

Table 5. *Least-squares planes (expressed as $Px + Qy + Rz = S$ in direct space)*

Plane determined by		Phenyl ring 1		Phenyl ring 2		Phenyl ring 3		Phenyl ring 4		Chelate ring 1		Chelate ring 2	
<i>P</i>		6.606		4.475		3.356		6.918		6.489		2.582	
<i>Q</i>		-6.622		8.040		8.171		-4.583		-5.621		8.209	
<i>R</i>		9.313		12.403		13.919		10.690		10.894		14.735	
<i>S</i>		1.544		3.244		4.021		1.738		1.742		4.051	

Distances of the atoms from least-squares planes in Å and the corresponding standard deviation													
C(7)	0.010	C(13)	-0.001	C(19)	-0.015	C(25)	-0.009	O(1)	-0.037	O(3)	-0.051		
C(8)	-0.014	C(14)	0.001	C(20)	0.009	C(26)	0.000	C(1)	0.047	C(4)	0.067		
C(9)	0.003	C(15)	-0.004	C(21)	0.004	C(27)	0.007	C(2)	-0.014	C(5)	-0.022		
C(10)	0.010	C(16)	0.006	C(22)	-0.011	C(28)	-0.005	C(3)	-0.025	C(6)	-0.032		
C(11)	-0.014	C(17)	-0.005	C(23)	0.004	C(29)	-0.004	O(2)	0.028	O(4)	0.039		
C(12)	0.003	C(18)	0.002	C(24)	0.008	C(30)	0.011						
e.s.d.	0.011	e.s.d.	0.004	e.s.d.	0.010	e.s.d.	0.008	e.s.d.	0.036	e.s.d.	0.050		

CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.

CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.

International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III 2nd ed., p. 276. Birmingham: Kynoch Press.

KAMENAR, B. & PENAVIĆ, M. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 41-44.

KORPAR, B. (1961). Ph. D. Thesis, Faculty of Science, Univ. of Zagreb, p. 87.

LARSON, M. L. & MOORE, F. W. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 801-805.

LINGAFELTER, E. C. & BRAUN, R. L. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2951-2956.

MORGAN, G. T. & CASTELL, R. A. S. (1928). *J. Chem. Soc.* 3252-3256.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 305

Structure Cristalline de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR H. LELIGNY ET J. C. MONIER

Groupe de Cristallographie et de Chimie du Solide, Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, U.E.R des Sciences, Université, 14032 Caen Cedex, France*

(Reçu le 13 juillet 1973, accepté le 17 septembre 1973)

Cadmium chloride monohydrate crystallizes in the orthorhombic system (space group *Pnma*). The unit-cell dimensions are $a = 9.25$ (2), $b = 3.776$ (8), $c = 11.89$ (2) Å; $Z = 4$. The structure was refined by anisotropic least-squares calculations to a final R of 6.5%, using 290 independent reflexions registered with a Weissenberg camera. The cadmium atoms are octahedrally coordinated. The crystal structure is described as octahedron chains packed along [010] and linked on their sides by hydrogen bonds. The crystal morphology can be easily explained by periodic bond chain theory.

Nous avons entrepris la détermination de la structure de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le cadre d'une étude des hydrates du chlorure de cadmium (Hering, 1936) à une, deux et demi et quatre molécules d'eau et du bromure de cadmium tétra-hydraté.

Partie expérimentale

Les cristaux de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'obtiennent en évaporant à la température de 35°C une solution saturée de CdCl_2 dans l'eau. Ils sont stables à la température ambiante et se présentent toujours sous forme d'aiguilles. Le groupe de Laue indique sans ambiguïté que

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de clichés de précession, réalisés avec une chambre étalonée. La densité a été mesurée au picnomètre en utilisant le benzène. Tous les résultats obtenus figurent dans le Tableau 1.

La direction d'allongement des cristaux est parallèle à l'axe [010]. Ils sont limités le plus fréquemment par les faces du prisme {101} et plus rarement par les faces des deux formes {101} et {001}. En outre, ils présentent les clivages très faciles {101} et {001}. Une très faible contrainte produit une importante déformation de ces cristaux; cette déformation se traduit sur des clichés de Weissenberg $h0l$ par un allongement très important des taches de diffraction selon la direction [010].

* Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Formule chimique: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Paramètres de la maille: [$\lambda(\text{Mo } K\alpha)=0,7107 \text{ \AA}$]
 $a = 9,25 (2) \text{ \AA}$
 $b = 3,776 (8)$
 $c = 11,89 (2)$
 $d_{\text{mes}} = 3,26 (20)$ à 20°C
 $d_{\text{cal}} = 3,22$
 G.S.: $Pnma$ ou $Pn2_1a$
 $Z=4$

Extinctions:

$h k 0$	$h = 2n + 1$
$0 k l$	$k + l = 2n + 1$
$h 0 0$	$h = 2n + 1$
$0 k 0$	$k = 2n + 1$
$0 0 l$	$l = 2n + 1$

Enregistrement des intensités

Des cristaux sont prélevés dans la solution en évitant de leur appliquer des contraintes et testés dans une chambre de Weissenberg. Nous avons alors sélectionné un cristal donnant des taches de diffraction approximativement ponctuelles; ses dimensions étaient $0,03 \times 0,05 \times 1 \text{ mm}$. L'enregistrement des intensités a été réalisé avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu } K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) pour laquelle le coefficient d'absorption linéaire a la valeur $\mu_{\text{Cu } K\alpha} = 536 \text{ cm}^{-1}$.

Les réflexions $h0l$ à $h3l$ furent recueillies à l'aide d'une chambre de Weissenberg, en équi-inclinaison, avec intégration et trois films superposés. Toutes les intensités correspondant aux ensembles de deux réflexions équivalentes d'une même strate (I_{hkl} et $I_{\bar{h}\bar{k}l}$) furent mesurées avec un microphotomètre Nonius sur les différents films. L'écart relatif d'intensité ($I_{hkl} - I_{\bar{h}\bar{k}l} / I_{\text{moyen}}$ entre deux réflexions équivalentes n'excède jamais 5%.

Les intensités obtenues, correspondant à 290 réflexions indépendantes, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Pour effectuer la correction d'absorption, nous avons assimilé l'échantillon à un cylindre de rayon $0,02 \text{ mm}$.

Détermination de la structure

Dans l'hypothèse du groupe spatial $Pnma$, les atomes de cadmium, de chlore et d'oxygène sont situés dans les miroirs m . Les coordonnées approximatives x et z des atomes de cadmium et de chlore ont été déduites à partir d'une projection de Patterson. L'atome d'oxygène a été ensuite localisé à partir d'une projection de Fourier et Fourier différence. L'indice R était égal à $0,12$ en donnant aux facteurs de température B_{Cd} , B_{Cl} , B_{O} la valeur 1. Les facteurs de diffusion atomiques ont été calculés suivant le formalisme de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifié par Forsyth & Wells (1959). Les constantes sont celles indiquées par Moore (1963) pour Cd^{2+} , Cl^- et O. Nous avons tenu compte de la dispersion anormale des atomes de cadmium et de chlore (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique ont été affinés par moindres carrés (matrice totale) avec le programme *SFSL-5* de Prewitt (1962), en prenant le schéma de pondération suivant:

$$\omega = 0 \text{ pour } |F_o| > 250$$

$$\omega = 0,25 \text{ pour } |F_o| < 250$$

$\omega = 1$ pour $25 < |F_o| < 80$ avec interpolation linéaire entre ces valeurs.

Dans l'hypothèse du groupe $Pnma$, nous avons réalisé trois cycles d'affinement sur les coordonnées et les facteurs de température isotropes des atomes de Cd, Cl, O ($R=0,088$), puis trois cycles en considérant les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de Cd et Cl ($R=0,076$). Enfin trois autres cycles ont été effectués pour affiner les positions ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotropes des trois types d'atomes Cd, Cl, O. L'indice final R est égal à $0,065$ et $R' = [\sum \omega(F_o - F_c)^2 / \sum \omega F_o^2]^{1/2} = 0,077$ pour les 290 réflexions.

Au cours des derniers cycles, les variations calculées des paramètres étaient en général inférieures à $0,10\sigma$ ($0,2\sigma$ pour certains β anisotropes).

