

Structure Cristalline d'un Nouvel Hydrate du Nitrate de Calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{21}{17}\text{H}_2\text{O}$

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 5 novembre 1975, accepté le 27 novembre 1975)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{21}{17}\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the hexagonal space group $P6_3/m$ with $a=b=13.226$ (2), $c=32.37$ (2) Å and $Z=34$. The material was crystallized from a supersaturated aqueous solution of calcium nitrate at 20°C. The structure was solved by direct methods and refined by a full-matrix least-squares procedure to the final $R=0.039$ and $R_w=0.046$ for 3129 observed reflexions. The calcium atoms are held together by NO_3^- bridges and they are respectively linked to 10, 11 or 12 oxygen atoms. One nitrate lies in a hollow bounded by water molecules.

Introduction

Lors de notre étude† des composés apparaissant dans le diagramme $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, nous avons été amené à reproduire l'expérience qui selon Millon (1842) conduit à l'obtention de cristaux de l'hydrate

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Elle se borne à faire fondre du nitrate de calcium tétrahydraté 'pur pour analyse', puis à placer le liquide ainsi obtenu, sous vide et à température ambiante dans un dessiccateur contenant du silica gel. Après un mois et demi environ des cristaux isolés à symétrie hexagonale sont apparus dans deux préparations tandis que dans toutes les autres, environ une douzaine, il s'est produit une prise en masse.

Le peu de matière première dont nous disposions ne permettait pas de faire une analyse précise du composé. Le dosage du calcium par volumétrie à l'EDTA a indiqué que la teneur en eau de ce nouvel hydrate n'était pas celle que nous attendions mais qu'elle était comprise entre 1 et 1,25 H_2O . La résolution de la structure cristalline nous a permis de fixer sa composition qui correspond à $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{21}{17}\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{21}{17} \approx 1,235$).

Les clichés de Laue et les extinctions systématiques du spectre de diffraction des rayons X: $l=2n+1$ dans $00l$, sont compatibles avec les groupes spatiaux: $P6_3$ et $P6_3/m$.

Les statistiques sur les facteurs de structure normalisés ($\langle |E| \rangle = 0,8918$ et $\langle |E|^2 - 1 \rangle = 0,7768$) sont en faveur du groupe non centrosymétrique $P6_3$; mais, la fonction de Patterson (1935), présentant une ligne de Harker ($00W$) très nette, plaide plutôt pour le groupe centrosymétrique $P6_3/m$.

Nous avons choisi le groupe spatial centrosymétrique pour résoudre la structure et l'affinement des coordonnées atomiques a confirmé ce choix.

Cette contradiction entre la centrosymétrie de la

structure et les prévisions des tests statistiques a déjà été observée par Tordjman, Durif, Averbuch-Pouchot & Guitel (1975) lors de la résolution de la structure de $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Les paramètres de la maille cristalline sont: $a=b=13,226$ (2), $c=32,37$ (2) Å; $V=4904$ Å³, $d=2,12$ g cm⁻³, $Z=34$, G.S. $P6_3/m$.

Détermination de la structure

L'enregistrement a été réalisé sur un diffractomètre quatre cercles CAD4 Nonius, avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. On a fait les mesures jusqu'à l'angle de Bragg $\theta=23^\circ$ avec un balayage $\omega-2\theta$ d'amplitude $\Delta^\circ=0,7+0,2 \text{ tg } \theta$ et une ouverture du compteur de $(2,4+0,9 \text{ tg } \theta)^\circ$. La vitesse de balayage est ajustée de façon à avoir au minimum 5000 coups et le temps de mesure fut limité à 100 secondes. Le fond continu est déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% sur chaque côté de la réflexion. Le cristal utilisé, était un éclat à peu près isométrique dont les dimensions étaient de l'ordre de 0,3 mm. 3129 réflexions non nulles ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure. Les intensités des réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée.

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971). Les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes figurant dans le Tableau 1 ont été affinés par une méthode de moindres carrés avec une matrice complète. Les facteurs de diffusion atomique de Ca^{2+} , O, N ont été calculés à partir des tables publiées par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale du calcium, les valeurs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont celles de Cromer (1965).

La pondération a été ajustée aux deux derniers cycles d'affinement par l'étude de la courbe $\langle w\Delta F \rangle$ en fonction de zones de $\langle \sin \theta/\lambda \rangle$ à l'aide du programme *NANOVA* de Hamilton.

* Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 305.

† Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès Sciences de M. A. Leclaire enregistrée au CNRS sous le n° 11 727.

Après le dernier cycle d'affinement les facteurs R et R_w valent respectivement 0,039 et 0,046.*

Discussion

Contrairement à ce que nous avons observé dans les structures d'autres hydrates du nitrate de calcium (Leclaire, 1976; Leclaire, Mitschler & Monier, 1976) les quatre atomes de calcium indépendants présentent des coordinations différentes (Figs. 1 et 2).

L'atome Ca(1) est entouré de 11 atomes d'oxygène

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31535: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^5$) *et facteurs d'agitation thermique anisotropes* ($\times 10^5$)
 W caractérise l'oxygène des molécules d'eau.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ca(1)	41111 (8)	-7433 (8)	25000 (0)	267 (6)	345 (6)	34 (1)	155 (5)	0 (0)	0 (0)
Ca(2)	33333 (0)	-33333 (0)	11431 (1)	265 (4)	265 (4)	22 (1)	133 (4)	0 (0)	0 (0)
Ca(3)	42801 (5)	11313 (5)	1431 (2)	272 (4)	273 (4)	35 (1)	139 (3)	18 (1)	0 (1)
Ca(4)	4412 (6)	-19792 (6)	17426 (2)	366 (4)	367 (5)	42 (1)	246 (4)	0 (1)	13 (1)
N(1)	29552 (39)	20263 (36)	25000 (0)	373 (29)	280 (27)	64 (3)	156 (23)	0 (0)	0 (0)
O(11)	21252 (34)	22529 (33)	25000 (0)	464 (26)	467 (27)	46 (2)	305 (23)	0 (0)	0 (0)
O(12)	33393 (28)	19355 (28)	21617 (10)	550 (22)	594 (23)	84 (3)	314 (20)	43 (7)	-40 (7)
N(2)	33333 (0)	-33333 (0)	25000 (0)	327 (28)	327 (28)	17 (4)	163 (28)	0 (0)	0 (0)
O(21)	26700 (28)	-29134 (28)	25000 (0)	334 (22)	314 (23)	35 (2)	199 (19)	0 (0)	0 (0)
N(3)	50282 (23)	-13876 (23)	17173 (7)	282 (17)	275 (16)	29 (2)	149 (15)	2 (4)	6 (5)
O(31)	39442 (19)	-18872 (20)	17444 (7)	258 (15)	297 (15)	44 (2)	100 (13)	-7 (4)	2 (4)
O(32)	56515 (21)	-6630 (20)	19891 (6)	311 (16)	340 (16)	33 (2)	97 (13)	-8 (4)	-23 (4)
O(33)	54863 (22)	-16337 (23)	14261 (6)	420 (17)	510 (19)	34 (2)	289 (16)	12 (4)	-18 (5)
N(4)	-33333 (9)	33333 (0)	2607 (12)	297 (17)	297 (17)	26 (3)	149 (17)	0 (0)	0 (0)
O(41)	-42104 (21)	34549 (21)	2595 (7)	330 (16)	384 (16)	56 (2)	216 (14)	11 (4)	21 (5)
N(5)	44627 (25)	-11548 (23)	6183 (7)	304 (18)	296 (18)	26 (2)	143 (15)	5 (5)	13 (4)
O(51)	46231 (23)	-20033 (21)	5464 (7)	493 (19)	311 (16)	42 (2)	241 (14)	9 (5)	8 (4)
O(52)	49774 (23)	-2727 (21)	4844 (7)	477 (18)	313 (16)	41 (2)	206 (14)	44 (5)	46 (4)
O(53)	38342 (25)	-12067 (23)	9025 (7)	530 (20)	447 (18)	37 (2)	245 (16)	52 (5)	13 (5)
N(6)	30244 (26)	-3096 (25)	17311 (8)	425 (21)	337 (19)	42 (2)	258 (17)	3 (5)	-3 (5)
O(61)	24876 (23)	-9502 (24)	20418 (7)	442 (18)	538 (20)	35 (2)	301 (16)	7 (4)	26 (5)
O(62)	24390 (36)	-3600 (26)	14220 (7)	608 (21)	640 (22)	37 (2)	423 (18)	-9 (5)	21 (5)
O(63)	40915 (25)	3251 (25)	17477 (11)	361 (19)	436 (20)	106 (3)	140 (17)	4 (6)	-21 (7)
N(7)	18976 (25)	-9055 (26)	3130 (8)	323 (19)	364 (20)	42 (2)	144 (7)	0 (5)	-3 (5)
O(71)	22466 (25)	614 (25)	4765 (8)	504 (21)	393 (18)	62 (2)	142 (16)	24 (6)	-36 (5)
O(72)	9306 (23)	17671 (25)	3910 (9)	333 (17)	452 (19)	64 (2)	45 (17)	34 (5)	-16 (5)
O(73)	25487 (23)	-10269 (23)	551 (8)	412 (18)	357 (17)	68 (2)	219 (15)	49 (5)	11 (5)
N(8)	0 (0)	0 (0)	19206 (13)	279 (19)	279 (19)	34 (3)	140 (19)	0 (0)	0 (0)
O(81)	10129 (22)	1576 (22)	19146 (8)	266 (16)	427 (19)	69 (2)	190 (16)	-4 (5)	-5 (5)
N(9)	-33333 (0)	33333 (0)	15701 (18)	810 (37)	810 (37)	41 (4)	405 (37)	0 (0)	0 (0)
O(91)	-33333 (0)	33333 (0)	11837 (17)	1269 (46)	1269 (46)	45 (4)	634 (46)	0 (0)	0 (0)
*O(92)	-36892 (216)	23586 (141)	17060 (60)	1438 (213)	673 (112)	127 (19)	131 (159)	233 (57)	180 (38)
*O(93)	-30888 (203)	26925 (174)	17889 (43)	1488 (202)	1197 (186)	70 (09)	1025 (176)	4 (41)	62 (35)
W(1)	13408 (34)	13109 (28)	11054 (8)	1068 (34)	517 (22)	47 (2)	403 (22)	28 (7)	-2 (6)
W(2)	-14649 (25)	29711 (28)	8695 (7)	475 (20)	668 (23)	43 (2)	212 (19)	-4 (5)	28 (6)
W(3)	-8482 (40)	-37449 (38)	13398 (14)	879 (36)	789 (32)	130 (4)	259 (29)	-170 (11)	-61 (11)
W(4)	-42068 (60)	45311 (56)	25000 (0)	1291 (59)	1075 (54)	61 (3)	949 (50)	0 (0)	0 (0)

