

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Cd₄As₂Br₃Mohammed Kars,^{a*} Thierry Roisnel,^b Vincent Dorcet,^b
Allaoua Rebbah^a and L. Carlos Otero-Díaz^c^aUniversité Houari-Boumediene, Faculté de Chimie, Laboratoire Sciences des Matériaux, BP 32 El-Alia Bab-Ezzouar, Algeria, ^bCentre de Diffraction X, Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, France, and ^cDepartamento Inorgánica, Facultad C.C. Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain
Correspondence e-mail: mkarsdz@yahoo.fr

Received 17 February 2014; accepted 20 February 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 150$ K; mean $\sigma(\text{As}-\text{As}) = 0.001$ Å; R factor = 0.039; wR factor = 0.092; data-to-parameter ratio = 51.2.

Single crystals of Cd₄As₂Br₃ (tetracadmium biarsenide tri-bromide) were grown by a chemical transport reaction. The structure is isotypic with the members of the cadmium and mercury pnictidohalides family with general formula $M_4A_2X_3$ ($M = \text{Cd}, \text{Hg}$; $A = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and contains two independent As atoms on special positions with site symmetry $\bar{3}$ and two independent Cd atoms, of which one is on a special position with site symmetry $\bar{3}$. The Cd₄As₂Br₃ structure consists of AsCd₄ tetrahedra sharing vertices with isolated As₂Cd₆ octahedra that contain As–As dumbbells in the centre of the octahedron. The Br atoms are located in the voids of this three-dimensional arrangement and bridge the different polyhedra through Cd···Br contacts.

Related literature

For structural data of the title compound extracted from X-ray powder diffraction data, see: Suchow & Stemple (1963); Rebbah & Deschanvres (1981). For classification and bond character of cadmium and mercury pnictidohalides, see: Rebbah & Rebbah (1994). For the relationship between the crystal and electronic structures based on the Zintl–Klemm concept for interpreting and predicting the properties of these phases, see: Shevelkov & Shatruck (2001). For isotypic cadmium pnictidohalides, see: Gallay *et al.* (1975); Kassama *et al.* (1994) and for isotypic mercury pnictidohalides, see: Labbé *et al.* (1989); Shevelkov *et al.* (1996).

Experimental

Crystal data

Cd ₄ As ₂ Br ₃	$Z = 8$
$M_r = 839.17$	Mo $K\alpha$ radiation
Cubic, $Pa\bar{3}$	$\mu = 26.70 \text{ mm}^{-1}$
$a = 12.625$ (4) Å	$T = 150$ K
$V = 2012.4$ (6) Å ³	$0.21 \times 0.20 \times 0.17 \text{ mm}$

Data collection

Bruker APEXII diffractometer	6624 measured reflections
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2001)	1485 independent reflections
$T_{\min} = 0.005$, $T_{\max} = 0.011$	1238 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.088$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$	29 parameters
$wR(F^2) = 0.092$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.93 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1.09$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.57 \text{ e \AA}^{-3}$
1485 reflections	

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR97 (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: DIAMOND (Brandenburg & Putz, 1999); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012) and CRYSCAL (Roisnel, 2013).

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: VN2080).

References

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Brandenburg, K. & Putz, H. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2001). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINTE*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Gallay, J., Allais, G. & Deschanvres, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2274–2276.
- Kassama, I., Kheit, M. & Rebbah, A. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 248–251.
- Labbé, Ph., Ledésert, M., Raveau, B. & Rebbah, A. (1989). *Z. Kristallogr.* **187**, 117–123.
- Rebbah, A. & Deschanvres, A. (1981). *Ann. Chim.* **6**, 585–590.
- Rebbah, H. & Rebbah, A. (1994). *J. Solid State Chem.* **113**, 1–8.
- Roisnel, T. (2013). *CRYSCAL*. University of Rennes, France.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Shevelkov, A. V., Dikarev, E. V. & Popovkin, B. A. (1996). *J. Solid State Chem.* **126**, 324–327.
- Shevelkov, A. V. & Shatruck, M. M. (2001). *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **113**, 337–352.
- Suchow, L. & Stemple, N. R. (1963). *J. Electrochem. Soc.* **110**, 766–769.

