

Structure Cristalline et Expansion Thermique de L'Iodure de Nickel Hexahydrate

MME. MICHÈLE LOUËR ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, U.E.R. "S.P.M.", Avenue du Général Leclerc—35031 Rennes Cedex, France

DOMINIQUE WEIGEL

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, Ecole Centrale et Université Paris-Nord, Grande voie des vignes—92290 Chatenay-Malabry, France

Received September 27, 1972

The structure of $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ has been determined by X-ray diffraction techniques. The dimensions of the hexagonal unit cell are: $a = 7.638 \pm 0.005 \text{ \AA}$ and $c = 4.876 \pm 0.005 \text{ \AA}$, with $Z = 1$. The space group is $\bar{P}3m1$. The structure was deduced from Patterson and Fourier syntheses and refined by least-squares method to a final R value of 0.09. It is almost a layer structure, each layer is composed by n complex ions $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ surrounded by $2n$ ions I^- ; this is in agreement with the good cleavage of crystals and with the marked anisotropy in the thermal expansion. But the structure may also be regarded as a derivation of NiAs structure, with only $1/8$ of octahedral holes occupied. A structural classification of compounds $\text{MX}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ is proposed.

Introduction

Une grande facilité de clivage des cristaux et une étude radiocristallographique préliminaire avaient amené Weigel (1) à émettre l'hypothèse d'une structure "feuilletée" pour l'iodure de nickel hexahydraté $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Afin de vérifier cette hypothèse tout en complétant les résultats relatifs aux halogénures de nickel, et d'effectuer une classification structurale des hydrates de type $\text{MX}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, nous avons entrepris l'étude structurale de ce composé $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Partie Experimentale

Les cristaux ont été préparés par action de l'acide iodhydrique sur l'oxyde de nickel; au bout d'une vingtaine de jours, l'évaporation de la solution obtenue donne naissance à des prismes hexagonaux, vert foncé, hygroscopiques, se clivant très facilement, perpendiculairement à leur axe d'allongement.

Les paramètres de la maille hexagonale ont été déterminés par la méthode du cristal tournant et affinés selon une méthode de moindres carrés, après indexation du diagramme de poudre:

$$\begin{aligned} a &= 7.638 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ c &= 4.876 \pm 0.005 \text{ \AA} \\ d_{\text{mesurée}} &= 2.80 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3 (1) \\ d_{\text{calculée}} &= 2.82 \\ Z &= 1 \end{aligned}$$

Groupe de Laue $\bar{3}m$.

L'absence d'extinctions systématiques et la présence probable d'un centre de symétrie (d'après l'examen des formes extérieures des cristaux) conduisent aux deux groupes spatiaux possibles: $\bar{P}31m$ et $\bar{P}3m1$.

La détermination de la structure cristalline montre que le groupe est $\bar{P}3m1$.

Les réflexions $hk0$ et $0kl$ à $5kl$ ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante selon la technique des films multiples. Les intensités, mesurées par microdensitométrie,

ont été mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation; 449 réflexions indépendantes ont été ainsi collectées.

Les iodures étant détruits sous l'influence des rayons X, il a été nécessaire de changer d'échantillon pour chaque enregistrement et, de ce fait, aucune correction d'absorption n'a pu être entreprise. Nous avons cependant éliminé au maximum les erreurs dues à l'absorption en utilisant des cristaux de dimensions régulières et très réduites (0.06 mm d'épaisseur), et en effectuant les enregistrements avec une antichathode au molybdène ($K\alpha = 0.7106 \text{ \AA}$, $\mu = 29.2 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$).

Détermination de la Structure

Les coordonnées relatives des atomes d'iode et de nickel ont été déterminées à partir des projections de la fonction de Patterson suivant [001] et [100]. Les coordonnées relatives des atomes d'oxygène ont été obtenues selon la méthode de l'atome lourd, par interprétation de la fonction densité électronique calculée à partir des contributions des atomes de nickel et d'iode.