* Occupation du site: $\frac{1}{3}$.

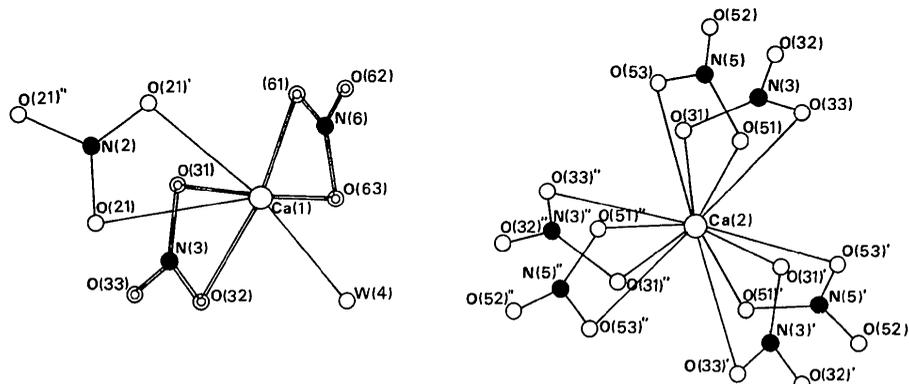


Fig. 1. Projection le long de c de l'entourage du Ca(1) et Ca(2).

dont un provient d'une molécule d'eau et les 10 autres des ions nitrates. Le polyèdre ainsi formé par les atomes d'oxygène est un antiprisme à bases pentagonales dont l'une est surmontée d'une pyramide. Les deux plans moyens passant respectivement par les deux pentagones sont quasiment parallèles.

L'atome Ca(2), localisé sur un axe ternaire, se trouve au milieu de 12 atomes d'oxygène appartenant à des ions nitrates et formant un icosaèdre déformé.

Les deux autres atomes de calcium ont une coordination de 10. Le calcium Ca(3) possède une molécule d'eau dans son entourage alors que le calcium Ca(4) en possède deux. Les polyèdres de coordination de ces deux derniers atomes de calcium sont semblables mais ils ne présentent aucune analogie avec ceux du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\alpha$ (Leclaire *et al.*, 1976) ou celui du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\beta$ (Leclaire, 1974) de plus ils ne correspondent à aucunes formes classiques. Ils ressemblent à un volume dont les deux bases opposées sont respectivement un quadrilatère et un pentagone, ce dernier étant surmonté d'une pyramide pentagonale.

