

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 suivants:  $R = 0,031$ ;  $R_w = 0,030$ ;  $g = 2,74(5) \times 10^4$  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

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  $P2_1/c$ .

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 en forme d'aiguille de  $0,19 \times 0,10 \times 1,06$  mm, scellé dans un tube capillaire en verre de Lindemann contenant de l'huile de paraffine, a été réalisé sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 37^\circ$  avec un balayage  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $(1,10 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$  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 mesurées à nouveau avec une vitesse de balayage ajustée de façon à avoir ou à approcher  $\sigma(I)/I < 0,018$  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 montré 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, Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965), de l'absorption. 3161 réflexions indépendantes répondant au critère  $I \geq 3\sigma(I)$  ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

Les atomes autres que ceux d'hydrogène ont été localisés à partir de la déconvolution de la fonction de Patterson et par la méthode de 'l'atome lourd'. L'affinement de leurs coordonnées atomiques et de leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope conduit aux facteurs  $R = 0,135$  et  $R_w = 0,185$ . L'affinement fait en tenant compte de l'extinction secondaire (Coppens & Hamilton, 1970) donne  $R = 0,032$ ,  $R_w = 0,041$  et  $g = 5,72(6) \times 10^4$ .

A ce niveau les synthèses de Fourier 'différence' permirent de localiser tous les atomes d'hydrogène présents dans la maille cristalline.

L'affinement de tous les paramètres, avec une pondération en  $\sin \theta/\lambda$  déterminée à l'aide du programme *NANOVA* de W. C. Hamilton (non publié), a conduit aux coordonnées atomiques du Tableau 1 ainsi qu'aux facteurs  $R = 0,030$ ,  $R_w = 0,035$  et  $g = 6,00(6) \times 10^4$ .\*

\* 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 35532: 20 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 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^5$ ,  $\times 10^3$  pour H) et facteurs d'agitation thermique isotrope (B équivalent pour les atomes non hydrogène)

	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B$ (Å <sup>2</sup> )
Cd(1)	-19248 (4)	1811 (3)	6826 (2)	1,95 (1)
Cd(2)	39289 (5)	2565 (2)	19262 (2)	1,96 (1)
Ni	0	0	$\frac{1}{2}$	1,77 (2)
Cl(1)	-55012 (15)	12614 (8)	4764 (8)	1,82 (3)
Cl(2)	-26218 (17)	-7994 (9)	19896 (8)	2,02 (3)
Cl(3)	-13625 (16)	11201 (9)	-7188 (8)	1,92 (3)
Cl(4)	6808 (16)	15468 (9)	17118 (9)	2,11 (3)
Cl(5)	35924 (20)	-9234 (11)	31798 (9)	2,49 (3)
O(1)	59556 (61)	17114 (30)	27304 (27)	2,74 (10)
O(2)	16920 (61)	13620 (31)	55796 (27)	2,91 (10)
O(3)	-2112 (61)	6567 (32)	37677 (25)	2,53 (9)
O(4)	-27144 (68)	7914 (41)	49991 (29)	3,49 (12)
O(5)	34758 (75)	17785 (32)	39963 (29)	3,21 (12)
H(1)	585 (14)	240 (6)	248 (5)	1,3 (1,4)
H(2)	664 (19)	163 (9)	311 (6)	3,8 (2,2)
H(3)	139 (19)	197 (9)	572 (6)	3,5 (2,1)
H(4)	305 (23)	129 (10)	604 (7)	4,7 (2,5)
H(5)	-43 (24)	14 (10)	347 (7)	8,4 (2,8)
H(6)	73 (12)	105 (5)	380 (4)	1,4 (1,2)
H(7)	-321 (20)	76 (9)	552 (6)	4,0 (2,3)
H(8)	-347 (17)	102 (7)	459 (6)	2,5 (1,8)
H(9)	368 (15)	233 (7)	437 (6)	2,2 (1,6)
H(10)	359 (16)	219 (7)	363 (6)	2,6 (1,7)