supporting information

Acta Cryst. (2014). E70, i15 [doi:10.1107/S160053681400395X]

Cd₄As₂Br₃

Mohammed Kars, Thierry Roisnel, Vincent Dorcet, Allaoua Rebbah and L. Carlos Otero-Díaz

S1. Comment

Le composé Cd₄As₂Br₃ a été étudié au préalable par diffraction des rayons *X* sur poudre (Suchow & Stemple, 1963; Rebbah & Deschanvres, 1981). Ce composé appartient à la famille des composés semi-conducteurs de formule générale $M_4A_2X_3$ ($M = \text{Cd, Hg}$; $A = \text{P, As, Sb}$; $X = \text{Cl, Br, I}$), connue sous le nom de halogénopnictures de cadmium et de mercure (Rebbah & Rebbah, 1994; Shevelkov & Shatruck, 2001). La principale caractéristique de ces composés polyanioniques est la présence de liaisons anion-anion ($A-A$). Dans le composé Cd₄As₂Br₃ il existe deux types d'atomes d'arsenic ayant une coordination tétraédrique légèrement déformée. Les atomes d'arsenic de type As1 sont entourés de trois atomes Cd1 et un atome As1 de même type formant ainsi un doublet As₁₂. Les distances anion-anion As1—As1 [2.3945 (19) Å] et Cd1—As1 [2.5595 (5) Å] sont comparables à celles observées dans d'autres composés polyanioniques de la même famille: Cd₄As₂I₃ [As1—As1 = 2.397 (5) Å et Cd1—As1 = 2.574 (5) Å], Gallay *et al.* (1975); Hg₄As₂I₃ [As1—As1 = 2.415 (2) Å], Labbé *et al.* (1989); Hg₄As₂Br₃ [As1—As1 = 2.37 (2) Å], Shevelkov *et al.* (1996). Les angles Cd1—As1—Cd1 et As1—As1—Cd1 qui valent 107.99 (2)° et 110.91 (2)° respectivement, indiquent un tétraèdre légèrement distordu. Les deux tétraèdres correspondant à une même liaison As1—As1 forment un groupement octaédrique As(1)₂Cd₆. Les atomes d'arsenic de type As2 ne forment pas de paire anionique et sont entourés de quatre atomes de cadmium: un atome Cd2 à 2.5655 (13) Å et trois atomes Cd1 à 2.5400 (6) Å, ces distances sont très voisines de celles autour de l'atome As1. Le tétraèdre As2Cd₄ est aussi légèrement distordu avec des angles Cd1—As2—Cd1 et Cd1—As2—Cd2 de 118.414 (12)° et 97.29 (3)° respectivement. La charpente de cette structure est ainsi formée par des octaèdres As₁₂Cd₆ déterminant des files parallèles dans les trois directions. L'interconnexion de ces files est assurée par les tétraèdres As₂Cd₄, déterminant des cavités occupées par les atomes de brome. Ces atomes de brome assurent la cohésion de la structure par l'intermédiaire de liaisons Cd—Br en reliant d'une part deux groupements octaédriques As₁₂Cd₆ et d'autre part un groupement octaédrique As₁₂Cd₆ avec un groupement tétraédrique As₂Cd₄. La plus courte distance 2.7596 (7) Å est proche de celles trouvées dans Cd₄P₂Br₃ [2.733 (2) Å, Kassama *et al.* 1994] ou dans Cd₄PA₂Br₃ [2.760 (5) Å, Rebbah & Deschanvres, 1981]. Enfin l'équilibre des charges dans ce composé peut s'écrire: Cd₄⁺²As₁⁻²As₂⁻³Br₃⁻.

S2. Experimental

Les cristaux de Cd₄As₂Br₃ ont été préparés par transport en phase vapeur à partir d'un mélange stoechiométrique des éléments Cd, As et de CdBr₂. Le mélange est broyé puis introduit dans un tube en quartz scellé; des cristaux de couleur rouge foncée sont obtenus après un chauffage à 1073 K durant une semaine.

