

- LINDGREN, O. (1977). *An Integrated Set of Crystallographic Programs*. In *On the Oxygen Coordination of Cerium in Some Sulfates and Chromates*. Thesis, Department of Inorganic Chemistry, Chalmers Univ. of Technology and Univ. of Göteborg, Göteborg, Sweden.
- LINDQVIST, O. & LJUNGSTRÖM, E. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 134.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- RASTON, C. L., WHITE, A. H. & YANDELL, J. K. (1980). *Aust. J. Chem.* **33**, 1123–1128.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SIEBERT, H., SIEBERT, C. & THYM, S. (1971). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **383**, 165–173.
- SWANSON, B. I. & RYAN, R. R. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 283–286.
- VANNERBERG, N.-G. (1972). *Acta Chem. Scand.* **36**, 2863–2876.
- VANNERBERG, N.-G. (1976). *Chem. Scr.* **9**, 122–126.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 234–236

Structure de l'Hexachlorure de Cadmium et de Dinickel 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 11 décembre 1980, accepté le 15 juin 1981)

Abstract. CdNi₂Cl₆·12H₂O, *P*3, $a = b = 9.9509$ (7), $c = 11.2393$ (7) Å, $D_m = 2.23$ (3) Mg m⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 3.808$ mm⁻¹; $R = 0.035$, $R_w = 0.041$ for 3852 reflections. Each Cd atom is bonded to six Cl atoms and each Ni atom is bonded to six H₂O molecules. The structure consists of stoichiometric layers of CdCl₆ and Ni(H₂O)₆. All the octahedra are linked together by hydrogen bonds.

Introduction. Dans le diagramme ternaire CdCl₂–NiCl₂–H₂O, Bassett, Henshall, Sergeant & Shipley (1939) mirent en évidence des sels doubles de formule générale Cd_xNi_yCl_{2(x+y)}·zH₂O. De tels composés permettent de comparer le comportement structural de chacun des deux cations en présence de l'autre.

Après avoir étudié les hydrates Cd₂NiCl₆·12H₂O (Leclaire & Borel, 1980*a*) et Cd₄NiCl₁₀·10H₂O (Leclaire & Borel, 1980*b*), nous avons entrepris la détermination de la structure du composé CdNi₂Cl₆·12H₂O.

Les cristaux obtenus sont de couleur verte et souvent maclés. Ils se présentent sous des aspects divers, tels que des prismes aplatis, des étoiles ou des aiguilles. Les monocristaux utilisés au cours de cette étude étaient des aiguilles de section triangulaire.

Les dosages du cadmium, du nickel et du chlore sont en accord avec la formule pondérale CdNi₂Cl₆·12H₂O.

Les symétries observées sur les clichés réalisés à l'aide d'une chambre de Buerger sont compatibles avec

les groupes spatiaux *P*3 et *P*3̄. La structure n'a pu être résolue et affinée que dans le groupe *P*3. Les paramètres de la maille ont été obtenus à partir de coordonnées angulaires de 25 réflexions soigneusement centrées sur la diffractomètre.

L'enregistrement du spectre de diffraction d'un cristal en forme de prisme triangulaire de 0,32 mm de côté et 0,60 mm de hauteur, 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* α du molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à $\theta = 45^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $(1,05 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta)$ 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 enfin de l'absorption à l'aide du programme *AGNOSTC* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965).

3852 réflexions indépendantes répondant au critère *I*

$> 3\sigma(I)$ 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 $R = 0,063$ et $R_w = 0,090$.

L'affinement, fait en tenant compte de l'extinction secondaire (Coppens & Hamilton, 1970), donne $R = 0,037$; $R_w = 0,045$ et $g = 2,13(4) \times 10^4$. A ce niveau, les synthèses de Fourier 'différence' permirent de localiser tous les atomes d'hydrogène présents dans la maille cristalline.

L'affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène avec un B isotrope fixé à 4 \AA^2 et des x, y, z, β_{ij} des autres atomes avec une pondération en $\sin \theta/\lambda$ déterminée à l'aide du programme *NANOVA* de W. C. Hamilton (non publié) conduit aux coordonnées atomiques du Tableau 1 ainsi qu'aux facteurs $R = 0,035$; $R_w = 0,041$ et $g = 2,05(4) \times 10^4$.*

* 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 36220: 24 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. Paramètres atomiques