La structure a été affinée à l'aide du programme ORFLS de Busing, Martin et Levy (2); les facteurs de diffusion f_j^o sont ceux des Tables Internationales de Cristallographie (3) et le schéma de pondération celui de Hugues (4). Les réflexions non observées ont été affectées d'un poids nul en cours d'affinement. Le facteur R final

$$[(\sum (|F_0| - |F_c|) / \sum |F_0|)]$$

est de 0.09, et le facteur R pondéré

$$[\sum \omega(F_0 - F_c)^2 / \sum \omega F_0^2]$$

est de 0.10.

Le Tableau I représente les coordonnées atomiques, les facteurs de température anisotropes et les écarts-types (entre parenthèses) des atomes de nickel, d'iode et d'oxygène qui se situent respectivement en positions 1a, 2d, et 6i du groupe spatial $P\bar{3}m1$. Les facteurs de structure observés et calculés sont fournis dans le Tableau II.

Description de la Structure et Comparaison avec les autres Halogénures Hexahydratés

Les distances et angles de liaison ainsi que leurs écarts-types sont indiqués dans le Tableau III. La Fig. 1 représente la projection de la structure suivant l'axe [001].

L'examen du Tableau III montre que les six molécules d'eau sont reliées à l'atome de nickel par des liaisons égales à 2.064 Å. Les angles entre molécules d'eau (type $O_1-O_2-O_3$) et entre molécules d'eau et atome de nickel (type O_1-Ni-O_3) sont respectivement de 60° et 90°; nous pouvons donc conclure à la présence de l'ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, octaèdre régulier non déformé. La distance iode-nickel est de 4.538 Å, ce qui donne, pour l'encombrement de l'ion nickelohexahydrine, un rayon de 2.34 Å, en accord avec la valeur proposée par Yatsimirskii (5).

La structure de l'iodure de nickel hexahydraté peut donc être considérée comme constituée par la succession, perpendiculairement à l'axe c , de feuillets formés par n ions $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ entourés de $2n$ ions I^- . La Fig. 2 représente l'empilement de deux groupements $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ appartenant à deux couches successives. Les forces d'attraction entre ces feuillets, relativement faibles, sont constituées vraisemblablement par des forces de nature électrostatique dues à la polarisation probable des ions I^- et par des

TABLEAU I

COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS DE TEMPÉRATURE ANISOTROPES

	x	y	z	β_{11} $\times 10^{-4}$	β_{22} $\times 10^{-4}$	β_{33} $\times 10^{-4}$	β_{12} $\times 10^{-4}$	β_{13} $\times 10^{-4}$	β_{23} $\times 10^{-4}$
Nickel	0	0	0	81 (5)	81 (5)	129 (16)	40 (5)	0	0
Iode	1/3	2/3	0.2142 (4)	109 (3)	109 (3)	217 (7)	55 (3)	0	0
Oxygène	0.1264 (9)	-0.1264 (9)	0.7549 (24)	218 (24)	218 (24)	182 (46)	169 (34)	17 (12)	-17 (12)

TABLEAU II
FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVÉS (F_o) ET CALCULÉS (F_c)