Tableau 2. *Coordonnées relatives ($\times 10^4$) des atomes*

Cd	1855 (2)	2500	0165 (2)
Cl(1)	3128 (9)	-2500	-0915 (6)
Cl(2)	0395 (7)	7500	1278 (5)
O	3517 (25)	2500	1623 (20)

Tableau 3. *Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^4$) des atomes de Cd, Cl et O*

$$f = f_s \exp [-(h^2\beta^{11} + k^2\beta^{22} + l^2\beta^{33} + 2hk\beta^{12} + 2hl\beta^{13} + 2kl\beta^{23})]$$

	β_{11}	β_{22}	β^{11}	β^{12}	β^{13}	β^{23}
Cd	40 (2)	91 (15)	34 (1)	0	-3 (2)	0
Cl(1)	59 (7)	140 (61)	50 (5)	0	21 (7)	0
Cl(2)	44 (7)	55 (52)	27 (4)	0	0	0
O	71 (32)	870 (316)	39 (16)	0	-28 (17)	0

Tableau 4. *Déplacements carrés moyens \bar{u}^2 selon les axes des ellipsoïdes d'agitation thermique anisotropes (Cerrini, 1971)*

		α	β	γ^*
Cd	\bar{u}_1^2	$0,017 \text{ \AA}^2$	0,97	0
	\bar{u}_2^2	0,007	0	1
	\bar{u}_3^2	0,025	-0,27	0
Cl(1)	\bar{u}_1^2	0,044	0,54	0
	\bar{u}_2^2	0,010	0	1
	\bar{u}_3^2	0,018	-0,84	0
Cl(2)	\bar{u}_1^2	0,019	1	0
	\bar{u}_2^2	0,004	0	1
	\bar{u}_3^2	0,020	0	0
O	\bar{u}_1^2	0,014	0,67	0
	\bar{u}_2^2	0,061	0	1
	\bar{u}_3^2	0,045	-0,74	0

* Cosinus directeurs des directions propres du tenseur.