S3. Refinement

La structure a été déterminée par isotopie aux halogénopnictures de cadmium et de mercure de formule générale $M_4A_2X_3$ ($M = \text{Cd, Hg}$; $A = \text{P, As, Sb}$; $X = \text{Cl, Br, I}$). En fin d'affinement, la carte de densité électronique obtenue est: $\rho_{\text{max}} = 1.932 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ (localisée à 0.61 Å de Cd1) et $\rho_{\text{min}} = -1.571 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ (localisée à 1.16 Å de Br1).

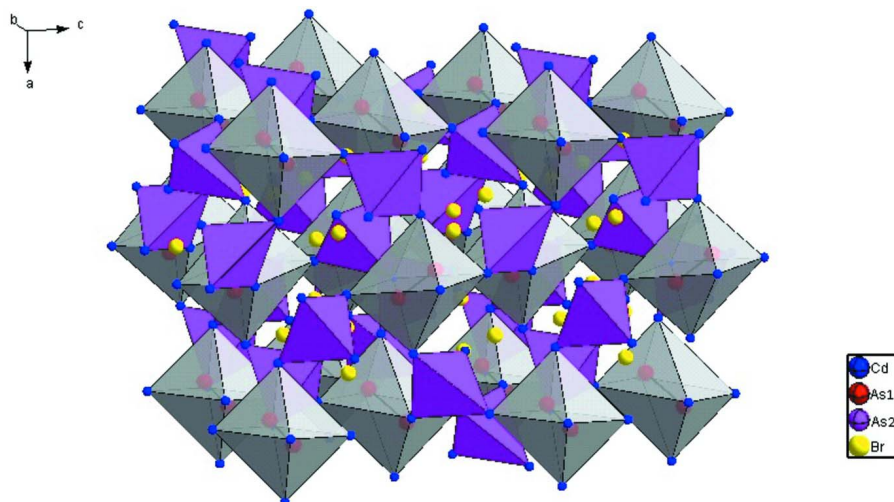


Figure 1

Structure de $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{Br}_3$ montrant les files octaédriques $\text{As}(1)_2\text{Cd}_6$ (en gris) reliées par les tétraèdres $\text{As}(2)\text{Cd}_4$ (en violet).

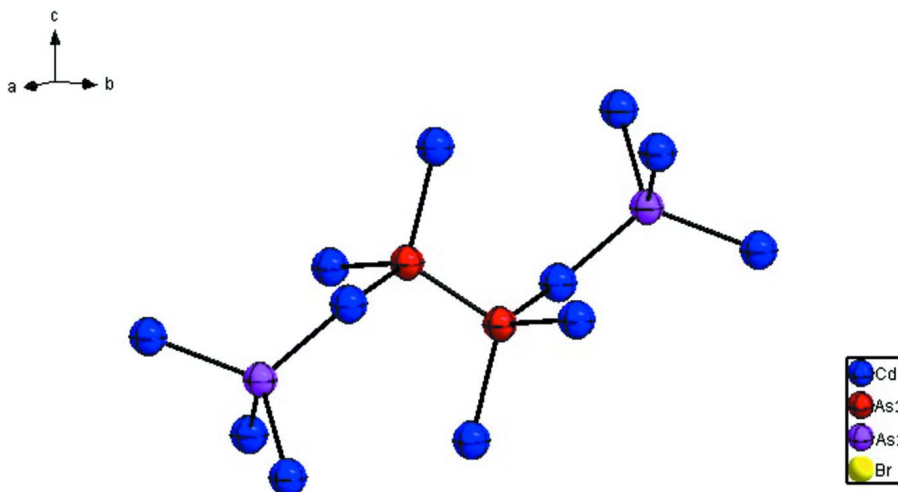


Figure 2

Environnement tétraédrique distordu des atomes de As, avec un déplacement des ellipsoïdes à 95% de probabilité.