H K L	F _o	F _c	H K L	F _o	F _c	H K L	F _o	F _c	H K L	F _o	F _c	H K L	F _o	F _c	H K L	F _o	F _c
0 0 1	416	473	0 4 4	258	-264	1 3 1	476	-501	1-8-4	173	176	2-6-1	303	-308	2-6 4	200	-188
0 0 2	870	-803	0 6 4	166	236	1 4 1	316	318	1 2-4	245	211	2-8-1	348	241	2-7 4	208	808
0 0 3	260	-231	0 9 4	116	118	1 5 1	458	483	1 3-4	243	-253	210-1	151	108	2-8 4	90	113
0 0 4	868	541	0 1 5	191	-163	1 6 1	295	-258	1 4-4	295	290	R 3-1	416	-390	1-8 5	148	176
0 0 5	428	403	0 2 5	143	108	1 7 1	106	144	1 5-4	158	184	2-4-1	506	446	2 3 4	181	-173
0 0 6	871	-591	0 3 5	401	400	1 8 1	208	225	1 6-4	160	-161	2-4 1	378	326	2 4 4	235	221
0 0 7	1016	1031	0 4 5	118	-95	1-2-2	410	-408	1 7-4	146	176	2-5 1	390	-390	2 5 4	221	221
0 0 8	968	541	0 5 5	83	13	1-3-2	773	776	1-2 4	400	366	2-6 1	461	446	2-4-5	340	363
0 0 9	436	-418	0 6 5	198	201	1-4-2	195	185	1 3 4	243	211	2-7 1	206	213	2-7-5	233	193
0 0 10	388	388	0 1 5	73	56	1-5-2	250	-306	1-4 4	261	-253	2-8 1	208	-168	2 3-5	88	-84
0 0 11	173	148	0 2 5	203	-226	1-6-2	450	453	1-5 4	291	290	2-9 1	268	258	2 5-5	254	221
0 0 12	186	-211	0 3 5	265	288	1-7-2	98	115	1-6 4	155	186	2 3 1	566	568	2-4 5	383	383
0 0 13	853	283	0 4 5	91	95	1-8-2	163	-141	1-7 4	126	-161	2 4 1	356	-308	2-7 5	211	221
0 0 14	90	83	0 6 5	213	241	1-9-2	160	201	1-8 4	171	176	2 5 1	148	148	2 3 5	95	98
0 0 15	875	866	0 1 6	103	-98	1-2-2	383	301	1-9 4	96	104	2 6 1	268	241	2 5 5	215	193
0 0 16	693	-791	0 2 6	291	315	1 2-2	621	606	1 2 4	288	-318	2 7 1	203	-143	2-5-5	240	186
0 0 17	186	148	0 5 6	194	208	1 4-2	391	-316	1 3 4	245	231	2 8 1	191	108	2-6 6	185	181
0 0 18	608	598	0 1 6	256	286	1 5-2	168	161	1 4 4	303	278	2-4-2	688	-418	2 4-6	143	181
0 0 19	218	-243	0 4 6	219	241	1 6-2	363	361	1 5 4	151	-171	2-5-2	496	436	2 3 6	206	186
0 0 20	291	236	0 1 7	133	-128	1-2 2	425	-408	1 7 4	133	176	2-6-2	143	108	2-5 7	88	93
0 0 21	296	296	0 2 7	141	150	1-3 2	379	301	1-2-5	370	368	2-7-2	208	-198	2 3 7	108	91
0 0 22	188	-198	0 4 7	101	103	1-4 2	650	606	1-3-5	135	-131	2-8-2	386	338	3-6 0	645	708
0 0 23	161	126	0 2 7	426	-340	1-5 2	273	-316	1-5-5	290	328	21-1-2	221	151	3-7 0	126	-111
0 0 24	831	860	0 3 0	783	826	1-6 2	208	161	1 2-5	126	-128	2 2-2	438	-416	3-8 0	101	-113
0 0 25	304	-295	0 4 0	188	-188	1-7 2	321	361	1 3-5	91	108	2 4-2	458	428	3-9 0	388	371
0 0 26	226	206	0 5 0	161	-175	1-8 2	183	-143	1 4-5	256	286	2 5-2	200	-188	3 4 0	98	-111
0 0 27	498	512	0 6 0	665	483	110 2	148	178	1 5-5	101	-132	2 6-2	141	133	3 5 0	101	-113
0 0 28	171	-198	0 9 0	230	295	1 2 2	736	776	1 7-5	148	176	2-6 2	468	425	3 6 0	428	371
0 0 29	105	91	1 1 0	983	1036	1 3 2	203	185	1-2 5	386	368	2-7 2	206	-188	3-6-1	303	230
0 0 30	213	220	1 2 0	328	-293	1 4 2	296	-306	1-3 5	121	-128	2-8 2	141	133	3-7-1	386	366
0 0 31	91	-116	1 5 0	131	-145	1 5 2	443	458	1-4 5	91	108	2-9 2	246	226	3-8-1	281	-266
0 0 32	718	688	1 4 0	765	715	1 6 2	123	115	1 5-5	233	286	2-8-4	138	-140	3-9-1	176	144
0 0 33	383	313	1 6 0	106	-101	1 7 2	119	-141	1-6 5	116	-132	2-9-4	115	100	310-1	283	216
0 0 34	318	-308	1 7 0	326	410	1 8 2	206	201	1 7 5	151	-131	2 3 2	426	436	3 4-1	266	-288
0 0 35	686	618	1 8 0	215	-148	1-2-3	178	-195	1 4 5	283	328	2 4 2	115	108	3 5-1	400	388
0 0 36	193	198	1-5 0	704	715	1-3-3	63	27	1 6 5	91	-93	2 5 2	208	-198	3 6-1	185	180