Tableau 5. Facteurs de structure observés et calculés

H K L FO FC				H K L FO FC				H K L FO FC				H K L FO FC				H K L FO FC			
0 0 0	2212	2306	7 0 0	1 631	569	3 1 4	722	659	0 2 2	2840	2685	8 2 0	6	624	802				
0 0 0	2048	2230	7 0 0	2 534	514	3 1 5	721	662	0 2 2	1091	968	8 2 8	8	710	710				
0 0 0	676	636	7 0 0	3 312	376	3 1 6	963	904	0 2 2	1925	1403	8 2 1	1	507	650				
0 0 0	6 1950	1782	7 0 0	5 674	658	3 1 7	940	846	0 2 8	1672	1570	9 2 2	2	307	371				
0 0 8	2029	1808	7 0 0	6 526	561	3 1 8	1605	1536	0 2 10	876	867	9 2 3	4	420	430				
0 0 10	1001	938	7 0 0	8 1361	1261	4 0 1	942	776	2 2 0	1954	1678	9 2 3	4	429	411				
1 0 0	6 1648	1296	7 0 10	1323	1317	3 1 10	1610	1713	6 2 0	1721	1893	6 2 0	6	840	891				
1 0 0	7 1362	1178	7 0 2	2 1714	1178	3 1 12	714	818	10 2 0	1172	1218	10 2 2	2	656	769				
1 0 0	4 2064	1988	8 0 0	4 986	1042	4 1 1	635	521	10 2 0	486	584	10 2 2	2	656	769				
1 0 0	8 911	746	8 0 0	6 714	710	4 1 4	1284	1230	1 2 0	944	526	10 2 3	3	904	751				
1 0 10	1419	1439	8 0 0	8 494	984	4 1 3	410	343	1 2 3	670	583	10 2 5	5	591	614				
1 0 12	767	800	8 0 10	0 614	710	4 1 4	1284	1230	1 2 5	944	526	10 2 3	3	904	751				
2 0 2	2207	2454	8 0 1	488	731	4 1 5	347	306	1 2 6	1235	1078	0 3 0	5	1570	1344				
2 0 3	1690	1636	8 0 1	600	508	4 1 6	1040	1096	1 2 7	1187	1018	0 3 1	7	1091	1093				
2 0 4	2114	2109	8 0 2	524	454	4 1 8	1509	1523	1 2 8	1724	1283	2 3 0	10	1376	1474				
2 0 4	1303	1134	8 0 2	7 615	647	4 1 10	943	978	1 2 10	1286	1283	2 3 0	10	1376	1474				
2 0 4	1031	967	8 0 2	8 792	789	5 1 1	1488	1348	1 2 12	686	776	6 3 0	4	248	274				
2 0 7	455	409	8 0 2	9 367	405	5 1 2	346	276	2 2 1	516	511	6 3 0	4	810	900				
2 0 8	878	894	10 0 0	2 898	869	5 1 5	460	658	2 2 2	1004	1041	1 3 1	1	1239	1444				
2 0 10	685	829	10 0 0	1 425	391	5 1 6	1336	1236	2 2 3	1277	1172	1 3 2	2	707	633				
2 0 11	1027	1110	10 0 0	4 810	818	5 1 7	1240	1131	2 2 4	1797	1678	1 3 3	3	1974	1844				
2 0 12	781	744	10 0 0	5 753	674	5 1 8	1545	1351	2 2 5	882	825	1 3 5	5	2117	1940				
2 0 13	467	495	10 0 0	7 442	538	5 1 9	476	453	2 2 6	989	925	1 3 6	6	971	920				
3 0 1	1304	1405	11 0 1	1 590	659	5 1 10	896	976	2 2 8	706	703	1 3 7	7	1274	1250				
3 0 2	995	469	11 0 1	3 1258	1147	5 1 12	602	704	2 2 10	720	732	2 3 1	1	731	736				
3 0 3	3078	3490	11 0 1	5 1185	1169	6 1 1	1275	464	2 2 11	917	951	2 3 2	2	1631	1628				
3 0 5	2704	2795	11 0 1	5 2909	3757	6 1 2	1548	1418	2 2 12	685	680	2 3 3	3	1154	1071				
3 0 6	1185	1012	11 0 1	7 1862	1651	6 1 3	769	769	2 2 13	558	626	4 3 0	4	1354	1322				
3 0 7	2 1370	1378	11 0 1	9 550	644	6 1 4	1442	1334	3 2 1	1128	1304	2 3 0	0	777	801				
3 0 8	404	511	11 0 1	11 1380	1551	6 1 5	374	740	3 2 2	956	594	2 3 10	10	640	641				
3 0 9	487	714	11 0 1	10 1900	2061	6 1 6	440	683	3 2 3	2537	2616	2 3 11	11	614	627				
3 0 11	375	437	11 0 1	0 523	380	6 1 7	680	798	3 2 5	2395	2315	3 3 1	1	737	762				
3 0 14	145	194	11 0 1	1373	1310	6 1 11	953	953	3 2 7	1100	1121	3 3 7	7	730	675				
3 0 15	1208	1076	10 1 0	1 1510	1480	6 1 10	608	603	3 2 7	7 963	852	3 3 8	8	1261	1237				
3 0 16	1883	1804	11 1 2	1554	1302	6 1 12	631	627	4 2 2	5 1516	1475	3 3 10	10	1451	1332				
3 0 17	1164	1083	11 1 3	1965	1959	7 1 1	1137	1019	4 2 7	961	968	4 3 0	4	893	861				
3 0 9	615	628	11 1 4	510	472	7 1 3	2136	1968	4 2 11	798	880	4 3 4	4	893	860				
3 0 11	902	1010	11 1 5	2058	2071	7 1 5	2048	1919	4 2 13	1998	1572	4 3 6	6	892	874				
3 0 13	1207	1245	11 1 6	1459	1280	7 1 7	978	891	5 2 3	1596	1617	4 3 8	8	1136	1180				
3 0 1	1782	1764	11 1 8	1874	1766	7 1 8	435	454	5 2 5	1650	1659	4 3 10	10	775	720				
3 0 2	442	471	11 1 9	1262	1167	7 1 11	394	333	5 2 8	929	871	5 3 1	1	865	960				
3 0 3	1027	1010	11 1 9	539	517	8 1 3	867	712	5 2 7	1433	1346	5 3 6	6	1003	963				
3 0 4	1086	1044	11 1 9	439	492	8 1 4	474	588	5 2 8	676	627	5 3 8	8	1074	1044				
3 0 6	1078	988	11 1 4	440	517	8 1 5	1056	953	5 2 9	950	625	5 3 8	8	1001	1048				
3 0 7	1027	1029	11 1 5	1255	1317	8 1 7	627	670	6 2 1	729	731	6 3 2	2	1134	1086				
3 0 8	841	764	11 1 2	2259	2517	8 1 9	427	492	6 2 2	1411	1455	6 3 4	4	1130	1075				
3 0 9	742	708	11 1 3	1865	1808	8 1 10	1247	1153	6 2 4	1079	1079	6 3 6	6	839	811				
3 0 12	442	444	11 1 4	2094	1919	9 1 3	1080	1058	6 2 4	923	917	6 3 7	7	844	830				
3 0 1	964	910	11 1 6	710	661	9 1 5	1058	1031	6 2 6	670	736	7 3 1	1	748	807				
3 0 2	1647	1490	11 1 6	655	649	9 1 6	471	570	6 2 6	611	577	7 3 3	3	1558	1553				
3 0 3	1701	1152	11 1 6	1009	1017	9 1 7	1023	1009	6 2 6	691	757	7 3 5	5	1535	1550				
3 0 4	1113	1061	11 1 7	840	851	10 1 8	480	425	6 2 10	471	490	7 3 7	7	688	697				
3 0 6	491	487	11 1 11	940	1014	10 1 2	1105	1036	6 2 11	704	733	8 3 3	3	540	541				
3 0 8	895	894	11 1 10	934	904	10 1 3	467	540	6 2 10	1158	1146	8 3 5	5	491	461				
3 0 10	474	537	11 1 11	543	605	10 1 4	430	509	7 2 10	1174	1200	8 3 5	5	724	744				
3 0 11	795	794	11 1 12	1174	1051	10 1 5	444	496	8 2 4	1423	1465	8 3 5	5	1335	1344				
3 0 12	384	387	11 1 1	711	665	11 1 3	375	421	8 2 4	839	899	9 3 3	3	811	813				

