

- BOYD, D. B. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8799–8804.
- COREY, R. B. & PAULING, L. (1953). *Proc. Roy. Soc.* **B141**, 10–20.
- COSULICH, D. B., NELSON, N. R. & VAN DEN HENDE, J. H. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6519–6521.
- DAVIS, B. R. & BERNAL, I. (1973). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **70**, 279–283.
- DEGEILH, R. & MARSH, R. E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 1007–1014.
- FRANCIS, E., RAHMAN, R., SAFE, S. & TAYLOR, A. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin I*, pp. 470–472.
- FRIDRICHSONS, J. & MATHIESON, A. McL. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1043–1052.
- FRIDRICHSONS, J. & MATHIESON, A. McL. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 439–448.
- HORDVIK, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1885–1891.
- HUBER, P. J. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 2032–2033.
- International Tables for X-ray Crystallography*. (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC-IUB COMMISSION ON BIOLOGICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1–17.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794 revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, I. L. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 81–84.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- LALONDE, R. T., WONG, C. F. & DAS, K. C. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6342–6349.
- PRZYBYLSKA, M., GOPALAKRISHNA, E. M., TAYLOR, A. & SAFE, S. (1973). *J. C. S. Chem. Commun.* pp. 554–555.
- SLETTEN, E. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 172–177.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement*. London: The Chemical Society.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–152.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 605

Identification d'un Nouvel Hydrate du Nitrate de Calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \beta$

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide,
U.E.R. des Sciences, Université, 14032 Caen, France*

(Reçu le 13 juillet 1973, accepté le 22 octobre 1973)

$\beta\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monoclinic, $C2/c$, $a=7.79$ (1), $b=6.88$ (1), $c=12.22$ (1) Å, $\beta=90.0$ (3)°, $Z=4$, $D_x=2.03$ g cm⁻³. The material was crystallized from a supersaturated aqueous solution. The structure consists of layers parallel to the ab plane, held together by hydrogen bonds. The Ca coordination is 10.

Introduction

De nombreuses études du diagramme de solubilité du nitrate de calcium dans l'eau mettent en évidence un dihydrate du nitrate de calcium (Lescoeur, 1890; Basset & Taylor, 1912; Ewing, Krey, Law & Lang, 1927; Sieverts & Petzold, 1933). Dans le cadre d'une étude de diverses propriétés des hydrates du nitrate de calcium (Leclaire & Monier, 1970) nous avons isolé, en plus du dihydrate décrit dans la littérature, une nouvelle forme à $2\text{H}_2\text{O}$ du nitrate de calcium que nous appelons la forme β .

Ce composé a été obtenu en laissant cristalliser une solution sursaturée de nitrate de calcium dans l'eau à une température comprise entre 47° et 49°. Au bout d'un mois environ, apparaissent des cristaux transparents qui ressemblent à des plaquettes hexagonales. Ces cristaux sont délimités par: le pinacoïde $\{001\}$ dont les grandes dimensions conduisent au faciès en plaquettes, et les prismes $\{101\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ et $\{11\bar{1}\}$.

Habituellement, seules les trois premières formes se manifestent et ce n'est que sur les très gros cristaux que les deux dernières apparaissent.

Sa formule chimique a été déterminée par le dosage volumétrique du calcium à l'EDTA. Les cristaux sont instables et blanchissent rapidement hors de leur solution de telle sorte que les clichés de diffraction des rayons X par un monocristal scellé dans un tube en verre de Lindemann ne présentent plus que des anneaux de Debye-Scherrer après 24 h d'enregistrement. Le produit issu de la transformation a la même formule pondérale que le dihydrate; nous pouvons en conclure que la variété β se transforme de façon irréversible en un dihydrate plus stable.

Le spectre de diffraction des rayons X présente les extinctions systématiques, $h+k=2n+1$ dans hkl , $h=2n+1$ et $l=2n+1$ dans $h0l$, compatibles avec les groupes spatiaux Cc et $C2/c$.