**Discussion.** La maille cristalline contient des atomes de cadmium de deux types: l'un [Cd(1)] est lié à six atomes de chlore (Tableau 2) et l'autre [Cd(2)] à cinq atomes de chlore et une molécule d'eau (Tableau 3). Ces polyèdres constituent une chaîne parallèle à l'axe  $a$  où les octaèdres  $\text{CdCl}_6$ , joints entre eux par leurs arêtes situées sur des centres de symétrie, forment une ligne brisée sur laquelle se fixent, de part et d'autre, les octaèdres  $\text{Cd}(\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O})$  qui mettent chacun quatre atomes de chlore en commun avec trois octaèdres  $\text{CdCl}_6$  (Fig. 1). Cet arrangement en chaîne conduit à trois types d'atome de chlore: le premier lié à trois cadmiums, le second à deux et le troisième à un seul. Le premier type d'atome de chlore correspond à Cl(1) et

Tableau 2. Environnement de Cd(1) (Å et deg)

Cd(1)-Cl(1)	2,630 (1)	Cd(1)-Cl(3)	2,651 (2)
-Cl(1 <sup>h</sup> )	2,711 (1)	-Cl(3 <sup>h</sup> )	2,668 (2)
-Cl(2)	2,577 (2)	-Cl(4)	2,566 (1)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(1 <sup>h</sup> )	83,36 (4)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(3)	176,95 (4)
-Cl(2)	86,44 (4)	-Cl(3 <sup>h</sup> )	94,22 (4)
-Cl(3)	92,86 (4)	-Cl(4)	91,48 (4)
-Cl(3 <sup>h</sup> )	171,70 (4)		
-Cl(4)	99,22 (4)	Cl(3)-Cd(1)-Cl(3 <sup>h</sup> )	86,04 (4)
		-Cl(4)	91,56 (4)
Cl(1 <sup>h</sup> )-Cd(1)-Cl(2)	91,76 (4)		
-Cl(3)	85,21 (4)	Cl(3 <sup>h</sup> )-Cd(1)-Cl(4)	89,03 (4)
-Cl(3 <sup>h</sup> )	88,36 (4)		
-Cl(4)	175,98 (4)		

Code de symétrie: (i)  $-1 - x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -z$ .

Cl(3), le second à Cl(2) et Cl(4), et le dernier à Cl(5). Le Tableau 4 montre que la longueur moyenne de la liaison Cd—Cl est fonction du nombre d'atomes interagissant avec le chlore.

Tableau 3. Environnement de Cd(2) (Å et deg)

Cd(2)—Cl(1 <sup>III</sup> )	2,757 (2)	Cd(2)—Cl(4)	2,586 (1)
—Cl(2 <sup>III</sup> )	2,589 (2)	—Cl(5)	2,532 (2)
—Cl(3 <sup>II</sup> )	2,699 (1)	—O(1)	2,328 (4)
Cl(1 <sup>III</sup> )—Cd(2)—Cl(2 <sup>III</sup> )	83,61 (4)	Cl(3 <sup>II</sup> )—Cd(2)—Cl(4)	87,96 (4)
—Cl(3 <sup>II</sup> )	83,43 (4)	—Cl(5)	91,94 (4)
—Cl(4)	87,66 (4)	—O(1)	168,1 (1)
—Cl(5)	171,64 (4)	Cl(4)—Cd(2)—Cl(5)	99,16 (4)
—O(1)	86,0 (1)	—O(1)	86,1 (1)
Cl(2 <sup>III</sup> )—Cd(2)—Cl(3 <sup>II</sup> )	94,26 (4)	Cl(5)—Cd(2)—O(1)	99,2 (1)
—Cl(4)	170,68 (4)		
—Cl(5)	89,82 (4)		
—O(1)	89,0 (1)		

Code de symétrie: (ii)  $-x, -y, -z$ ; (iii)  $1 + x, y, z$ .