Tableau 6. Distances interatomiques

		Distances de van der Waals (3,4 Å)	
		Cd-Cl	
a	2,569 (5) Å		
b	2,672 (5)		
c	2,697 (5)		
		Cl-Cl (3,6 Å)	
d	3,776		
e	3,651 (8)		
f	3,791 (9)		
g	3,63 (1)		
		Cd-Cd (3,2 Å)	
h	3,776		
i	3,936 (2)		
		Cd-O (3,0 Å)	
		2,32 (2)	
		Cl-O (3,2 Å)	
k	3,47 (2)		
l	3,30 (2)		
m	3,58 (2)		
n	3,21 (2)		
o	3,58 (2)		

En prenant l'hypothèse de groupe $Pn2_1a$, l'affinement par moindres carrés ne converge pas. Dans les Tableaux 2, 3 4 et 5 figurent les résultats obtenus.

Description de la structure

Sur la Fig. 1 nous avons représenté un groupement d'atomes de $CdCl_2 \cdot H_2O$, où apparaissent les principales distances interatomiques (symbolisées par des lettres). Leurs valeurs sont indiquées dans le Tableau 6.

A titre comparatif les plus courtes distances Cd-Cl et Cd-O dans trois structures ont les valeurs qui sont pour Cd-Cl: 2,66 Å ($CdCl_2$, Pauling & Hoard, 1930), 2,83 (8) et 2,912 (8) Å ($CdCl_2 \cdot 2HCONH_2$, Mitschler, Fischer & Weiss, 1967); pour Cd-O: 2,345 Å (CdO , Swanson & Fuyat, 1953) 2,34 (3) Å ($CdCl_2 \cdot 2HCONH_2$, Mitschler *et al.*, 1967).

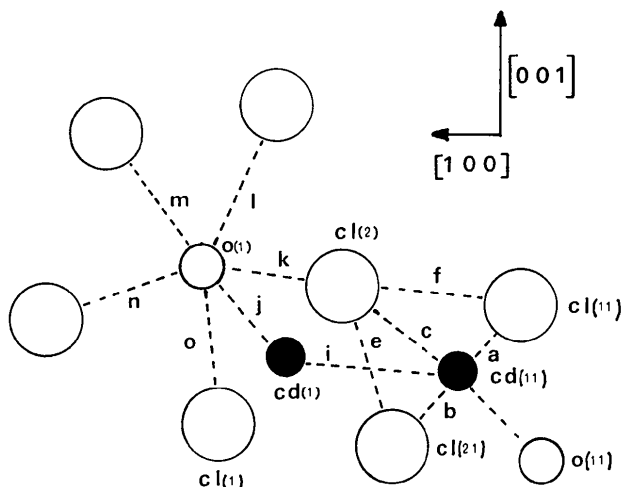


Fig. 1. Projection d'atomes de $CdCl_2 \cdot H_2O$ parallèlement à b.

Les distances Cl...O, l et n (Tableau 6), sont significativement plus courtes que les distances k, m, o. Elles sont compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène. En effet les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau peuvent être placés dans le miroir m symétriquement par rapport à la liaison Cd...O. Dans ce cas, si l'on prend comme distance de la liaison O-H la valeur 0,97 Å et comme angle de valence la valeur 109,5°, les distances Cl...H et les angles Cl-H-O ont pour valeurs respectives 2,25, 2,38 Å et 143,3, 158,4°. Il est peu vraisemblable que les deux atomes d'hydrogène se trouvent en dehors du miroir m car alors, les distances Cl...H mises en jeu seraient trop importantes. Les caractéristiques des liaisons hydrogène Cl...H précisées ci-dessous sont en bon accord avec celles mentionnées dans la littérature.