0 0 37	171	-198	1-6 0	140	-145	1-4-3	603	613	1 7 5	113	158	2 6 2	381	338	3 7-1	168	-184
0 0 38	266	303	1-7 0	50	-101	1-5-3	188	180	1-3-6	271	276	2 9 2	181	151	3 8-1	181	198
010	143	158	1-8 0	391	410	1-6-1	63	-63	1-6-6	191	193	2-4-3	140	-176	3-6 1	270	230
0 1 1	746	716	1-2-1	423	410	1-7-3	273	381	1 3-6	233	236	2-6-3	446	428	3-7 1	288	-285
0 1 2	165	-156	1-3-1	555	618	1 2-3	560	586	1 6-6	165	163	2-7-3	95	-63	3-8 1	368	388
0 1 3	318	-286	1-4-1	484	-501	1 3-3	63	85	1-4 6	248	236	2-9-3	298	236	3 8 1	381	366
0 1 4	591	551	1-5-1	303	318	1 4-3	121	103	1-7 6	125	163	2 3-3	528	513	3 9 1	286	-266
0 1 5	883	838	1-6-1	685	423	1 5-3	440	455	1 2 6	246	276	2 5-3	143	-111	3 6 1	118	146
0 1 6	755	815	1-7-1	188	-258	1-2 3	238	-192	1 3 6	68	-85	2 6-3	283	286	3 7 1	388	216
0 1 7	403	398	1-8-1	136	148	1-3 3	608	586	1 5 6	153	193	2-4 3	233	-174	3-4-2	373	-342
0 1 8	155	160	1-9-1	176	225	1-4 3	90	-85	1-3-7	131	135	2-5 3	490	513	3-7-2	385	391
0 1 9	123	-141	1 2-1	405	-391	1-5 3	91	-103	1-4-7	96	115	2-7 3	105	-111	3-8-2	118	140
0 1 10	208	243	1 3-1	711	703	1-6 3	488	453	1 3 7	108	118	2-8 3	313	286	3-9-2	171	-126
0 1 11	123	128	1 4-1	228	-201	1-9 3	201	226	1 2 7	111	135	2 4 3	458	428	310-2	215	200
0 1 12	378	343	1-2 1	423	410	1 1 3	253	-195	1 3 7	108	115	2-4-4	406	353	3 4-2	161	131
0 1 13	386	-355	1-3 1	391	-391	1 3 3	628	613	1 5-7	73	98	2-5-4	163	-173	3 5-2	388	361
0 1 14	328	293	1-4 1	726	703	1 4 3	163	-180	2-6 0	811	943	2-6-4	228	221	3 6-2	180	-128
0 1 15	213	203	1-5 1	218	201	1 6 3	316	381	2-6 0	83	-78	2-7-4	218	221	3-6 2	373	-243
0 1 16	216	-221	1-6 1	378	-355	1-2 4	421	366	2-7 0	476	463	2 7 3	188	236	3-7 2	178	131
0 1 17	203	233	1-7 1	346	361	1-3-4	310	-318	210 0	281	230	2 3-4	316	266	3-8 2	371	361
0 1 18	158	146	1-8 1	144	178	1-4-4	223	231	2 5 0	463	463	2 4-4	138	-158	3 4 2	395	391
0 1 19	260	-298	1-9 1	111	-161	1-5-4	266	278	2 8 0	301	230	2 5-4	198	208	3 5 2	136	140
0 1 20	270	240	110 1	168	158	1-6-4	186	-171	2-4-1	373	326	2-4 4	400	353	3 6 2	163	-126
0 3 4	318	306	1 2 1	604	618	1-7-4	145	141	2-5-1	560	568	2-5 4	313	266	3 7 2	303	200
3-8-3	350	381	3-6-5	510	258	4 5-1	161	-121	410 2	211	190	4 5 6	123	125	5 7-2	120	133
3 3-2	168	-124	3-2-5	85	-105	4 6-1	193	198	4-9 3	213	245	5 5 0	291	298	511-2	173	168
3 4-3	373	368	3-3 5	306	254	4-2 1	198	155	4 3 3	321	368	510 5	111	133	5 5 2	121	-148
3 7-3	263	243	3 5 5	76	-105	4-9 1	130	-121	4 6 3	175	198	513 0	138	121	5 6 2	126	168
3 5 3	370	311	3-7-6	166	164	410 1	195	198	4-8-4	175	160	5 5-1	114	103	512 2	143	132
3-6-3	465	364	3 5-6	171	158	4 5 1	238	295	4-9-4	110	-121	5 6-1	86	-118	5 4-3	165	171
3-6-4	366	314	3 4 6	160	168	4 6 1	106	-133	4 3-4	180	-141	5 7-1	111	128	511 3	183	171
3-8-4	126	111	4-0 0	340	385	4-8-2	133	-145	4 5-4	108	105	5-6-1	298	-355	5 5-4	143	140
3 4-4	164	176	411 0	185	211	4-9-2	263	248	4-6 4	151	160	5-7-1	266	213	5 5 4	141	140
3 5-4	143	-146	4 7 0	218	211	4 5-2	91	1-5	4-9 4	106	105	511-1	190	170	5 5-5	120	133
3 6-4	168	145	4-8-1	114	155	4 6-2	156	190	4 5 4	103	-121	5 5 1	105	103	5-7-3	161	-178
3 7-4	145	176	4-9-1	214	295	410-3	175	198	4 6 4	83	96	5 6 1	191	170			
3 8-4	190	-166	411-1	101	-133	4 5-3	218	245	4-8 5	176	183	511 1	111	-118			
3 4 4	163	-141	411-1	135	93	4-6 2	141	-145	4-9-5	146	183	512 1	141	128			
3 5 4	173	111	412-1	133	121	4-9 2	111	1-9	4-9-6	123	125	5 5-2	116	-145			

