

NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

WANG, F. E., KANDA, F. A., MISKELL, C. F. & KING, A. J. (1965). *Acta Cryst.* 18, 24–31.

WIETING, J. (1961). *Naturwissenschaften*, 48, 401.

YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHÉ, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* 10, 73–74.

Acta Cryst. (1980). B36, 1744–1746

Structure de Cd₃AsCl₃ et Données Cristallographiques de Cd₃PCl₃

PAR A. REBBAH, J. YAZBECK ET A. DESCHANVRES

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

(Reçu le 11 juillet 1979, accepté le 1 février 1980)

Abstract

Cd₃AsCl₃, $M_r = 518.48$, and Cd₃PCl₃, $M_r = 474.53$, crystallize in space group *Pnma* with four formula units per cell of dimensions: Cd₃AsCl₃ $a = 13.144$ (5), $b = 8.102$ (2), $c = 7.082$ (3) Å, $V = 764.18$ Å³, $Z = 4$, $d_m = 4.58$ (3), $d_c = 4.56$ Mg m⁻³; Cd₃PCl₃ $a = 12.97$ (1), $b = 7.92$ (1), $c = 6.95$ (2) Å, $V = 713.92$ Å³, $Z = 4$, $d_m = 4.44$ (3), $d_c = 4.41$ Mg m⁻³. The Cd₃AsCl₃ structure was refined by anisotropic least-squares calculations based on 1505 independent reflections recorded with an automatic four-circle diffractometer. The final R is 0.056 ($R_w = 0.066$). The chlorine atoms form two layers about the levels $z = \frac{1}{4}$ and $z = \frac{3}{4}$. The projection of the chlorine atoms on these planes builds a Kagomé lattice but with rhombic symmetry. In this rectangular lattice, the centers of the hexagons which are vacant correspond to the AsCd₄ tetrahedra and the stacking of the chlorine layers is distorted hexagonal.

I. Introduction

L'étude systématique des systèmes II–V–VII permet de mettre en évidence plusieurs types de phases dont la structure a pu être déterminée.

Dans les différents composés étudiés jusqu'ici le rapport N_e/N_a est inférieur à 8 et les composés étudiés montrent des liaisons polyanioniques, c'est le cas de Cd₄As₂I₃ (Gallay, Allais & Deschanvres, 1975) et Cd₂As₃I (Rebbah, Leclaire, Yazbeck & Deschanvres, 1979).

Lors de la synthèse de cristaux de Cd₂XCl₂ ($X = \text{As, P}$) par transport en phase vapeur, il peut apparaître d'autres combinaisons: c'est ainsi que nous avons

obtenu les deux composés isotypes Cd₃PCl₃ de couleur vert foncé et Cd₃AsCl₃ de couleur vert clair dont l'existence avait été mentionnée par Puff & Berg (1966). Pour ces phases le rapport N_e/N_a est égal à 8 ce qui, d'après le critère de Pearson (1964), nous permet de penser que leurs structures correspondent à des composés de valences normaux.

II. Partie expérimentale

Nous avons préparé Cd₃XCl₃ ($X = \text{As, P}$) par transport en phase vapeur suivant le schéma réactionnel:



Pratiquement, on introduit le mélange homogène dans une ampoule de verre scellée sous vide. Ce mélange est placé en zone chaude (693 K), les cristaux se forment au bout de 48 h en zone froide dans une gamme de température s'étendant de 613 à 653 K.

La densité des cristaux, mesurée à 298 K dans le tétrachlorure de carbone par la méthode pycnométrique, et leur analyse chimique conduisent aux résultats donnés dans le Tableau 1.

1. Caractéristiques cristallines

L'étude préliminaire de monocristaux de Cd₃PCl₃ et Cd₃AsCl₃ à la chambre de précession montre que les mailles sont orthorhombiques. Les extinctions observées dans les deux cas sont celles des groupes *Pn2₁a* et *Pnma*. Ces caractéristiques cristallines, résumées dans le Tableau 1, sont en accord avec celles publiées par Puff & Berg (1966) pour le composé Cd₃AsCl₃. Les paramètres de la maille de Cd₃AsCl₃ ainsi que leurs

Tableau 1. Analyse chimique et données cristallographiques de Cd_3AsCl_3 et Cd_3PbCl_3