L'entourage du cadmium est constitué par six plus proches voisins, (cinq chlores et un oxygène), situés aux sommets d'un octaèdre déformé (Fig. 2).

Tableau 7. Angles de valence

Cl(1)---Cd(1)-Cl(1, 010)	94,6 (0,16)°
Cl(1)---Cd(1)-Cl(2, 010)	87,7 (0,15)
Cl(2, 010)-Cd(1)-Cl(2)	89,9 (0,13)
Cl(1)---Cd(1)-O(1)	94 (0,14)
O(1)---Cd(1)-Cl(2)	88 (0,4)
Cl(2)---Cd(1)-Cl(21)	85,7 (0,13)
Cl(21)---Cd(1)-Cl(1)	92 (0,15)
Cl(21)---Cd(1)-O(1)	171,1 (0,4)

Les angles sont donnés dans le Tableau 7.

Ces octaèdres sont empilés de manière à former des doubles chaînes suivant la direction [010]. Chacun d'eux met en commun quatre arêtes avec les octaèdres voisins (Fig. 3), deux de ces arêtes ont une longueur de 3,63 Å et les deux autres une longueur de 3,65 Å. Ces deux types de longueur d'arêtes correspondent aux plus courtes distances Cl-Cl.

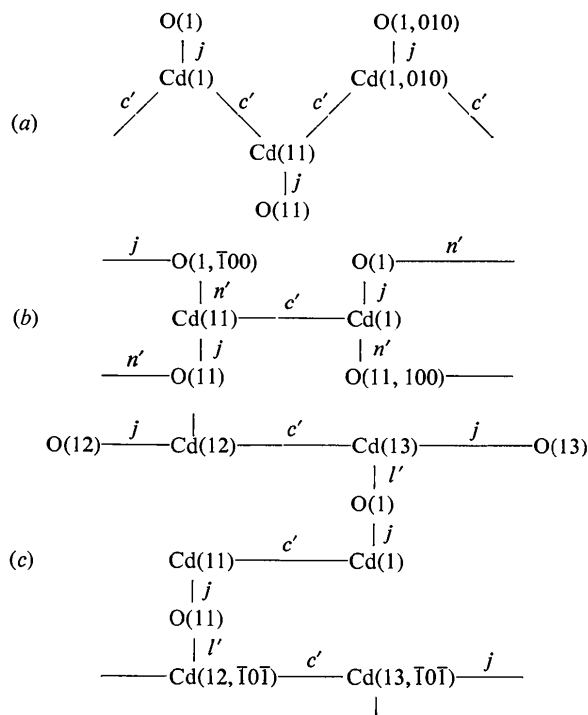
En outre la règle de Pauling concernant les forces de valence électrostatique est rigoureusement vérifiée pour les six atomes environnant chaque Cd: Cl(2) a trois plus proches voisins Cd soit $3 \times \frac{1}{3} = 1uv$, Cl(1) a deux plus proches voisins Cd et deux H de deux molécules d'eau soit $2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{6} = 1uv$, quant à l'oxygène de la molécule d'eau, outre les deux hydrogènes, il a un voisin Cd soit: $2 \times \frac{1}{3} + \frac{1}{3} = 1$. (On admet une charge 1^- sur l'oxygène de la molécule d'eau et $0,5^+$ sur chaque H, cf. Baur, 1962).

Structure et faciès

Les relations entre structure et faciès sont obtenues en appliquant la théorie des P.B.C (periodic bond chains) de Hartman (1965). A l'empilement d'octaèdres parallèlement à $[010]$ correspond un faisceau de chaînes périodiques de liaisons ayant cette direction. Un tel P.B.C $[010]$ [Tableau 8(a)] est constitué par deux groupements $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CdCl}_2$ voisins entre les atomes desquels interviennent les liaisons a, b, c, j (Tableau 6). Les P.B.C $[010]$ sont maintenus entre eux par des liaisons hydrogène correspondant aux distances Cl-O de 3,21 et 3,30 Å, n et l .

Tableau 8. P.B.C. (periodic bond chains) dans $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- (a): P.B.C parallèle à $[010]$.
 (b): P.B.C parallèle à $[100]$.
 (c): P.B.C parallèle à $[101]$.