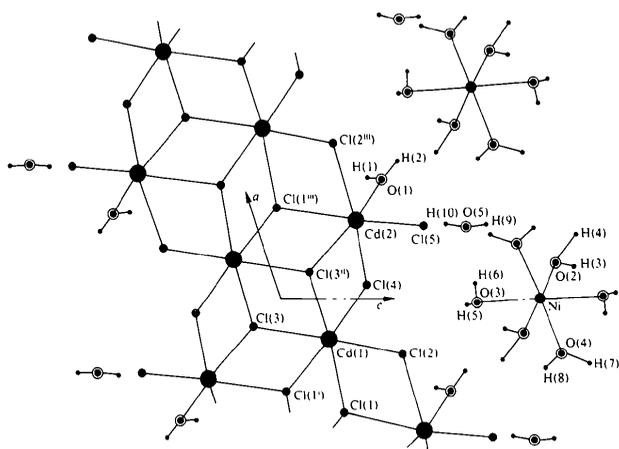


Fig. 1. Projection de la structure selon *b*. Les indices correspondent à ceux des différents tableaux.

L'atome de nickel est au centre d'un octaèdre constitué de molécules d'eau comme dans le composé  $Cd_2NiCl_6 \cdot 12H_2O$  (Leclaire & Borel, 1980) (Tableau 5).

L'unité asymétrique présente aussi une molécule d'eau non liée à des cations.

L'édifice cristallin est constitué de chaînes d'octaèdres de coordination du cadmium entre lesquelles s'insèrent des octaèdres  $Ni(H_2O)_6$  et des molécules d'eau (Fig. 1). La cohésion entre ces divers éléments de la structure est assurée par les liaisons hydrogène répertoriées dans le Tableau 6.

Tableau 4. Longueur moyenne de la liaison Cd—Cl (Å) suivant le nombre d'atomes interagissant avec le chlore

	$\langle Cd-Cl \rangle$	Nombre de Cd—Cl	Nombre de Cl...H	Type
Cl(1)	2,699	3	1	I
Cl(3)	2,673	3	0	
Cl(2)	2,583	2	2	II
Cl(4)	2,576			
Cl(5)	2,532	1	3	III

Tableau 5. Environnement du nickel (Å et deg)

Ni—O(2)	2,033 (4) × 2	O(3)—Ni—O(3 <sup>IV</sup> )	180,0 (2)
Ni—O(3)	2,095 (4) × 2	—O(4)	91,9 (2)
Ni—O(4)	2,036 (5) × 2	—O(4 <sup>IV</sup> )	88,1 (2)
O(2)—Ni—O(2 <sup>IV</sup> )	180,0 (2)	O(4)—Ni—O(4 <sup>IV</sup> )	180,0 (2)
—O(3)	89,5 (2)		
—O(3 <sup>IV</sup> )	90,5 (2)		
—O(4)	89,0 (2)		
—O(4 <sup>IV</sup> )	91,0 (2)		

Code de symétrie:  
(iv)  $-x, -y, 1 - z$ .

Tableau 6. Géométrie (Å et deg) des molécules d'eau et liaisons hydrogène

A	H	B	A—H	H—A—H	A...B	H...B	A—H...B
O(1)	H(1)	Cl(5 <sup>V</sup> )	0,9 (1)	119 (11)	3,252 (4)	2,36 (9)	166 (7)
	H(2)	O(3 <sup>III</sup> )	0,6 (1)				
O(2)	H(3)	Cl(4 <sup>VI</sup> )	0,8 (1)	97 (10)	3,294 (4)	2,53 (9)	157 (7)
	H(4)	Cl(5 <sup>X</sup> )	1,0 (1)				
O(3)	H(5)	Cl(2)	0,8 (1)	122 (10)	3,296 (4)	2,62 (9)	147 (7)
	H(6)	O(5)	0,8 (1)				
O(4)	H(7)	Cl(5 <sup>IV</sup> )	1,0 (1)	117 (10)	3,167 (5)	2,19 (9)	166 (7)
	H(8)	O(5 <sup>VI</sup> )	0,7 (1)				
O(5)	H(9)	Cl(1 <sup>III</sup> )	0,9 (1)	90 (10)	3,260 (4)	2,39 (9)	175 (7)
	H(10)	Cl(2 <sup>IX</sup> )	0,8 (1)				

Code de symétrie: (iii)  $1 + x, y, z$ ; (iv)  $-x, -y, 1 - z$ ; (v)  $1 - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ ; (vi)  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (vii)  $x - 1, y, z$ ; (viii)  $1 + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (ix)  $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (x)  $1 - x, -y, 1 - z$ .

