₅	33	
$\bar{1}11$	3,07₆₈	3,07₅₄	100	100
111	3,01₈₈	3,01₈₀	87	
020	2,92₇₅	2,92₆₄	26	120
021}*	2,53₃₉	2,53₄₄	59	
002}		2,53₃₉		
200	2,51₁₉	2,51₁₆	28	
210*	2,30₉₁	2,30₈₂	1	
$\bar{1}02$*	2,28₆₈	2,28₆₃	4	
121	2,25₁₃	2,25₀₉	7	
$\bar{1}12$*	2,12₉₆	2,12₉₆	6	
112*	2,09₀₂	2,09₁₄	8	
030*	1,95₀₅	1,95₁₀	2	9
022	1,91₅₉	1,91₅₆	22	
220	1,90₆₂	1,90₆₀	19	
130	1,81₈₆	1,81₈₇	24	
$\bar{2}02$	1,80₈₀	1,80₇₄	21	
$\bar{2}21$	1,79₆₂	1,79₅₇	14	
221	1,772₃	1,772₅	17	
202	1,761₀	1,761₁	16	
$\bar{1}31$	1,716₇	1,716₉	5	
131*	1,706₈	1,706₇	2	

* Raies non signalées par Sharp.

on peut les observer sur des clichés de chambre à focalisation et sur des diffractogrammes obtenus à la radiation $K\alpha$ du cobalt (Tableau 1).

Ces raies sont visibles grâce au niveau très faible du fond continu que l'on obtient avec des appareils équipés de monochromateurs: chambre à focalisation type Guinier, diffractomètre C.G.R. (équipé d'un monochromateur modèle Guinier et d'un goniomètre modèle Berthold).

Autre facteur favorable: le tungstate de cadmium était très bien cristallisé; le début de sa préparation était identique à celle de Sharp, mais le précipité blanc, séché, a été ensuite chauffé jusqu'à 900 °C.

Des échantillons pour diffractométrie par réflexion, préparés avec un tel tungstate présentent très facilement un effet d'orientation: les micro-cristaux tendent à se placer de telle sorte que leurs plans réticulaires $(0k0)$ soient parallèles au plan de l'échantillon; les raies $(0k0)$ sont alors considérablement renforcées, et en particulier, les raies (010) et (030) ressortent très bien (Tableau 1). Ce phénomène met donc en relief les raies $(0k0)$ dont k est impair, mais, même en l'absence de tout effet d'orientation, la raie (010) est bien visible.

Le groupe $P2_1/c$ étant ainsi exclu, le groupe d'espace de CdWO₄ est soit $P2/c$, soit Pc.

$P2/c(C_{2h}^4)$ est le groupe le plus probable car c'est justement celui auquel appartiennent, suivant Broch (1929), les autres tungstates de métaux divalents dont les dimensions de mailles peuvent être comparées à celles du tungstate de Cadmium (Tableau 2). CdWO₄ est donc très probablement isotype de ces autres tungstates.

Je remercie, pour ses conseils, Monsieur Bertaut, Directeur de Recherches au C.N.R.S.

Références

Broch, E. K. (1929). *Skr. norske Vidensk. Akad. Math. Nat. Klasse*, **8**, 26.

Sharp, W. E. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 151.

Swanson, E. & Tatge, E. (1953). *N.B.S. Circular* 539, **1**, 84.

Tableau 2. *Mailles des tungstates du type* MgWO₄

	a	b	c	β	
MgWO₄	4,69 Å	5,68 Å	4,92 Å	89° 40′	(Swanson)
FeWO₄	4,70 kX.	5,69 kX.	4,93 kX.	90°	(Broch)
MnWO₄	4,84 kX.	5,76 kX.	4,97 kX.	89° 07′	(Broch)
CdWO₄	5,02₆ Å	5,85₄ Å	5,07₀ Å	91° 29′	(d'après le présent travail)

Comments on the structures of 1,2-dichloroethane and of N₂O₂.

By William N. Lipscomb and Frederick E. Wang, *Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge 38, Massachusetts* and Walter R. May and E. L. Lippert, Jr., *Department of Chemistry, Vanderbilt University, Nashville 5, Tennessee.*

The discovery of an error of 0·09 Å in the computation of the C–Cl distance from the final parameters (Reed & Lipscomb, 1953), has led to a least-squares refinement of the published data for the structure of 1,2-dichloroethane at − 140 °C., and to the revised parameters,

$x_{C1} = 0.318 \pm 0.001$, $y_{C1} = 0.278 \pm 0.001$, $z_{C1} = 0.084 \pm 0.001$,
$x_C = 0.099 \pm 0.003$, $y_C = 0.003 \pm 0.005$, $z_C = 0.094 \pm 0.002$,

which are substantially unchanged from those previously reported (Reed & Lipscomb, 1953) except for the y and z parameters of the C atoms. Agreement factors of

$$\Sigma|F_o{}^2 - F_c{}^2|/\Sigma F_o{}^2 = 0.17 \quad \text{and}$$
$$[\Sigma w(F_o{}^2 - F_c{}^2)^2]^{\frac{1}{2}}/[\Sigma w F_o{}^4]^{\frac{1}{2}} = 0.11$$