Détermination de la structure

En raison des difficultés d'obtention des cristaux et de la rapidité avec laquelle ils se décomposent, nous avons

* Equipe de Recherche associée au CNRS n° 305.

effectué la détermination de la structure à partir de deux projections de la densité électronique suivant deux directions perpendiculaires.

Les cristaux utilisés étaient des éclats de dimensions: $0,3 \times 0,3 \times 1$ mm. Sur les 50 réflexions $0kl$ et les 63 réflexions $h0l$ accessibles à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418$ Å), 38 et 56 intensités ont été respectivement déterminées par la méthode des films multiples avec un microphotomètre Nonius.

Les valeurs obtenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption en assimilant le cristal à un cylindre ($\mu R \approx 1$).

La projection de la fonction de Patterson selon a nous montre une forte densité le long de la ligne Oz , ce qui est en faveur de l'existence d'un plan de Harker ($u0w$). Ce plan de Harker ($u0w$) existe dans le groupe $C2/c$ mais non dans le groupe Cc ; par conséquent le groupe spatial est $C2/c$.

Aucun affaiblissement des intensités des réflexions hkl tel que $k+l=2n+1$ ou $l=2n+1$ n'a été observé; le calcium se trouve donc dans les sites $4(e)$. La cote y des atomes de calcium a été obtenue à partir de la fonction de Patterson. Les coordonnées des autres atomes ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd. La structure a été affinée par une méthode de moindre carrés avec le programme SFLS-5 de Prewitt (1966).

Les facteurs $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ sont $R_{\text{global}} = 0,092$; $R_{0kl} = 0,098$; $R_{h0l} = 0,087$.

Dans le Tableau 1 sont indiquées les coordonnées atomiques avec l'écart type et les facteurs d'agitation thermique isotrope.

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 1. Coordonnées atomiques avec l'écart type et les facteurs d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	B
Ca	0,5000	0,1127 (27)	0,2500	1,26
O(1)	0,2413 (19)	0,3408 (54)	0,2155 (09)	2,23
O(2)	0,2532 (21)	0,5931 (72)	0,1089 (13)	2,92
O(3)	0,4735 (19)	0,3910 (70)	0,1204 (11)	1,90
O(4)	0,4050 (21)	-0,0295 (64)	0,0869 (12)	2,24
N	0,3215 (23)	0,4510 (72)	0,1452 (13)	1,68

Discussion

La structure de la forme β du nitrate de calcium dihydraté est telle que les atomes se répartissent dans des couches infinies toutes de même composition, et parallèles au plan (001). La cohésion à l'intérieur d'une couche est assurée par des liaisons calcium oxygène: $\text{Ca}-\text{O}(1)$ et $\text{Ca}-\text{O}(1'')$ (Fig. 1). Les couches sont liées les unes aux autres par des liaisons hydrogène du type $\text{O}(4) \cdots \text{O}(4')$ et du type $\text{O}(4) \cdots \text{O}(2''')$.

Le calcium a un environnement de dix atomes d'oxygène (Fig. 1). Le polyèdre de coordination correspond