## 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.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3088–3090.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 3093–3094

## Yttrium–Nickel YNi with the FeB Structure Type

BY K. KLEPP AND E. PARTHÉ

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

(Received 29 July 1980; accepted 26 August 1980)

**Abstract.** YNi, orthorhombic, *Pnma*,  $a = 7.156$  (3),  $b = 4.124$  (1),  $c = 5.515$  (2) Å,  $Z = 4$ ,  $D_x = 6.02$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Ag } K\alpha) = 25.84$  mm<sup>-1</sup>; final  $R = 0.024$  for 235 observed intensities. The structure belongs to the FeB type. No indication of monoclinic symmetry as reported by Smith & Hansen [*Acta Cryst.* (1965), **18**, 60–62] has been found.

**Introduction.** The equiatomic compounds of the late rare-earth metals (Dy–Lu) and Ni are found to crystallize with the orthorhombic FeB structure type (Abrahams, Bernstein, Sherwood, Wernick & Williams, 1964; Dwight, Conner & Downey, 1965; Palenzona & Cirafici, 1973). For YNi Smith & Hansen (1965) reported, however, a monoclinic structure (space group *P2<sub>1</sub>/b*) with a pseudo-orthorhombic unit cell. After an interchange of the axes the proposed YNi structure has similarities to the FeB structure. YNi would be identical to FeB if the  $y_Y$  and  $y_{\text{Ni}}$  values, corresponding to the site set  $x\frac{1}{2}z$  in *Pnma*, were exactly  $\frac{1}{4}$ . The value of  $\frac{1}{4}$  is, however, well within the error limits given for the Y and Ni parameters. Thus the question arises as to whether YNi is really monoclinic or crystallizes with the orthorhombic FeB type.

YNi was prepared by conventional arc-melting techniques from metals of high purity (99.99%). The crushed ingot was wrapped in Ta foil and annealed for two weeks at 1073 K. Fragments of the sample (dimensions 135–200 µm) were shaped with an air mill.

A single crystal of ellipsoidal shape (40 × 50 × 60 µm) was selected and mounted on an automatic four-circle diffractometer (Philips PW 1100). Intensities were collected in the  $\theta$ – $2\theta$  scan mode ( $6^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ) with graphite-monochromated Ag  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.5608$  Å). A second data collection was

performed with graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation ( $6^\circ < 2\theta < 54^\circ$ ). Four sets of equivalent reflections [corresponding to two sets in the monoclinic space group *P2<sub>1</sub>/b* proposed by Smith & Hansen (1965)] were measured. The usual background and Lorentz–polarization corrections were applied. Absorption effects were accounted for by a spherical absorption correction ( $\mu R = 0.6$  for Ag  $K\alpha$ ). A critical inspection of the systematically absent reflections ( $hk0$ :  $h = 2n + 1$ ,  $0kl$ :  $k + l = 2n + 1$ ) indicated space group *Pnma* or *Pn2<sub>1</sub>/a*. Special attention was paid to the  $0kl$  reflections, since they should be observable with the lower monoclinic symmetry proposed by Smith & Hansen. A weak non-zero intensity was only observed in one setting of the 021 reflection. However, this reflection was absent in the Mo  $K\alpha$  data set, which is an indication that it was due to multiple diffraction. Moreover, the equivalent general reflections did not show any systematic intensity differences. Therefore the true symmetry of YNi must be orthorhombic. Averaging the four sets (internal consistency factor 0.025) yielded a unique set of 322 reflections, 235 with  $I > 3\sigma(I)$ .

The structure was refined by full-matrix least squares with, as starting parameters, calculated atomic positions [equations (8), (13a), (13b), (14a) and (14b) in Klepp & Parthé (1980)]. Isotropic refinement converged to an  $R$  of 0.025. Anisotropic refinement resulted in an  $R$  of 0.024 [ $R_w = 0.037$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ , 257 contributing reflections, including 22 weak reflections calculating greater than the observed]. Scattering factors for neutral atoms were taken from Cromer & Mann (1968), and anomalous-dispersion corrections from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). All calculations were performed with the