TABLEAU III

DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES

Distances (Å)	
I-Ni	4.538(2)
I ₁ -I ₂	5.223(2)
I ₂ -O ₅	3.861(8)
I ₂ -O ₂	3.538(9)
Ni-O	2.064(9)
O ₁ -O ₂	2.896(12)
O ₁ -O ₃	2.896(12)
O ₁ -O ₅	2.927(16)
O ₁ -O ₆	2.927(16)
O ₇ -O ₆	2.995(16)
O ₇ -O ₅	2.995(16)

Angles	
O ₁ -O ₂ -O ₃	60.0(0)
O ₁ -Ni-O ₂	89.7(4)
O ₁ -Ni-O ₄	90.3(4)
O ₅ -I ₂ -O ₆	44.06(18)
O ₅ -I ₂ -O ₇	75.76(18)

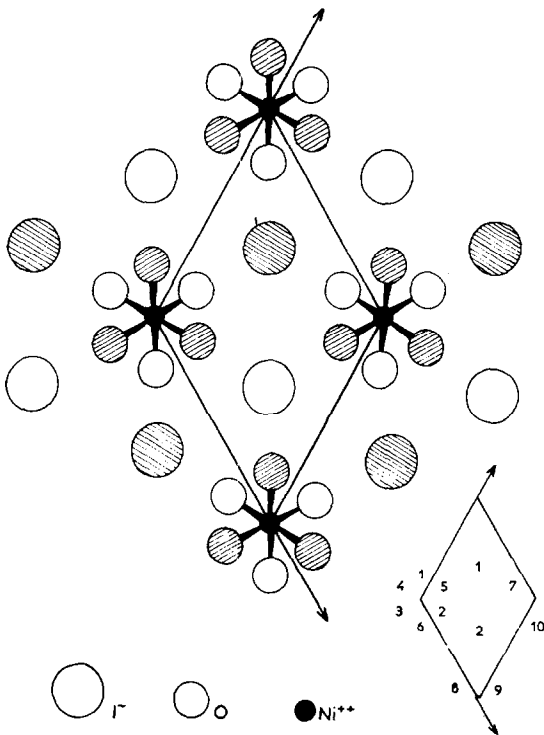


FIG. 1. Projection de la structure suivant l'axe [001].