Formule chimique	Cd_3AsCl_3			Cd_3PbCl_3		
	Cd (%)	As (%)	Cl (%)	Cd (%)	P (%)	Cl (%)
Théorique	65,03	14,45	20,51	71,06	6,53	22,41
Expérimental	65,09	14,20	20,71	71,33	5,74	22,93
	$a = 13,144 (5) \text{ \AA}^*$			$a = 12,97 (1) \text{ \AA}^\dagger$		
	$b = 8,102 (2)$			$b = 7,92 (1)$		
	$c = 7,082 (3)$			$c = 6,95 (2)$		
	$d_c = 4,56 \text{ Mg m}^{-3}$			$d_c = 4,41 \text{ Mg m}^{-3}$		
	$d_m = 4,58 (3)$			$d_m = 4,44 (3)$		
	Groupe spatial: $Pn2_1a$, $Pnma$			Groupe spatial: $Pn2_1a$, $Pnma$		
	$Z = 4$			$Z = 4$		

* Les paramètres de la maille ainsi que leurs écarts types ont été déterminés par moindres carrés à partir de 25 réflexions indépendantes mesurées sur diffractomètre automatique.

† Les paramètres de la maille ainsi que leurs écarts types ont été obtenus par affinement effectué à partir de données angulaires d'un diagramme de poudre.

écarts types ont été déterminés par moindres carrés à partir de 25 réflexions indépendantes mesurées sur diffractomètre automatique. Les paramètres de la maille de Cd_3PbCl_3 ainsi que leurs écarts types ont été obtenus par affinement effectué à partir de données angulaires d'un diagramme de poudre.

2. Enregistrement des intensités de Cd_3AsCl_3

La mesure des intensités a été réalisée à partir d'un cristal de dimension moyenne 0,2 mm conduisant à un μR de 2,77. L'enregistrement du spectre a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) réfléchi par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 35^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $S = (1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$. La vitesse de balayage a été ajustée de façon à obtenir ou à approcher $\sigma(I)/I = 0,020$ pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu est déterminé en augmentant de 25% l'intervalle de balayage de part et d'autre de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 6000 s a permis de vérifier la stabilité de l'enregistrement. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et polarisation. Nous avons appliqué des corrections d'absorption en assimilant le cristal à une sphère de diamètre 0,2 mm: 1505 réflexions satisfaisant au test $I \geq 3\sigma(I)$ ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

3. Détermination de la structure de Cd_3AsCl_3

Les atomes de cadmium et d'arsenic ont été localisés par l'étude de la fonction de Patterson tridimen-

sionnelle. La considération des sections de Harker a facilité la détermination des sites. Des synthèses de Fourier successives utilisant les signes des contributions de ces atomes aux facteurs de structure confirment la détermination de ces sites en conformité avec le groupe spatial $Pnma$ et font apparaître l'ensemble de l'arrangement, quelques cycles d'affinement isotrope par moindres carrés avec une matrice complète conduisent à une valeur du résidu cristallographique R de 12.6%.

Les facteurs de diffusion atomiques que nous avons utilisés sont ceux calculés par Cromer & Waber (1965). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées à tous les atomes en utilisant les valeurs de Cromer (1965).

Un calcul de R tenant compte de tous les atomes en les affectant d'un facteur d'agitation thermique anisotrope conduit à une valeur finale de $R = 0,056$ l'indice pondéré étant alors égal à $R_w = 0,066$ ($w = 1/\sigma^2$ avec σ déduit des mesures faites par le diffractomètre).*

Les valeurs finales des coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 2. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont données dans les Tableaux 3 et 4.

* 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 35131: 10 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.

Tableau 2. Coordonnées atomiques pour Cd_3AsCl_3 et facteurs de température équivalents

Les écarts standards sont donnés entre parenthèses.