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC					
0	2	0	945	995	0	2	12	137	129	0	0	4	627	604	4	0	14	189	227	6	0	-8	243	249
0	4	0	753	767	0	2	13	250	371	0	0	6	979	980	4	0	12	135	103	6	0	-2	485	460
0	6	0	295	170	0	2	15	248	299	0	0	8	808	772	4	0	10	123	123	6	0	0	108	90
0	8	0	170	160	0	4	14	145	216	0	0	10	155	85	4	0	9	287	269	6	0	2	144	171
0	0	4	675	806	0	4	8	422	476	0	0	12	198	120	4	0	6	422	409	6	0	4	223	206
0	0	6	1101	980	0	4	6	413	395	2	0	14	219	343	4	0	4	544	547	6	0	0	211	205
0	0	8	930	772	0	4	5	295	306	2	0	12	337	336	4	0	2	625	609	6	0	8	366	426
0	0	10	158	120	0	4	4	275	270	2	0	10	329	306	4	0	0	956	1075	6	0	10	318	331
0	0	14	93	136	0	4	3	280	449	2	0	8	490	455	4	0	-2	837	902	6	0	12	161	161
0	2	1	164	160	0	4	2	588	586	2	0	-2	186	173	4	0	-4	125	95	8	0	8	156	250
0	2	2	211	246	0	6	11	175	266	2	0	-4	103	138	4	0	-6	487	467	8	0	6	362	384
0	2	3	449	478	0	6	9	183	182	2	0	-2	804	979	4	0	-8	796	797	8	0	4	140	146
0	2	4	675	661	0	6	8	219	240	2	0	2	751	774	4	0	-10	131	126	8	0	2	182	217
0	2	5	561	572	0	6	7	223	213	2	0	4	630	598	4	0	-12	163	110	8	0	0	371	363
0	2	6	271	238	0	6	1	322	331	2	0	6	757	787	4	0	-14	139	206	8	0	-2	365	361
0	2	7	422	349	0	6	0	163	195	2	0	8	344	326	4	0	-12	171	161	8	0	-4	358	373
0	2	8	212	172	0	6	4	121	147	2	0	10	452	470	4	0	-10	167	113	8	0	0	246	267
0	2	9	315	259	0	8	2	122	135	2	0	12	335	275	4	0	-8	299	262	8	0	0	144	151
0	2	11	317	321	0	8	1	196	204	2	0	14	217	238	4	0	-6	223	194					

à un antiprisme d'Archimède déformé dont les faces idéalement carrées sont surmontées d'une pyramide.

Les distances $\text{Ca}-\text{O}$ se répartissent entre deux valeurs extrêmes fort éloignées 2,34–2,68 Å mais ce fait est connu pour le calcium. Nous avons essayé de voir s'il existe une corrélation entre ces distances et la coordination des atomes d'oxygène. Pour cela nous avons considéré la règle de valence électrostatique de Pauling, et établi les unités de valence électrostatique par la méthode décrite par Donnay & Allmann (1970) pour les liaisons cation-oxygène et par Zachariassen (1963) pour les liaisons hydrogène. Le Tableau 3 indique la répartition des valences électrostatiques. La valeur absolue des charges pour chaque atome ou groupement d'atomes est donnée par $\sum v_e$; pour le calcium elle est proche de deux ainsi que l'exige la deuxième règle de Pauling (1929). La somme des valences électrostatiques du groupe d'atome O(1), O(2), O(3) est voisine de 1 ce qui correspond à la charge de l'ion nitrate. La charge de la molécule d'eau doit être nulle; ceci peut être réalisé de deux manières différentes:

- Ou bien il n'y a pas de liaison hydrogène entre O(4) et O(4').

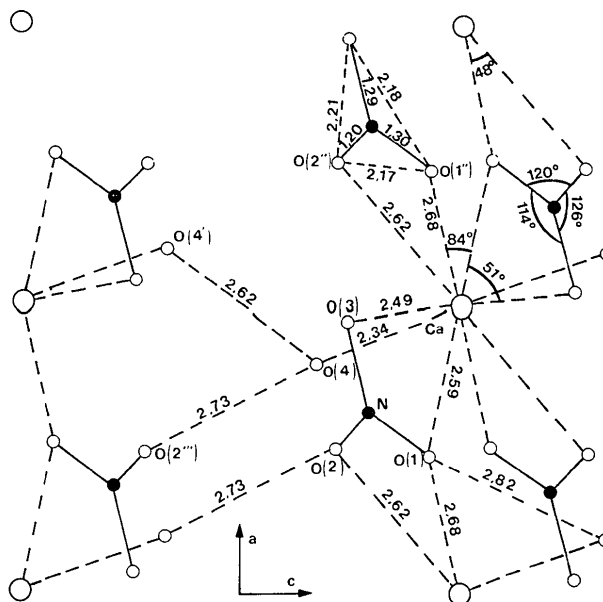


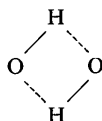
Fig. 1. Projection de la structure suivant b . (Les σ sur les liaisons sont en moyenne de 0,03 Å.)