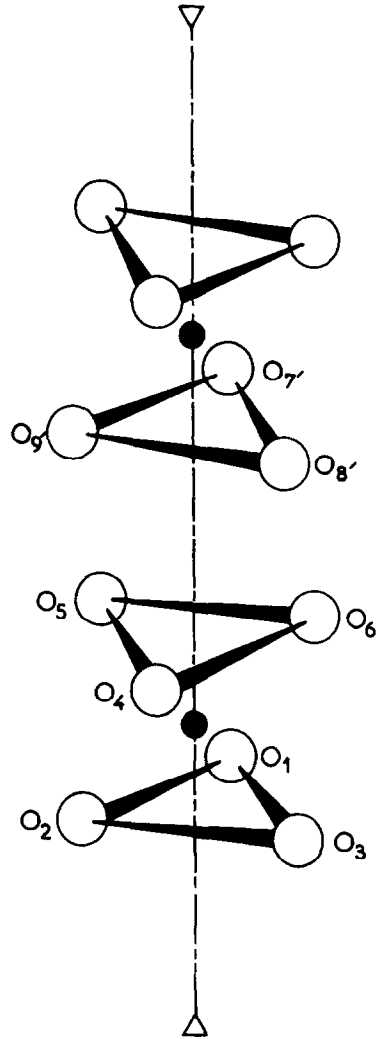


FIG. 2. Empilement de deux groupements $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

crystalline de $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Une idéalisation permet de dégager ses caractéristiques par rapport aux autres halogénures hexahydratés et de proposer une classification des composés $\text{MX}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Contrairement aux autres hydrates $\text{MX}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, les molécules d'eau et les atomes d'iode de l'iodure de nickel hexahydraté sont situés sensiblement dans un même plan, perpendiculaire à l'axe c . Dans ce plan, la disposition de ces atomes est de type hexagonal correspondant à la composition chimique AX_3 (Fig. 3). Certes, si les atomes d'oxygène correspondant aux molécules d'eau sont parfaitement coplanaires (plan 2), les atomes d'oxygène et d'iode constituant le plan moyen 1 s'en écartent de 0.25 \AA . De même, il est évident que les distances

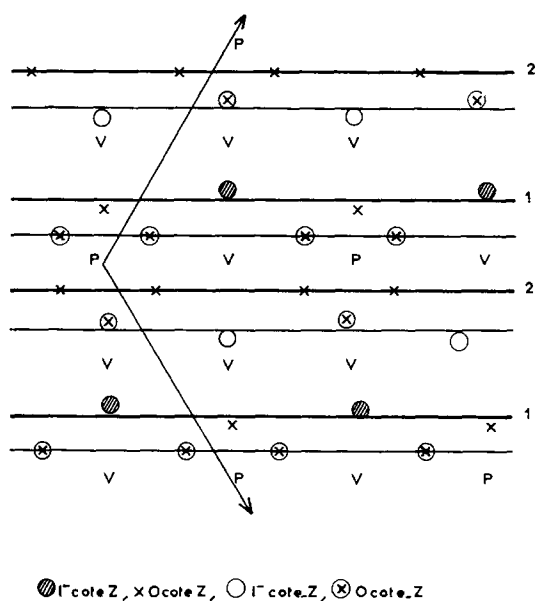


FIG. 3. Projection schématique suivant l'axe [001].

entre molécules d'eau le long du plan 2 ne sont pas égales (2.89 Å et 4.74 Å), l'existence des ions $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ étant, nous l'avons vu, une réalité.