	Site	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Cd(1)	4(c)	0,08781 (5)	0,25	0,49734 (7)	2,07
Cd(2)	4(a)	0,0	0,0	0,0	2,50
Cd(3)	4(c)	0,25854 (5)	0,25	0,00100 (9)	2,33
As	4(c)	0,08218 (5)	0,25	0,14361 (9)	1,17
Cl(1)	4(c)	0,4179 (1)	0,25	-0,1926 (2)	1,87
Cl(2)	8(d)	0,1690 (1)	0,4784 (2)	-0,3054 (2)	2,00

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et écarts types entre parenthèses

Code de notation: les atomes dont la notation porte en exposant les indices i , ont respectivement les coordonnées:

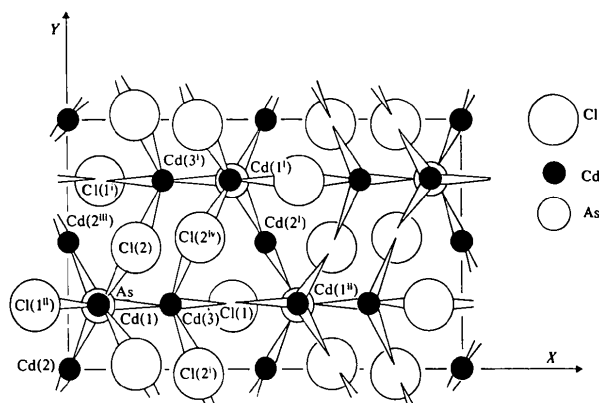
- (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ (iii) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$
(ii) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$ (iv) $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

As—Cd(1)	2,506 (1)	Cd(3)—Cl(1)	2,503 (1)
As—Cd(2)	2,5107 (6)	Cd(3)—Cl(2 ¹)	2,762 (2)
As—Cd(3)	2,528 (1)	Cd(3 ¹)—Cl(2)	2,762 (2)
As—Cd(2 ¹¹¹)	2,5107 (6)	Cd(3 ¹)—Cl(1 ¹)	2,503 (2)
Cd(1)—Cl(2)	2,552 (2)	Cd(2 ¹)—Cl(1)	3,163 (1)
Cd(1)—Cl(1 ¹¹)	2,627 (2)	Cd(2 ¹)—Cl(2 ^{1v})	3,105 (1)

Tableau 4. Angles de liaisons ($^\circ$)

Code de notation: cf. Tableau 3.

$\text{Cd}(1)\text{—As—Cd}(2)$	114,68 (2)	$\text{Cl}(1)\text{—Cd}(3)\text{—Cl}(2^1)$	89,60 (3)
$\text{Cd}(1)\text{—As—Cd}(3)$	111,85 (2)	$\text{As—Cd}(3)\text{—Cl}(2^1)$	93,04 (4)
$\text{Cd}(1)\text{—As—Cd}(2^{\text{III}})$	114,68 (2)	$\text{As—Cd}(1)\text{—Cl}(2)$	124,01 (4)
$\text{Cd}(2)\text{—As—Cd}(3)$	103,45 (2)	$\text{As—Cd}(1)\text{—Cl}(1^{\text{II}})$	120,07 (2)
$\text{Cd}(2)\text{—As—Cd}(2^{\text{III}})$	107,55 (2)	$\text{Cl}(2)\text{—Cd}(1)\text{—Cl}(1^{\text{II}})$	93,86 (4)
$\text{Cd}(3)\text{—As—Cd}(2^{\text{III}})$	103,45 (2)	$\text{Cd}(3)\text{—Cl}(1)\text{—Cd}(1^{\text{II}})$	115,03 (4)
$\text{As—Cd}(3)\text{—Cl}(2^{\text{IV}})$	96,77 (3)	$\text{Cd}(3)\text{—Cl}(2^{\text{IV}})\text{—Cd}(1^{\text{I}})$	116,75 (5)
$\text{Cl}(1)\text{—Cd}(3)\text{—Cl}(2^{\text{IV}})$	89,04 (4)	$\text{Cd}(1)\text{—Cl}(2)\text{—Cd}(3^{\text{I}})$	116,75 (5)

Fig. 1. Projection de la structure sur le plan ab montrant l'entourage des divers atomes.

4. Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure de Cd_3AsCl_3 sur le plan ab . Cette structure est caractérisée par des tétraèdres AsCd_4 disposés en files parallèles à l'axe b , les tétraèdres échangeant chacun un sommet. Cette charpente rassemble tous les atomes d'arsenic et de cadmium de la structure; les atomes de chlore sont situés dans les cavités entre les files.