Pour simplifier la description des P.B.C nous n'avons pas mentionné les atomes de chlore. Chacune des lettres c', n', l' symbolise deux liaisons qui sont respectivement: b et c , a et n , a et l (Tableau 6).

La considération de toutes les liaisons permet d'établir deux autres directions de chaînes: les P.B.C $[100]$ et $[101]$ [Tableau 8(b), (c)]. On constate alors que la couche d'épaisseur d_{002} (Fig. 4) contient deux P.B.C, ayant pour directions respectives $[010]$ et $[100]$; les

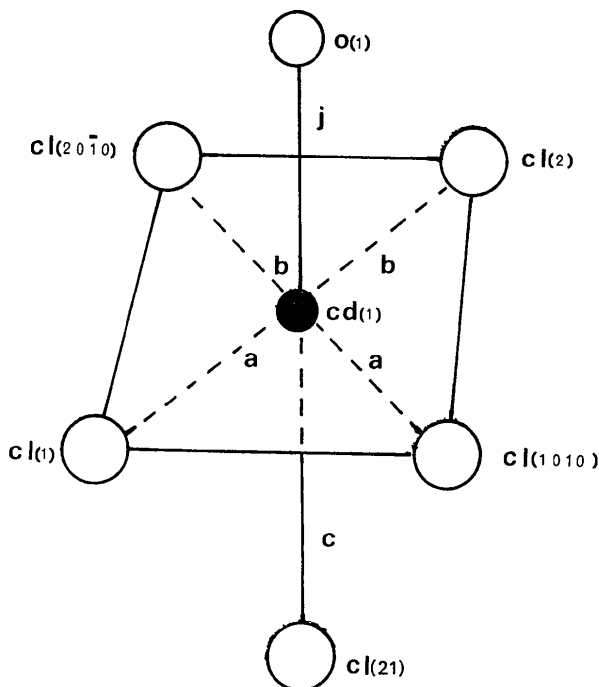


Fig. 2. Environnement du cadmium.

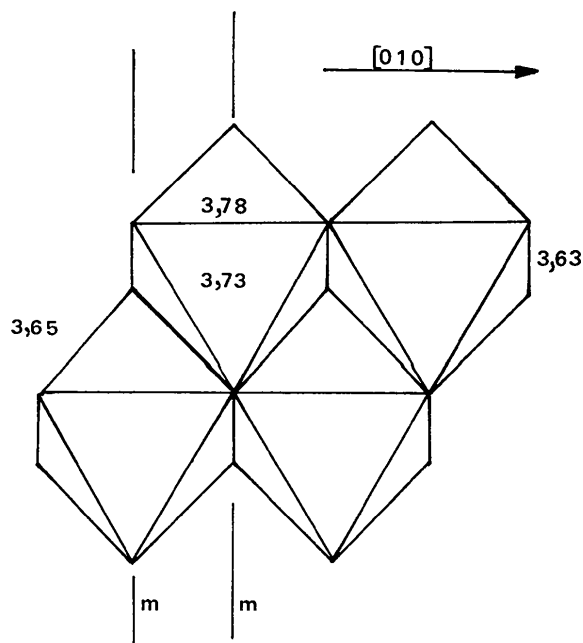


Fig. 3. Arrangement des octaèdres selon des chaînes. Parallèles à $[010]$.