Tetracadmium diarsenide tribromide

Crystal data

$\text{Cd}_4\text{As}_2\text{Br}_3$

$M_r = 839.17$

Cubic, $P\bar{a}3$

Hall symbol: $-P\ 2ac\ 2ab\ 3$

$a = 12.625\ (4)\ \text{\AA}$

$V = 2012.4\ (6)\ \text{\AA}^3$

$Z = 8$

$F(000) = 2904$

$D_x = 5.54\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 1340 reflections

$\theta = 2.8\text{--}34.9^\circ$

$\mu = 26.70\ \text{mm}^{-1}$

$T = 150\ \text{K}$

Prism, red

$0.21 \times 0.2 \times 0.17\ \text{mm}$

Data collection

Bruker APEXII diffractometer	1485 independent reflections
Graphite monochromator	1238 reflections with $I > 2\sigma(I)$
CCD rotation images, thin slices scans	$R_{\text{int}} = 0.088$
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2001)	$\theta_{\text{max}} = 34.9^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.8^\circ$
$T_{\text{min}} = 0.005$, $T_{\text{max}} = 0.011$	$h = -17 \rightarrow 15$
6624 measured reflections	$k = -20 \rightarrow 10$
	$l = -12 \rightarrow 19$

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0052P)^2 + 11.0012P]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.092$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.003$
$S = 1.09$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.93 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1485 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.57 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
29 parameters	Extinction correction: SHELXL97 (Sheldrick, 2008), $F_c^* = kFc[1 + 0.001x\text{Fc}^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 restraints	Extinction coefficient: 0.00161 (12)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cd1	0.02627 (4)	-0.01237 (4)	0.24906 (3)	0.00853 (12)
Cd2	0.21971 (3)	0.21971 (3)	0.21971 (3)	0.00892 (16)
As1	0.44525 (4)	0.44525 (4)	0.44525 (4)	0.00244 (19)
As2	0.10239 (5)	0.10239 (5)	0.10239 (5)	0.00298 (19)
Br1	0.18751 (5)	0.43173 (4)	0.26201 (5)	0.00566 (13)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cd1	0.0091 (2)	0.0118 (2)	0.00468 (19)	-0.00282 (14)	0.00066 (14)	0.00389 (14)
Cd2	0.00892 (16)	0.00892 (16)	0.00892 (16)	-0.00209 (14)	-0.00209 (14)	-0.00209 (14)
As1	0.00244 (19)	0.00244 (19)	0.00244 (19)	0.00002 (17)	0.00002 (17)	0.00002 (17)
As2	0.00298 (19)	0.00298 (19)	0.00298 (19)	0.00131 (18)	0.00131 (18)	0.00131 (18)
Br1	0.0036 (2)	0.0050 (2)	0.0083 (3)	0.00048 (17)	-0.00135 (18)	-0.00099 (18)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Cd1—As2	2.5400 (5)	As1—As1 ^{vi}	2.3945 (19)