were obtained for all observed data, for our usual choice (Lavine & Lipscomb, 1954) of weights, w. The revised bond distances are C–Cl $= 1.80 \pm 0.02$, C–C $= 1.55 \pm 0.03$ and Cl ... Cl $= 4.22 \pm 0.01$ Å. These values from the solid
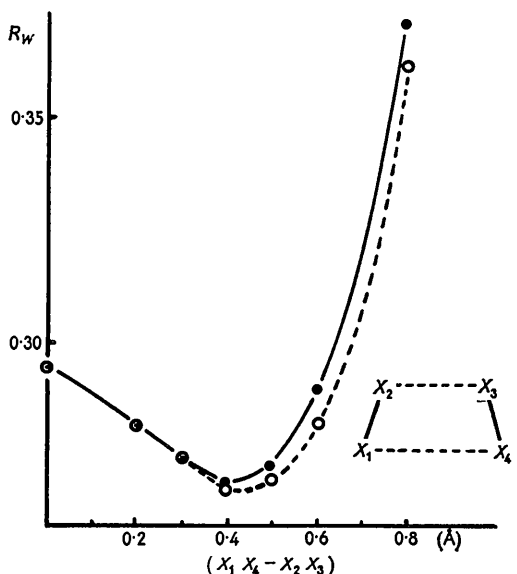

Fig. 1. Values of $R_w = \Sigma w(F_o{}^2 - F_c{}^2)^2 \Sigma w F_o{}^4$ for N_2O_2 disordered by a statistical center of symmetry[2]. The average of X_1X_2 and X_3X_4 is 1.12 ± 0.02 Å, while the average of $X_2 \cdots X_3$ and $X_1 \cdots X_4$ is 2.40 ± 0.01 Å. The dotted line shows refinements for various $X_1X_2 - X_3X_4$ in which the shorter distance $X_2 \cdots X_3$ between NO groups is an N $\cdots$ N distance, while the solid curve indicates results for which an average scattering factor for N and O is employed for all atoms.

phase are not in very good agreement with the values of C–Cl $= 1.78 \pm 0.01$ and C–C $= 1.49 \pm 0.03$ and Cl ... Cl $= 4.31 \pm 0.02$ Å obtained in an electron diffraction study (Ainsworth & Karle, 1952) of the gas, which contains about 27% of gauche molecules in addition to the transform to which these dimensions apply.

A reinvestigation of the N_2O_2 structure (Dulmage, Meyers & Lipscomb, 1953) has now led to definite conclusions concerning the molecular structure in the statistically disordered solid phase. A series of least-squares refinements with the assumption of isotropic temperature factors has been carried out for a set of models each of which averages to the statistical model previously described, and known with high precision. The results (Fig. 1) clearly favor the planar equilateral trapezoidal model, as compared with the rectangular model, and further suggest that the two NO groups are joined by an N ... N bond about 2.18 Å in length. Estimates of errors of about ± 0.03 Å for this distance and the corresponding O ... O distance of 2.62 Å are tied to the assumption of isotropic temperature factors, but the introduction of anisotropic temperature factors (which gave a singular matrix in our attempts to refine the structure) would probably require much larger estimates of these errors.

The origin of each of Figs. 1–6 of the N_2O_2 paper should be placed at the center of the figure rather than at the corner in order to agree with our atomic coordinates and the centrosymmetric equivalent positions x, y, z; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$ in $P2_1/a$. Also, in Fig. 2 the pair of numbers 0.621 and 0.601 should be interchanged, as should the pair 0.399 and 0.379.

We wish to thank Dr R. Dean Dragsdorf, who raised a question leading to our discovery of these mislabellings, for reading the N_2O_2 paper.

References

AINSWORTH, J. & KARLE, J. (1952). J. Chem. Phys. 20, 425.
DULMAGE, W. J., MEYERS, E. A. & LIPSCOMB, W. N. (1953). Acta Cryst. 6, 760.
LAVINE, L. R. & LIPSCOMB, W. N. (1954). J. Chem. Phys. 22, 614.
REED, T. B. & LIPSCOMB, W. N. (1953). Acta Cryst. 6, 45.

Three thiourea complexes: A preliminary X-ray study.

By M. PÉREZ RODRIGUEZ, M. CUBERO, R. VEGA, A. MORENTE and J. CASAS VAZQUEZ, División de Ciencias Matemáticas, Médicas y de la Naturaleza, Universidad de Sevilla, Spain

A preliminary stage has been completed in the crystal structure determination of the following complexes:

(a) $Zn(NO_3)_2Tu_4$, (b) $HgCl_2Tu_3$, (c) $Ni(NO_3)_2Tu_6$.

The last two have been obtained for the first time in our laboratory.

The dimensions of the unit cells are:

(a) $a = 22.53 \pm 0.06$, $b = 9.43 \pm 0.02$, $c = 8.90 \pm 0.03$ Å

(space group D_{2h}^{10}) .

$N = 4$ (calculated 4.05) for the number of formula units within the unit cell.

(b) $a = 8.65 \pm 0.03$, $b = 19.72 \pm 0.02$, $c = 8.07 \pm 0.02$ Å
(space group C_{2h}^5);
$\beta = 91.6 \pm 0.2°$.

$N = 4$ (calculated 3.96).

(c) $a = 25.43 \pm 0.03$, $b = 9.22 \pm 0.03$, $c = 17.38 \pm 0.02$ Å;
$\beta = 140.2 \pm 0.1°$.

The possible space group being C_{2h}^6 and C_s^4. $N = 4$ (calculated 3.96).