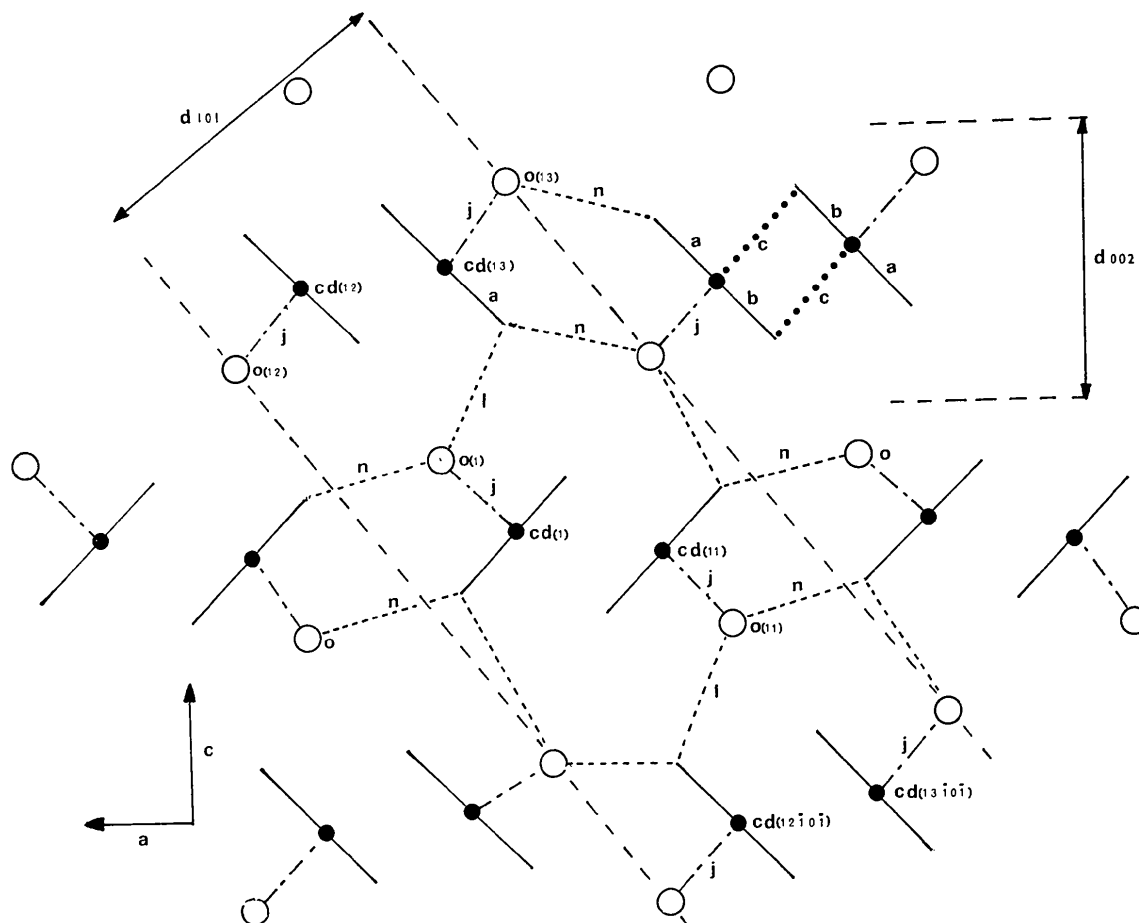


Fig. 4. Projection de la structure parallèlement à $[010]$. Les extrémités de chaque trait plein correspondent aux deux atomes de chlore qui forment avec le cadmium mentionné les liaisons a et b . Les liaisons hydrogène sont indiquées par des tirets.

faces de la forme $\{001\}$ sont donc des faces F . De la même manière la couche d'épaisseur d_{101} (Fig. 4) contient deux P.B.C; l'un parallèle à $[010]$, l'autre parallèle à $[101]$; il s'en suit que les faces de la forme $\{101\}$ sont aussi de type F . Par conséquent, la théorie de Hartman rend bien compte de la morphologie des cristaux, l'allongement de ceux-ci suivant $[010]$ étant dû à l'existence des P.B.C $[010]$ de plus grande énergie. Bien que les liaisons hydrogène qui interviennent dans la couche d_{002} soient plus fortes que celles qui existent dans la couche d_{101} la croissance s'effectue de manière à ce que les cristaux soient principalement limités par le prisme $\{101\}$. Ceci pourrait être attribué à une adsorption préférentielle de molécules d'eau sur des faces $\{101\}$ dans les conditions de croissance assez rapide où les cristaux ont été obtenus.

Les déformations et clivages faciles qui ont été mentionnés plus haut s'interprètent aisément en remarquant que seules des liaisons hydrogène interviennent pour assurer la cohésion des différentes chaînes $[010]$ entre elles.

Alors que dans CdCl_2 ($R\bar{3}m$) existent des couches d'octaédres CdCl_6 perpendiculaires à $[111]$ la présence

d'une molécule d'eau dans $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conduit à un arrangement d'octaédres CdOCl_5 en chaînes.

Références

- BAUR, W. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 815–826.
 CERRINI, S. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 130–133.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
 HARTMAN, P. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 78–80.
 HERING, H. (1936). *Ann. Chim.* (II) **5**, 494–497.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 MITSCHLER, A., FISCHER, J. & WEISS, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 236–240.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 PAULING, L. & HOARD, J. L. (1930). *Z. Kristallogr.* **74**, 546–551.
 PREWITT, C. T. (1962). *Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee.
 SWANSON, H. E. & FUYAT, R. K. (1953). *Natl. Bur. Std. Circ.* **539**, II, 27.
 VAND, V., EILAND, D. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.