Cependant, dans un but de classification, la structure de $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ peut être idéalisée, sa caractéristique essentielle étant alors la séquence

de plans de type hexagonal compact de composition $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{I}]^-$, dont la succession, le long de l'axe c , présente l'alternance A-B-A-B, les ions Ni^{2+} occupant une fraction des sites octaédriques créés à l'intérieur de ce réseau anionique (sites notés P sur la Fig. 3). La formulation du composé peut alors s'écrire $\text{Ni}[(\text{H}_2\text{O})_6\text{I}_2]$ ou $\text{M } 1/8 \text{ X}$ (X désignant indifféremment un atome d'oxygène ou d'iode). Il s'ensuit que la structure de $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ peut être décrite directement en fonction du type NiAs, avec seulement 1/8 des sites octaédriques occupés. La Fig. 4 compare le degré d'occupation de ces sites dans NiAs, dans les composés de formule MX_2 (ou $\text{M } 1/2 \text{ X}$) et dans $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{M } 1/8 \text{ X}$).

Il est à noter que Jeitschko et Sleight (9) ont mis en évidence très récemment, la filiation structurale de composés de formulation différente à partir de la structure NiAs. $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ fournit toutefois un exemple très rare de structure (idéalisée certes) de composition MX_8 se rattachant au type NiAs.

Classification Structurale des Halogénures Hexahydratés $\text{MX}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Quatre types structuraux peuvent être dégagés parmi les composés $\text{MX}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Premier type caractérisé par la perte du caractère de structure "feuilletée" et par l'absence

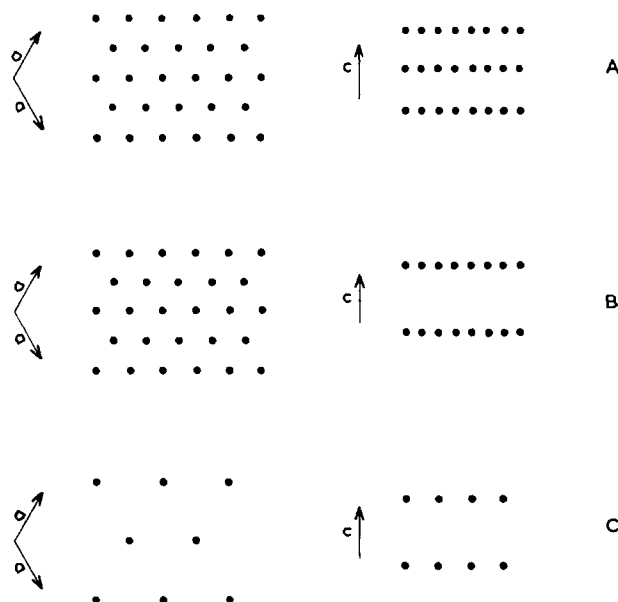


FIG. 4. A: NiAs: tous les sites occupés. B: MX_2 : 1 site sur 2 occupé. C: $\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 1 site sur 8 occupé.

d'ion $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Peuvent apparaître alors des chaînes infinies $[SrCl_2, 6 H_2O, (10)]$ où des groupements complexes neutres reliés par l'intermédiaire de molécules d'eau $[NiCl_2, 6 H_2O, (11)]$.

Deuxième type caractérisé par un empilement anionique A-A-A et par la présence de l'ion $[M(H_2O)_6]^{2+}$ $[CoI_2, 6 H_2O, (12)]$. La caractéristique essentielle est la disparition du caractère "feuilleté."

Troisième type dérivant de la structure CdI_2 et caractérisé donc par un empilement de plans anioniques A-B-A-B, les ions $[M(H_2O)_6]^{2+}$ occupant un site octaédrique sur deux $[MgCl_2, 6 H_2O, (13)]$.

Quatrième type dérivant directement de la structure $NiAs$, caractérisé par un empilement de plans de composition $[(H_2O)_3X]^-$, suivant la séquence A-B-A-B, les ions M^{2+} occupant un site octaédrique sur huit ($NiI_2, 6 H_2O$).

Notons qu'il n'existe pas, parmi les hexahydrates, de types structuraux dérivant de $CdCl_2$ (soit un empilement A-B-C), ceci provenant vraisemblablement de la dimension des ions $[M(H_2O)_6]^{2+}$.