Cd1—As1 ⁱ	2.5595 (5)	As1—Cd1 ^{vii}	2.5594 (9)
Cd1—Br1 ⁱⁱ	2.7933 (11)	As1—Cd1 ^{viii}	2.5595 (5)
Cd1—Br1 ⁱⁱⁱ	2.9999 (8)	As1—Cd1 ^{ix}	2.5595 (5)
Cd2—As2	2.5655 (13)	As2—Cd1 ^v	2.5400 (6)
Cd2—Br1 ^{iv}	2.7596 (11)	As2—Cd1 ^{iv}	2.5400 (5)
Cd2—Br1	2.7596 (7)	Br1—Cd1 ^x	2.7932 (11)
Cd2—Br1 ^v	2.7596 (7)	Br1—Cd1 ^{vii}	2.9999 (8)
As2—Cd1—As1 ⁱ	140.50 (3)	Cd1 ^{vii} —As1—Cd1 ^{viii}	107.99 (2)
As2—Cd1—Br1 ⁱⁱ	118.24 (3)	As1 ^{vi} —As1—Cd1 ^{ix}	110.91 (2)
As1 ⁱ —Cd1—Br1 ⁱⁱ	97.55 (2)	Cd1 ^{vii} —As1—Cd1 ^{ix}	107.99 (2)
As2—Cd1—Br1 ⁱⁱⁱ	106.62 (2)	Cd1 ^{viii} —As1—Cd1 ^{ix}	107.99 (2)
As1 ⁱ —Cd1—Br1 ⁱⁱⁱ	91.57 (2)	Cd1 ^v —As2—Cd1	118.414 (12)
Br1 ⁱⁱ —Cd1—Br1 ⁱⁱⁱ	85.291 (15)	Cd1 ^v —As2—Cd1 ^{iv}	118.414 (14)
As2—Cd2—Br1 ^{iv}	125.922 (19)	Cd1—As2—Cd1 ^{iv}	118.416 (17)
As2—Cd2—Br1	125.923 (19)	Cd1 ^v —As2—Cd2	97.29 (3)
Br1 ^{iv} —Cd2—Br1	89.07 (3)	Cd1—As2—Cd2	97.29 (3)
As2—Cd2—Br1 ^v	125.922 (17)	Cd1 ^{iv} —As2—Cd2	97.29 (3)
Br1 ^{iv} —Cd2—Br1 ^v	89.07 (3)	Cd2—Br1—Cd1 ^x	112.19 (2)
Br1—Cd2—Br1 ^v	89.07 (2)	Cd2—Br1—Cd1 ^{vii}	108.48 (2)
As1 ^{vi} —As1—Cd1 ^{vii}	110.91 (3)	Cd1 ^x —Br1—Cd1 ^{vii}	104.66 (2)
As1 ^{vi} —As1—Cd1 ^{viii}	110.91 (2)		
As1 ⁱ —Cd1—As2—Cd1 ^v	90.34 (7)	Br1 ^{iv} —Cd2—As2—Cd1	129.443 (19)
Br1 ⁱⁱ —Cd1—As2—Cd1 ^v	-117.28 (4)	Br1—Cd2—As2—Cd1	-110.56 (2)
Br1 ⁱⁱⁱ —Cd1—As2—Cd1 ^v	-23.66 (5)	Br1 ^v —Cd2—As2—Cd1	9.442 (19)
As1 ⁱ —Cd1—As2—Cd1 ^{iv}	-114.45 (6)	Br1 ^{iv} —Cd2—As2—Cd1 ^{iv}	-110.56 (2)
Br1 ⁱⁱ —Cd1—As2—Cd1 ^{iv}	37.93 (6)	Br1—Cd2—As2—Cd1 ^{iv}	9.443 (19)
Br1 ⁱⁱⁱ —Cd1—As2—Cd1 ^{iv}	131.55 (4)	Br1 ^v —Cd2—As2—Cd1 ^{iv}	129.44 (2)
As1 ⁱ —Cd1—As2—Cd2	-12.05 (5)	As2—Cd2—Br1—Cd1 ^x	27.93 (3)
Br1 ⁱⁱ —Cd1—As2—Cd2	140.33 (2)	Br1 ^{iv} —Cd2—Br1—Cd1 ^x	163.39 (3)
Br1 ⁱⁱⁱ —Cd1—As2—Cd2	-126.06 (2)	Br1 ^v —Cd2—Br1—Cd1 ^x	-107.53 (3)
Br1 ^{iv} —Cd2—As2—Cd1 ^v	9.443 (19)	As2—Cd2—Br1—Cd1 ^{vii}	143.055 (14)
Br1—Cd2—As2—Cd1 ^v	129.44 (2)	Br1 ^{iv} —Cd2—Br1—Cd1 ^{vii}	-81.486 (14)
Br1 ^v —Cd2—As2—Cd1 ^v	-110.557 (19)	Br1 ^v —Cd2—Br1—Cd1 ^{vii}	7.60 (2)

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y-1/2, z$; (ii) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-y+1/2, z-1/2, x$; (iv) y, z, x ; (v) z, x, y ; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $z, -x+1/2, y+1/2$; (viii) $y+1/2, z, -x+1/2$; (ix) $-x+1/2, y+1/2, z$; (x) $-x, y+1/2, -z+1/2$.