	$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta^{ij} a_i \cdot a_j$			B_{eq}/B
	x	y	z	(\AA^2)
Cd(1)	0	0	0	1,51 (1)
Cd(2)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0,53198 (6)	1,46 (1)
Ni(1)	0	0	0,51143 (9)	1,30 (1)
Ni(2)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,12631 (9)	1,63 (2)
Ni(3)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0,61363 (10)	1,51 (2)
Ni(4)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0,03245 (11)	1,44 (1)
Cl(1)	0,57120 (12)	-0,27585 (13)	0,66667 (11)	2,01 (2)
Cl(2)	0,39886 (15)	-0,51250 (15)	0,40088 (11)	2,18 (3)
Cl(3)	0,16356 (15)	0,23421 (13)	0,14679 (11)	2,29 (3)
Cl(4)	0,25604 (14)	0,11341 (18)	-0,12183 (11)	2,53 (3)
O(1)	-0,40516 (51)	0,44971 (51)	0,01590 (43)	2,52 (10)
O(2)	-0,25115 (73)	0,22163 (66)	0,23263 (46)	3,11 (15)
O(3)	-0,46463 (58)	0,39332 (52)	0,71865 (45)	2,69 (11)
O(4)	-0,19862 (43)	0,28281 (44)	0,50350 (39)	2,16 (8)
O(5)	0,38568 (43)	-0,14255 (42)	0,13958 (32)	2,01 (8)
O(6)	0,19071 (51)	-0,29121 (57)	-0,07330 (36)	2,41 (11)
O(7)	-0,14399 (42)	0,04696 (44)	0,61376 (32)	2,01 (8)
O(8)	0,04737 (52)	0,19012 (45)	0,40919 (37)	2,37 (9)
H(11)	-0,322 (25)	0,535 (26)	-0,029 (20)	4,0
H(12)	-0,439 (25)	0,524 (25)	0,033 (19)	4,0
H(21)	-0,236 (25)	0,156 (25)	0,224 (19)	4,0
H(22)	-0,318 (25)	0,162 (25)	0,271 (21)	4,0
H(31)	-0,543 (25)	0,319 (25)	0,751 (20)	4,0
H(32)	-0,491 (26)	0,449 (26)	0,732 (18)	4,0
H(41)	-0,098 (25)	0,373 (25)	0,463 (20)	4,0
H(42)	-0,187 (27)	0,192 (25)	0,526 (19)	4,0
H(51)	0,312 (25)	-0,130 (25)	0,167 (21)	4,0
H(52)	0,410 (26)	-0,158 (25)	0,200 (20)	4,0
H(61)	0,239 (28)	-0,239 (28)	-0,116 (19)	4,0
H(62)	0,090 (28)	-0,376 (26)	-0,102 (19)	4,0
H(71)	-0,212 (25)	-0,052 (25)	0,645 (19)	4,0
H(72)	-0,104 (24)	0,100 (25)	0,696 (20)	4,0
H(81)	0,115 (25)	0,265 (25)	0,407 (20)	4,0
H(82)	0,033 (26)	0,189 (25)	0,355 (20)	4,0

Discussion. Chacun des deux atomes de cadmium indépendants se trouve au centre d'un octaèdre déformé constitué par six ions chlore (Tableau 2).

Les quatre atomes de nickel indépendants sont entourés chacun de six molécules d'eau délimitant un

Tableau 2. Polyèdre de coordination des ions cadmium (\AA et degrés)

Cd(1)—Cl(3)		2,647 (1) \times 3	Cd(2)—Cl(1)		2,621 (1) \times 3
Cd(1)—Cl(4)		2,601 (1) \times 3	Cd(2)—Cl(2)		2,634 (2) \times 3
Cd(1)—X	Cl(3 ^h)	Cl(3 ^l)	Cl(4)	Cl(4 ^l)	Cl(4 ^h)
Y					
Cl(3)	85,27 (5)	85,27 (5)	84,75 (4)	95,23 (5)	169,93 (5)
Cl(3 ^h)		85,27 (5)	169,93 (5)	84,75 (4)	95,23 (5)
Cl(3 ^l)			95,24 (5)	169,93 (5)	84,75 (4)
Cl(4)				94,83 (5)	94,83 (5)
Cl(4 ^l)					94,83 (5)
Cd(2)—X					
Y					
Cl(1)	89,97 (4)	89,97 (4)	88,20 (4)	90,08 (4)	178,17 (6)
Cl(1 ^h)		89,97 (4)	178,17 (6)	88,20 (4)	90,08 (4)
Cl(1 ^l)			90,07 (4)	178,17 (6)	88,21 (5)
Cl(2)				91,75 (4)	91,75 (4)
Cl(2 ^h)					91,75 (4)

Pour les positions équivalentes, voir le Tableau 4.

