

(0.861 Å; Shannon & Prewitt, 1970) and the average OH<sup>-</sup> radius of 1.52 (3) Å determined in other seven-coordinated metal hydroxide oxide systems (Christensen, 1965) is in good agreement with the average Lu—O(2) bond length. Even though the O...O contact distances could be considered close enough for hydrogen bonding, an infrared study of LuOOH clarified any such misinterpretation. Table 2 presents pertinent interatomic distances and angles.

The crystallographic analysis of an extremely small single crystal of LuOOH has expanded our base of structural refinements. The refinement has also provided more information related to the Lu—O bond length for which only a scant number of articles have been published. Further, it is believed that this study describes the first heptacoordinated Lu structure involving seven O atoms.

Table 2. Interatomic distances (Å) and bond angles (°)

Lu—O(1)	2.36 (2)	O(1)—Lu—O(1)	78.9 (12)
	2.24 (4)		83.3 (11)
	2.13 (4)		97.4 (11)
Lu—O(2)	2.42 (2)	O(1)—Lu—O(2)	152.9 (16)
	2.38 (3)		75.0 (11)
O(1)—O(2)	3.08 (4)	O(2)—Lu—O(1)	75.6 (9)
	2.76 (4)		80.2 (8)
	2.86 (3)	O(2)—Lu—O(2)	132.1 (11)
O(1)—O(1)	3.06 (6)		94.5 (10)
	2.86 (6)		
O(2)—O(2)	2.84 (5)		
	2.89 (5)		

*Acta Cryst.* (1980). B36, 3088–3090

## Structure de l'Hexachlorure de Dicalcium et de Nickel Dodécahydraté

PAR A. LECLAIRE ET M. M. BOREL

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, Laboratoires de Cristallographie—Minéralogie et de Chimie Minérale B, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 7 février 1980, accepté le 16 juillet 1980)

**Abstract.** Cd<sub>2</sub>NiCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O, *Fdd*2, *a* = 24.4219 (21), *b* = 22.3429 (22), *c* = 7.5416 (13) Å, *Z* = 8, *V* = 4115 Å<sup>3</sup>, *D<sub>m</sub>* = 2.31 Mg m<sup>-3</sup>, *μ*<sub>(MoKα)</sub> = 3.76 mm<sup>-1</sup>. The structure was refined to an *R* of 0.031 (*R<sub>w</sub>* = 0.030) with 3034 reflexions [*I* > 3σ(*I*)]. The Cd atom is bonded to five Cl atoms and one H<sub>2</sub>O molecule. The Ni atom is bonded to six H<sub>2</sub>O molecules. The structure consists of infinite chains of CdCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O) octahedra, Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> octahedra and free water molecules held together by hydrogen bonds.

**Introduction.** Nous avons entrepris l'étude d'une série d'halogénures hydratés de formule Cd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>-

The authors thank The Robert A. Welch Foundation for financial support of this investigation (Grant No. AA-668).

### References

- Bond Index of the Determination of Inorganic Crystal Structures* (1969–1977). Institute for Materials Research, Hamilton, Canada.
- CHRISTENSEN, A. N. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1391–1396, 1504–1505.
- DEMITRAS, G. C., RUSS, C. R., SALMON, G. F., WEBER, J. H. & WEISS, G. S. (1972). *Inorganic Chemistry*, pp. 162–163. New Jersey: Prentice-Hall.
- IBERS, J. A. & HAMILTON, W. C. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 72–151. Birmingham: Kynoch Press.
- KLEVTSOV, P. V. & SHEINA, L. P. (1965). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1**, 912–917.
- KLEVTSOVA, R. F. & KLEVTSOV, P. V. (1964). *Zh. Strukt. Khim.* **5**, 860–865.
- LARSON, A. C. (1967). US Government Reports 3198, 3259, 3309.
- MULLICA, D. F., BEALL, G. W., MILLIGAN, W. O. & OLIVER, J. D. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 263–266.
- MULLICA, D. F. & MILLIGAN, W. O. (1980). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 223–227.
- MULLICA, D. F., MILLIGAN, W. O. & DILLIN, D. R. (1979). *J. Cryst. Growth*, **47**, 635–638.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1046–1047.
- TEMPLETON, D. H. & DAUBEN, C. H. (1954). *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5237–5239.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.

Cl<sub>2(x+y)</sub>·zH<sub>2</sub>O, afin de comparer le comportement structural de chacun des deux cations en présence de l'autre. Nous avons commencé par la détermination du composé de formule Cd<sub>2</sub>NiCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O qui a été mis en évidence par Bassett, Henshall, Sergeant & Shipley (1939) quand ils établirent le diagramme de solubilité CdCl<sub>2</sub>–NiCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O.