Tableau 3. Répartition des valances électrostatiques

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)(W)	O(1')	O(2')	O(3')	O(4')(W)	$\sum v_e$ cations
Ca*	(2,59) 0,19	(2,62) 0,18	(2,49) 0,22	(2,34) 0,27	(2,59) 0,19	(2,62) 0,18	(2,49) 0,22	(2,34) 0,27	2,04
	(2,68) 0,16				(2,68) 1,16				
H(1')				0,300				0,700	1,00
H(1)		0,24		0,76					1,00
H(2)				0,700				0,300	1,00
H(2')						0,24		0,76	1,00
$\sum v_e$ anions	0,99			2,03	0,99			2,03	

* Dans la première ligne figurent les distances Ca-O au-dessus de la valence électrostatique.

- Ou bien la liaison est assurée par deux atomes d'hydrogène de la façon suivante:



Une liaison assurée par un seul atome d'hydrogène introduirait un écart de 0,30 unité de valence sur les molécules d'eau.

La distance entre O(4) et O(4') étant très courte (2,62 Å) nous pouvons admettre que les deux molécules d'eau sont liées entre elles par un double pont d'hydrogène.

Références

- BASSET, H. & TAYLOR, H. S. (1912). *J. Chem. Soc.* **101**, 576-585.
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003-1015.
 EWING, W. W., KREY, N. L., LAW, H. & LANG, E. (1927). *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1958-1962.
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 1555-1557.
 LESCOEUR, M. H. (1890). *Ann. chim. phys.* 6e série, **21**, 511.
 PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010-1026.
 PREWITT, C. T. (1966). *A Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program*, SFSL-5.
 SIEVERTS, A. & PETZOLD, W. (1933). *Z. anorg. allgem. Chem.* **211**, 233-241.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 385-389.

Acta Cryst. (1974). B30, 607

Structure Cristalline du Pyridine-2 Carboxylate de Cadmium

PAR JEAN-PIERRE DELOUME ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude-Bernard (Lyon I), 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69621-Villeurbanne, France

(Reçu le 18 octobre 1973, accepté le 24 octobre 1973)

Cadmium 2-pyridinecarboxylate (or picolinate), $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2$, crystallizes in space group $P2_1/c$ with cell parameters $a=10.47 \pm 0.02$, $b=11.14 \pm 0.01$, $c=10.45 \pm 0.02$ Å, $\beta=107.6 \pm 0.1^\circ$ and four formula units per cell. The structure was determined by means of the Patterson function and Fourier syntheses, which were calculated from intensities collected on Weissenberg equi-inclination $\text{Mo } K\alpha$ photographs. The full-matrix least-squares refinement lead to an R index of 0.074. Centrosymmetrical dimers (two formula units) which are formed by Cd-O coordination bonds are recognizable. In each, the Cd atoms are surrounded by a distorted octahedral arrangement. Each Cd atom is chelated by two orthogonal picolinate groups (I and II) with average Cd-O and Cd-N bond lengths of 2.35 (2) Å. It is also coordinated to the chelating carboxylic O atom of the symmetrical (I) group [Cd-O = 2.23 (2) Å]. Finally a sixth coordination bond [2.25 (1) Å] is formed with the non-chelating carboxylic O atom of a (II) group belonging to a neighbouring dimer. This last bond ensures the cohesion between the dimeric molecules.

Introduction

La détermination de la structure cristalline du pyridine-2 carboxylate de cadmium prolonge l'étude gé-

rale entreprise au laboratoire de chélates formés avec des métaux très divers par l'acide pyridine-2 carboxylique (acide picolique). L'étude en solution aqueuse des espèces formées par le cadmium et cet acide a été effec-