Tableau 3. Polyèdre de coordination des ions nickel (\AA et degrés)

Ni(1)—O(7)		2,065 (5) \times 3	Ni(1)—O(8)		2,057 (5) \times 3
Ni(1)—X		O(7 ^h)	O(7 ^l)	O(8)	O(8 ^h)
Y					
O(7)	92,0 (1)	92,0 (1)	88,2 (2)	88,0 (1)	179,8 (4)
O(7 ^h)		92,0 (1)	179,8 (4)	88,2 (2)	88,0 (1)
O(7 ^l)			88,0 (1)	179,8 (4)	88,2 (2)
O(8)				91,8 (2)	91,8 (2)
O(8 ^h)					91,8 (2)
Ni(2)—O(1)	2,054 (6) \times 3		Ni(2)—O(2)		2,059 (8) \times 3
Ni(2)—X					
Y					
O(1)	87,3 (2)	87,3 (2)	177,2 (2)	90,0 (2)	93,1 (2)
O(1 ^h)		87,3 (2)	93,1 (2)	177,2 (2)	90,0 (2)
O(1 ^l)			90,0 (2)	93,1 (2)	177,2 (2)
O(2)				89,7 (2)	89,7 (2)
O(2 ^h)					89,7 (2)
Ni(3)—O(3)	2,058 (6) \times 3		Ni(3)—O(4)		2,063 (5) \times 3
Ni(3)—X					
Y					
O(3)	90,4 (2)	90,4 (2)	177,2 (2)	89,5 (2)	92,4 (2)
O(3 ^h)		90,4 (2)	92,4 (2)	177,2 (2)	89,5 (2)
O(3 ^l)			89,5 (2)	92,4 (2)	177,2 (2)
O(4)				87,7 (2)	87,7 (2)
O(4 ^h)					87,7 (2)
Ni(4)—O(5)	2,082 (4) \times 3		Ni(4)—O(6)		2,049 (5) \times 3
Ni(4)—X					
Y					
O(5)	89,9 (2)	89,9 (2)	91,8 (2)	177,7 (2)	88,6 (1)
O(5 ^h)		89,9 (2)	88,6 (1)	91,8 (2)	177,7 (2)
O(5 ^l)			177,7 (2)	88,6 (1)	91,8 (2)
O(6)				89,7 (2)	89,7 (2)
O(6 ^h)					89,7 (2)

Pour les positions équivalentes, voir le Tableau 4.

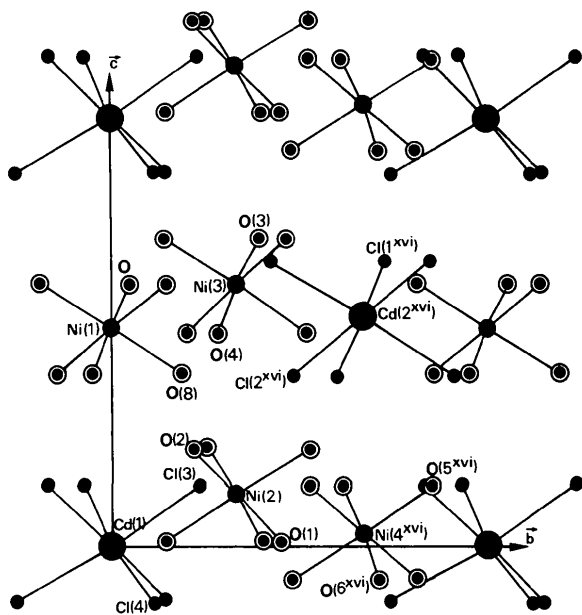
octaèdre déformé (Tableau 3). Les valeurs extrêmes des distances Ni—O: 2,082 (4) et 2,049 (5) Å correspondent respectivement à la molécule d'eau qui reçoit la plus forte liaison hydrogène [O(1)—H...O(5^{vi}) = 2,850 (7) Å], et l'autre à la molécule d'eau d'oxygène O(6) qui ne donnerait qu'une seule liaison hydrogène