Les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles transparentes vert pâle.

Les dosages du cadmium, du nickel et du chlore sont en accord avec la formule pondérale Cd<sub>2</sub>NiCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O.

Les symétries et les extinctions systématiques observées sur les clichés réalisés à l'aide des chambres de

Weissenberg et de Buerger sont caractéristiques du groupe spatial *Fdd2*.

Les paramètres de la maille ont été obtenus à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions soigneusement centrées sur le diffractomètre.

L'enregistrement du spectre de diffraction d'un cristal de  $0,24 \times 0,24 \times 0,72$  mm, enrobé d'huile de paraffine et scellé dans un capillaire en verre de Lindemann, a été réalisé sur un diffractomètre à quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 45^\circ$  avec un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $(1,05 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$  et une ouverture de compteur de  $(2,5 + 0,80 \text{ tg } \theta)$  mm. Les réflexions ayant un  $\sigma(I)/I > 0,018$  ont été remesurées avec une vitesse de balayage ajustée de façon à avoir  $\sigma(I)/I < 0,018$  pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu a été déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% de part et d'autre de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 6000 s a permis de constater que le cristal utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X. Les mesures ont été corrigées des phénomènes de Lorentz, de polarisation et, à l'aide du programme *AGNOSTC* (Coppens,

Tableau 1. Paramètres atomiques et écarts types ( $\times 10^5$ ), et facteurs de température équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Cd	24622 (1)	365 (1)	0	1,86 (1)
Ni	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	21648 (8)	2,02 (1)
Cl(1)	30506 (3)	5522 (3)	25095 (15)	2,19 (1)
Cl(2)	28987 (4)	6805 (3)	-25000 (15)	2,34 (1)
Cl(3)	16767 (4)	8018 (4)	5064 (14)	2,61 (1)
O(1)	32005 (15)	-6301 (15)	-3839 (38)	2,70 (6)
O(2)	17013 (15)	22183 (19)	23042 (82)	3,96 (9)
O(3)	26691 (25)	18910 (16)	2849 (47)	3,98 (10)
O(4)	26828 (17)	18748 (15)	41027 (50)	3,02 (6)
O(5)	34427 (18)	-15285 (19)	19255 (57)	3,46 (7)
O(6)	31748 (18)	22600 (17)	-27721 (51)	3,42 (8)

Tableau 2. Entourage du cadmium

Code de symétrie: (i)  $\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, -y, z + \frac{1}{2}$

Cd-Cl(1)	2,641 (1) \AA	Cd-Cl(2 <sup>ii</sup> )	2,626 (1) \AA
Cd-Cl(1 <sup>i</sup> )	2,613 (1)	Cd-Cl(3)	2,598 (1)
Cd-Cl(2)	2,600 (1)	Cd-O(1)	2,356 (4)
Cl(1)-Cd-Cl(1 <sup>i</sup> )	174,65 (3)°	Cl(2)-Cd-Cl(2 <sup>ii</sup> )	174,63 (3)°
-Cl(2)	93,16 (3)	-Cl(3)	92,58 (3)
-Cl(2 <sup>ii</sup> )	86,23 (3)	-O(1)	86,96 (8)
-Cl(3)	90,53 (3)	Cl(2 <sup>ii</sup> )-Cd-Cl(3)	92,76 (3)
-O(1)	86,99 (8)	-O(1)	87,68 (8)
Cl(1 <sup>i</sup> )-Cd-Cl(2)	87,35 (3)	Cl(3)-Cd-O(1)	177,45 (8)
-Cl(2 <sup>ii</sup> )	92,76 (3)		
-Cl(3)	94,76 (3)		
-O(1)	87,72 (8)		

Tableau 3. Entourage du nickel

Code de symétrie: (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$			
Ni-O(2)	2,052 (4) \AA $\times 2$	O(3)-Ni-O(3 <sup>iii</sup> )	90,2 (2)°
Ni-O(3)	2,008 (4) $\times 2$	-O(4)	89,8 (2) $\times 2$
Ni-O(4)	2,070 (4) $\times 2$	-O(4 <sup>iii</sup> )	179,4 (2) $\times 2$
O(2)-Ni-O(2 <sup>iii</sup> )	174,1 (2)°	O(4)-Ni-O(4 <sup>iii</sup> )	90,2 (2)
-O(3)	91,4 (2) $\times 2$		
-O(3 <sup>iii</sup> )	92,8 (2) $\times 2$		
-O(4)	87,8 (2) $\times 2$		
-O(4 <sup>iii</sup> )	88,0 (2) $\times 2$		