Cette disposition conduit aux environnements suivants:

— Les atomes $\text{Cd}(2)$ sont communs à deux tétraèdres AsCd_4 . Ils sont liés principalement à deux arsenic situés à 2,51 Å. Les liaisons $\text{Cd}(2)\text{—Cl}$ sont beaucoup plus longues (de 3,10 à 3,16 Å) et peuvent être considérées comme des liaisons résiduelles.

— Les atomes $\text{Cd}(3)$ sont pratiquement situés dans les plans $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$, leur voisinage est constitué d'un atome d'arsenic situé à 2,53 Å et de trois chlore dont les distances s'échelonnent de 2,50 à 2,76 Å.

— Les atomes $\text{Cd}(1)$ sont reliés à un atome d'arsenic situé à 2,50 Å et à trois atomes de chlore dont les distances varient de 2,55 à 2,63 Å.

— Les atomes d'arsenic occupent le centre d'un tétraèdre régulier légèrement déformé dont la base, approximativement parallèle au plan $xy0$, est définie par les atomes de cadmium $\text{Cd}(2)$, $\text{Cd}(3)$ et $\text{Cd}(2^{\text{III}})$ situés à des distances de 2,51 et 2,53 Å. Le quatrième sommet du tétraèdre est formé par l'atome de cadmium $\text{Cd}(1)$ situé au dessus de l'atome d'arsenic parallèle-

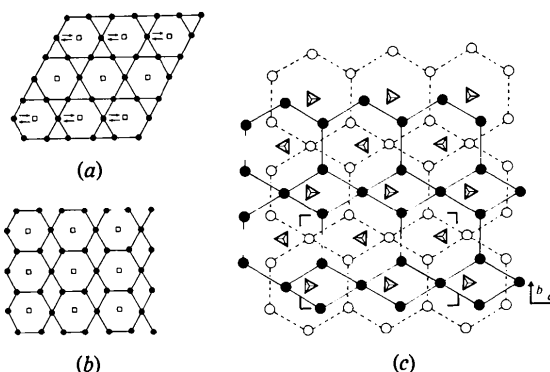


Fig. 2. (a) Réseau de Kagomé. (b) Réseau obtenu par réarrangement des lacunes dans (a). (c) Empilement de type hexagonal déformé des feuillets Cl dans Cd_3AsCl_3 ; \circ Cl au voisinage du plan de cote $z = \frac{1}{2}$; \bullet Cl au voisinage du plan de cote $z = \frac{3}{4}$; triangle: tétraèdre AsCd_4 .

ment à c à 2,50 Å. Les distances Cd—As sont constantes; elles sont comparables à celles qui ont été mesurées dans les composés Cd_3As_2 (2,51 et 2,55 Å; Steigmann & Goodyear, 1968) et $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3$ (2,55 et 2,57 Å; Gallay, Allais & Deschanvres, 1975). Il est également à remarquer que l'agitation thermique de cet atome est plus faible.

— Les atomes de chlore $\text{Cl}(1)$ et $\text{Cl}(2)$ ont des environnements analogues constitués de deux plus proches voisins cadmium. Les autres voisins cadmium sont sensiblement plus éloignés et ne correspondent qu'à des liaisons résiduelles ($\text{Cd—Cl} \approx 3,10; 3,18$ Å). Il est à noter que les plans constitués par les atomes de chlore et leurs deux plus proches voisins sont parallèles à l'axe c . Les distances Cd—Cl sont voisines de la somme des rayons covalents tétraédriques. Les atomes de chlore relient donc les tétraèdres AsCd_4 .

On peut également remarquer que les atomes de chlore situés au voisinage des plans de cote moyenne $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ constituent chacun un feuillet. La projection des atomes de chlore sur ces plans détermine un réseau analogue à celui de Kagomé mais avec une symétrie rectangulaire (Fig. 2b). Dans ce réseau rectangulaire le centre des hexagones non occupés correspond aux tétraèdres AsCd_4 et l'empilement des feuillets Cl est de type hexagonal déformé (Fig. 2c).

Références

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 GALLAY, J., ALLAIS, G. & DESCHANVRES, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2274–2276.
 PEARSON, W. B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1–15.
 PUFF, H. & BERG, J. (1966). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **343**, 259–267.
 REBBAH, A., LECLAIRE, A., YAZBECK, J. & DESCHANVRES, A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2197–2199.
 STEIGMANN, G. A. & GOODYEAR, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1062–1067.