Expansion Thermique de L'Iodure de Nickel Hexahydraté

Nous avons étudié l'expansion thermique de l'iodure de nickel hexahydraté en enregistrant les diagrammes de poudre à trois températures différentes: +22, -70, et -179°C. Les paramètres, affinés selon une méthode de moindres carrés, sont les suivants:

22°C	$a = 7.638 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 4.876 \pm 0.005 \text{ \AA}$
-70°C	$a = 7.617 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 4.834 \pm 0.005 \text{ \AA}$
-179°C	$a = 7.606 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 4.806 \pm 0.005 \text{ \AA}$

Nous avons déterminé les éléments du tenseur des taux de déformation dû à la dilatation thermique dans le domaine de température étudié. D'après le principe de Neumann (14), dans le cas du système hexagonal, la quadrique représentative de la dilatation thermique est une surface de révolution autour de l'axe cristallographique c. Elle est donc entièrement définie par les deux coefficients principaux α_1 (caractérisant la dilatation dans le plan perpendiculaire à l'axe c) et α_3 (caractérisant la dilatation suivant

l'axe c). En première approximation, nous avons supposé ces coefficients constants à l'intérieur des intervalles de température considérés (-179 à -70°C et -70 à +22°C).

Nos résultats sont les suivants:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\alpha}_1 &= 30 \pm 1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ \bar{\alpha}_3 &= 117 \pm 3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned} \right\} \text{entre } 22 \text{ et } -70^\circ\text{C}$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{\alpha}_1 &= 13.1 \pm 0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ \bar{\alpha}_3 &= 65 \pm 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned} \right\} \text{entre } -70 \text{ et } -179^\circ\text{C}$$

Nous remarquons que la dilatation est nettement supérieure dans la direction de l'axe c et que l'agitation thermique atténuée quelque peu cette anisotropie car le rapport α_3/α_1 passe de 5 entre -70°C et -179°C à 4 entre -70°C et +22°C.

Or ces deux résultats sont parfaitement prévisibles:

En effet l'un de nous a montré, en généralisant la troisième loi de Pauling relative à la stabilité des structures ioniques, que la relation d'ordre entre les valeurs des coefficients principaux de dilatation thermique est, en général, déterminée par la résultante des vecteurs les plus répulsifs (15, 16) (ces vecteurs sont ceux qui joignent les ions les plus proches de même signe et de charge plus élevée). Dans le cas du sel $NiI_2, 6 H_2O$, il s'agit donc des vecteurs joignant les atomes de nickel les plus proches et qui sont tous égaux à c. On en déduit que la valeur du coefficient $\bar{\alpha}_3$ devait donc nécessairement être très supérieure à celle du coefficient $\bar{\alpha}_1$.

D'autre part l'agitation thermique a toujours tendance à atténuer l'anisotropie dans un cristal (transitions correspondant aux points "lambda", fusion...).

Bibliographie

1. D. WEIGEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2087, (1963).
2. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1962).
3. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. 3, p. 202. The Kinoch Press, Birmingham (1962).
4. E. W. HUGUES, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1737 (1941).
5. YATSIMIRSKII, *J. Gen. Chem. USSR* 17, 2019 (1947).
6. R. M. BOZORTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 44, 2232 (1922).
7. O. HASSEL, *Physik. Chem.* 22 B, 333 (1933).
8. G. HÄGG, R. KIESSLING ET E. LINDEN, *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.* B16, 1 (1942).

9. W. JEITSCHKO ET A. W. SLEIGHT, *J. Solid State Chem.* **4**, 324 (1972).
10. Z. HERMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **197**, 339 (1931).
11. J. MIZUNO, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 1574 (1961).
12. S. A. SHCHUKAREV, E. V. STROGANOV, S. N. ANDREEV, ET O. F. PURVINSKII, *Zh. Strukt. Khim.* **4**, 63 (1963).
13. K. R. ANDRESS ET J. GUNDERMANN, *Z. Krist.* **87A**, 345 (1934).
14. J. F. NYE, "Propriétés Physiques des Cristaux," p. 21, Dunod, Paris (1961).
15. J. BOUVAIST ET D. WEIGEL, *Acta Crystallogr.*, **A26**, 510 (1970).
16. P. GARNIER, G. CALVARIN ET D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.* **69**, 1711 (1972).