Tableau 4. Entourage des molécules d'eau

O(1)-Cd	2,356 (4) \AA	Cd-O(1)-Cl(3 <sup>i</sup> )	105,8 (1)°
O(1)-Cl(3 <sup>i</sup> )	3,137 (3)*	-O(5)	123,6 (2)
O(1)-O(5)	2,723 (5)*	-O(6 <sup>ii</sup> )	122,3 (2)
O(1)-O(6 <sup>ii</sup> )	2,883 (6)	Cl(3 <sup>i</sup> )-O(1)-O(5)	121,4 (2)
		-O(6 <sup>ii</sup> )	88,6 (1)
O(2)-Ni	2,052 (4)	O(5)-O(1)-O(6 <sup>ii</sup> )	89,8 (2)
O(2)-Cl(3)	3,444 (5)*	Ni-O(2)-Cl(3)	106,2 (2)
O(2)-Cl(3 <sup>ii</sup> )	3,277 (4)*	-Cl(3 <sup>ii</sup> )	113,8 (2)
O(3)-Ni	2,008 (4)	Cl(3)-O(2)-Cl(3 <sup>ii</sup> )	137,0 (2)
O(3)-Cl(3)	3,439 (5)*	Ni-O(3)-Cl(3)	107,5 (2)
O(3)-O(6)	2,742 (6)*	-O(6)	118,9 (2)
O(4)-Ni	2,070 (4)	Cl(3)-O(3)-O(6)	124,8 (2)
O(4)-Cl(1)	3,314 (4)*	Ni-O(4)-Cl(1)	113,8 (1)
O(4)-O(6 <sup>ii</sup> )	2,782 (6)*	-O(6)	118,9 (2)
O(5)-Cl(2 <sup>ii</sup> )	3,246 (4)*	Cl(1)-O(4)-O(6 <sup>ii</sup> )	117,8 (1)
O(5)-Cl(3 <sup>ii</sup> )	3,165 (4)*	Cl(2 <sup>ii</sup> )-O(5)-Cl(3 <sup>ii</sup> )	124,4 (1)
O(5)-O(1)	2,723 (5)	-O(1)	92,9 (1)
O(5)-O(6 <sup>ii</sup> )	2,794 (6)	-O(6 <sup>ii</sup> )	92,7 (1)
		Cl(3 <sup>ii</sup> )-O(5)-O(1)	98,5 (1)
O(6)-O(1 <sup>iii</sup> )	2,883 (6)*	-O(6 <sup>ii</sup> )	113,9 (2)
O(6)-O(5 <sup>ii</sup> )	2,794 (6)*	O(1)-O(5)-O(6 <sup>ii</sup> )	135,7 (2)
O(6)-O(3)	2,742 (6)	O(1 <sup>iii</sup> )-O(6)-O(5 <sup>ii</sup> )	93,9 (2)
O(6)-O(4 <sup>i</sup> )	2,782 (5)	-O(3)	111,3 (2)
		-O(4 <sup>i</sup> )	107,0 (2)
		O(5 <sup>ii</sup> )-O(6)-O(3)	117,7 (2)
		-O(4 <sup>i</sup> )	109,4 (2)
		O(3)-O(6)-O(4 <sup>i</sup> )	115,1 (2)

Code de symétrie

- (i)  $\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$  (vii)  $x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$   
(ii)  $\frac{1}{2} - x, -y, z + \frac{1}{2}$  (viii)  $\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4} + y, z - \frac{1}{4}$   
(iii)  $\frac{1}{2} - x, -y, z$  (ix)  $x, \frac{1}{2} + y, z - \frac{1}{2}$   
(iv)  $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$  (x)  $x, y, z - 1$   
(v)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$   
(vi)  $x, y, z + 1$

\* L'hydrogène est lié à l'atome de la 1ère colonne.

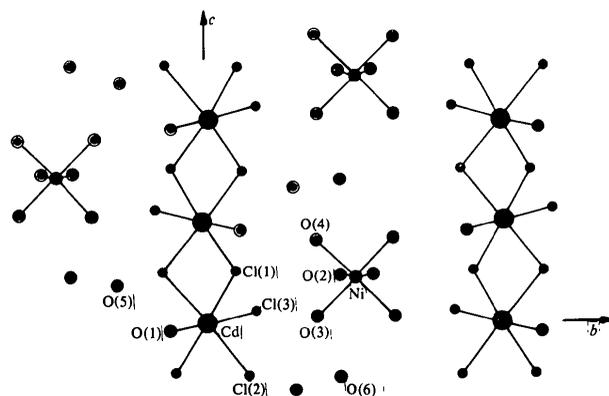


Fig. 1. Projection de la structure selon *a*. Les symboles correspondent à ceux du Tableau 1.

Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965), de l'absorption. 3034 réflexions répondant au critère  $I \geq 3\sigma(I)$  ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

Les positions atomiques ont été déterminées à partir de la déconvolution de la fonction de Patterson et par la méthode de l'atome lourd.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes, avec une pondération en fonction de  $\sin \theta/\lambda$  déterminée à l'aide du programme *NANOVA* de W. C. Hamilton (non publié) conduisit aux facteurs  $R = 0,071$  et  $R_w = 0,079$ .

En faisant ensuite les corrections d'extinction secondaire nous obtenons, après affinement de tous les paramètres, y compris le facteur d'extinction  $g$  (Coppens & Hamilton, 1970), les facteurs suivant:  $R = 0,031$ ;  $R_w = 0,030$ ;  $g = 2,74(5) \times 10^4$  et les paramètres du Tableau 1.\*

Les sections de Fourier différence ne nous ont pas permis de localiser les atomes d'hydrogène. Les affinements réalisés avec des positions des hydrogènes déduites de considérations géométriques et des liaisons hydrogène possibles, divergeaient.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35483: 19 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.

**Discussion.** L'atome de cadmium se trouve au centre d'un octaèdre déformé, constitué de cinq ions chlore et d'une molécule d'eau (Tableau 2). Ces octaèdres  $\text{CdCl}_5(\text{H}_2\text{O})$  sont joints par une arête limitée par deux chlores, et forment des chaînes infinies dans la direction  $c$  qui est l'axe d'allongement du cristal (Fig. 1).

L'atome de nickel est entouré de six molécules d'eau délimitant un octaèdre déformé (Tableau 3).

De plus, l'unité asymétrique contient deux molécules d'eau non liées à des cations. Entre les chaînes  $[\text{CdCl}_5(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  s'empilent alternativement les octaèdres  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$  et les molécules d'eau (Fig. 1).

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par les liaisons hydrogène entre les atomes répertoriés dans le Tableau 4.

Dans ce composé l'ion nickel est entouré de molécules d'eau alors que le cadmium est lié à tous les chlores et à une molécule d'eau qui complète son polyèdre de coordination.

#### Références

- BASSETT, H., HENSHALL, J. H., SERGEANT, G. A. & SHIPLEY, R. H. (1939). *J. Chem. Soc.* pp. 646–653.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 3090–3093

## Structure du Décachlorure de Tétracadmium et de Nickel Monohydraté

PAR A. LECLAIRE ET M. M. BOREL

*Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, Laboratoires de Cristallographie–Minéralogie et de Chimie Minérale B, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France*

(Reçu le 25 février 1980, accepté le 1 août 1980)

**Abstract.**  $\text{Cd}_4\text{NiCl}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.634(2)$ ,  $b = 12.008(1)$ ,  $c = 16.080(4)$  Å,  $\beta = 108.68(2)^\circ$ ,  $V = 1214$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 2.79$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 5.178$  mm<sup>-1</sup>. One Cd atom is bonded to six Cl atoms and the other to five Cl atoms and one H<sub>2</sub>O molecule. The Ni atom is bonded to six H<sub>2</sub>O molecules. The structure consists of infinite chains built up from  $\text{CdCl}_6$  and  $\text{CdCl}_5\text{H}_2\text{O}$  octahedra,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$  octahedra and free water molecules, held together by hydrogen bonds. The final  $R$  value is 0.030.

**Introduction.** Les composés de formule générale  $\text{Cd}_x\text{Ni}_y\text{Cl}_{2(x+y)} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , mis en évidence par Bassett,

Henshall, Sergeant & Shipley (1939) dans le diagramme ternaire  $\text{CdCl}_2$ – $\text{NiCl}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ , permettent de comparer le comportement structural de chacun des deux cations en présence de l'autre.

Après avoir étudié la structure de  $\text{Cd}_2\text{NiCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Leclaire & Borel, 1980) nous avons entrepris la détermination de la structure du composé  $\text{Cd}_4\text{NiCl}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles transparentes de couleur verte très pâle, à peine perceptible sur les petits cristaux.

Les dosages du cadmium, du nickel et du chlore sont en accord avec la formule pondérale  $\text{Cd}_4\text{NiCl}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

0567-7408/80/123090-04\$01.00

© 1980 International Union of Crystallography