Tableau 4. *Liaisons hydrogène*

O	H	X	O—H (Å)	H—O—H (°)	H...X (Å)	O...X (Å)	O—H...X (°)
O(1)	H(11)	Cl(4 ⁱⁱⁱ)	1,0 (2)	85 (21)	2,2 (2)	3,185 (4)	174 (47)
	H(12)	O(5 ⁱⁱⁱ)	1,0 (3)		2,0 (3)	2,850 (7)	152 (10)
O(2)	H(21)	Cl(3 ⁱ)	0,7 (3)	83 (26)	2,4 (3)	3,148 (8)	164 (14)
	H(22)	Cl(2 ⁱⁱⁱ)	0,8 (3)		2,6 (2)	3,373 (5)	160 (35)
O(3)	H(31)	Cl(4 ⁱⁱ)	0,8 (2)	93 (25)	2,5 (2)	3,310 (4)	170 (21)
	H(32)	Cl(1 ^v)	0,7 (3)		2,6 (3)	3,183 (6)	138 (14)
O(4)	H(41)	Cl(2 ⁱⁱ)	1,1 (2)	113 (21)	2,2 (2)	3,237 (4)	164 (25)
	H(42)	O(7)	1,0 (3)		2,0 (3)	2,935 (7)	163 (8)
O(5)	H(51)	Cl(3 ⁱⁱ)	0,9 (3)	95 (27)	2,3 (3)	3,037 (5)	149 (13)
	H(52)	Cl(2 ⁱⁱⁱ)	0,8 (2)		2,4 (2)	3,135 (4)	154 (30)
O(6)	H(61)	Cl(1 ⁱⁱⁱ)	0,7 (2)	116 (22)	2,6 (2)	3,160 (4)	147 (22)
	H(62)	O(1 ⁱⁱⁱ)	1,0 (2)		2,6 (2)	3,347 (7)	130 (6)
O(7)	H(71)	Cl(1 ^{iv})	0,9 (2)	95 (17)	2,2 (2)	3,098 (3)	158 (21)
	H(72)	Cl(4 ^{iv})	1,0 (2)		2,1 (2)	3,089 (4)	157 (17)
O(8)	H(81)	Cl(2 ^{iv})	0,7 (2)	95 (25)	2,6 (2)	3,263 (4)	163 (31)
	H(82)	Cl(3)	0,6 (2)		2,6 (2)	3,118 (4)	142 (35)

Code de symétrie

(i)	-y,	x - y,	z	(ix)	x - 1,	y,	1 + z
(ii)	y - x,	-y,	z	(x)	x - 1,	1 + y,	z
(iii)	-y,	x - y - 1,	z	(xi)	1 - x + y,	1 - x,	z
(iv)	1 - x + y,	-x,	z	(xii)	-y,	x - y - 1,	z - 1
(v)	-y,	1 + x - y,	z	(xiii)	x - 1,	y - 1,	z
(vi)	-x + y - 1,	-x,	z	(xiv)	x - 1,	y,	z
(vii)	-x + y,	1 - x,	z	(xv)	-y,	x - y,	1 + z
(viii)	-1 - y,	x - y - 1,	z	(xvi)	x,	1 + y,	z

Fig. 1. Projection de la structure le long de l'axe *a*.

forte [O(6)—H...Cl(1^{xiii}) = 3,160 (4) Å], l'autre [O(6)—H...O(1^{xiii}) = 3,347 (7) Å] étant très faible.

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée uniquement par des liaisons hydrogène entre les octaèdres CdCl₆ et Ni(H₂O)₆ (Tableau 4) contrairement aux composés Cd₂NiCl₆·12H₂O (Leclaire & Borel, 1980a) et Cd₄NiCl₁₀·10H₂O (Leclaire & Borel, 1980b) où les polyèdres de coordination des ions cadmium ont des arêtes communes et forment des chaînes infinies.

Les entités octaédriques sont disposées en couches de composition stoechiométrique, perpendiculairement à l'axe *c* (Fig. 1). Nous avons observé cet arrangement dans la tachydrite: CaMg₂Cl₆·12H₂O (Leclaire, Borel & Monier, 1980; Clark, Evans & Erd, 1980); mais dans celle-ci, la période selon [111]_{rhomboédrique} (ou *c* hexagonal) comprend une séquence de trois couches, alors qu'ici une séquence de deux couches seulement forme la période selon *c*. Il s'ensuit une différence dans l'empilement des polyèdres parallèlement à l'axe *c*: dans la tachydrite il y a seulement des files dont la période comprend un CaCl₆ et deux Mg(H₂O)₆, et ici nous avons une file formée uniquement de Ni(H₂O)₆ pour deux files constituées d'une alternance de CdCl₆ et Ni(H₂O)₆.

La structure de ce composé est très proche de celle de CdMg₂Cl₆·12H₂O (Ledésert & Monier, 1981). En effet, les positions relatives des cations sont les mêmes, les ions chlore de CdCl₆ et les molécules d'eau d'une entité M(H₂O)₆ de l'une des couches (001) occupent à peu près les mêmes positions, mais les autres octaèdres sont tournés d'environ 20 à 30° d'une structure à l'autre.

Références

- BASSETT, H., HENSHALL, J. H., SERGEANT, G. A. & SHIPLEY, R. H. (1939). *J. Chem. Soc.* pp. 646–653.
 CLARK, J. R., EVANS, H. T. & ERD, R. C. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2736–2739.
 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. (1980a). *Acta Cryst.* B36, 3088–3090.
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1980b). *Acta Cryst.* B36, 3090–3093.
 LECLAIRE, A., BOREL, M. M. & MONIER, J. C. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2734–2735.
 LEDÉSSERT, M. & MONIER, J. C. (1981). *Acta Cryst.* B37, 652–654.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.