Le Tableau 2 montre que les distances Ca-W (2,345 à 2,446 Å) sont plus courtes après les distances Ca-O

(2,478 à 2,826 Å) comme nous l'avons déjà observé dans les nitrates de calcium à $4\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Monier, 1970), $3\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire, 1976), $2\text{H}_2\text{O}\alpha$ (Leclaire *et al.*, 1976) et $2\text{H}_2\text{O}\beta$ (Leclaire, 1974).

Le Tableau 3 renferme les caractéristiques de chaque ion nitrate.

Dans l'unité asymétrique de ce composé nous pouvons distinguer, en fonction de leur entourage par les calciums, trois types d'ions nitrate: (i) Trois ions nitrates correspondant aux azotes N(1), N(6) et N(7) sont liés respectivement à deux atomes de calcium; (ii) Cinq ions nitrates, correspondant aux azotes N(2), N(3), N(4), N(5) et N(8), sont liés respectivement à trois atomes de calcium; (iii) Un ion nitrate correspondant à l'azote N(9) ne présente pas de liaison avec les calciums, il est localisé dans une cavité formée par des molécules d'eau. Son atome d'azote et l'un de ses atomes d'oxygène O(91) se situent sur l'axe ternaire, les deux autres oxygènes O(92) et O(93) occupent statisti-

Tableau 2. Distances calcium-oxygène (Å)

Ca(1)-O(31)	2,826 (2) × 2	Ca(3)-O(71)	2,568 (3)
Ca(1)-O(32)	2,585 (3) × 2	Ca(3)-O(72)	2,624 (3)
Ca(1)-O(61)	2,510 (3) × 2	Ca(3)-O(73)	2,634 (3)
Ca(1)-O(63)	2,822 (4) × 2	Ca(3)-O(73)'	2,558 (3)
Ca(1)-O(21)	2,530 (3)	Ca(3)-W(2)	2,382 (2)
Ca(1)-O(21)'	2,772 (3)	Ca(4)-O(12)	2,577 (3)
Ca(1)-W(4)	2,345 (6)	Ca(4)-O(11)	2,478 (3)
Ca(2)-O(31)	2,560 (2) × 3	Ca(4)-O(32)	2,545 (3)
Ca(2)-O(33)	2,757 (2) × 3	Ca(4)-O(33)	2,615 (3)
Ca(2)-O(51)	2,595 (2) × 3	Ca(4)-O(61)	2,536 (3)
Ca(2)-O(53)	2,663 (3) × 3	Ca(4)-O(62)	2,643 (3)
Ca(3)-O(41)	2,727 (2)	Ca(4)-O(81)	2,595 (3)
Ca(3)-O(41)'	2,623 (2)	Ca(4)-O(81)'	2,660 (3)
Ca(3)-O(51)	2,597 (3)	Ca(4)-W(1)	2,425 (2)
Ca(3)-O(52)	2,573 (3)	Ca(4)-W(3)	2,466 (4)
Ca(3)-O(52)'	2,507 (3)		

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) des ions nitrates

N(1)-O(11)	1,274 (4)	O(12)-N(1)-O(12)'	124,4 (4)
N(1)-O(12)	1,238 (4) × 2	O(12)-N(1)-O(11)	117,8 (4) × 2
N(2)-O(21)	1,251 (5) × 3	O(21)-N(1)-O(21)'	120,0 (4) × 3
N(3)-O(31)	1,246 (4)	O(31)-N(3)-O(32)	119,8 (4)
N(3)-O(32)	1,258 (4)	O(31)-N(3)-O(33)	119,7 (4)
N(3)-O(33)	1,249 (4)	O(32)-N(3)-O(33)	120,5 (4)
N(4)-O(41)	1,248 (3) × 3	O(41)-N(4)-O(41)'	120,0 (4) × 3
N(5)-O(51)	1,264 (4)	O(51)-N(5)-O(52)	117,2 (4)
N(5)-O(52)	1,266 (4)	O(51)-N(5)-O(53)	120,1 (4)
N(5)-O(53)	1,218 (4)	O(52)-N(5)-O(53)	122,7 (4)
N(6)-O(61)	1,277 (4)	O(61)-N(6)-O(62)	118,2 (4)
N(6)-O(62)	1,246 (4)	O(61)-N(6)-O(63)	119,0 (4)
N(6)-O(63)	1,231 (4)	O(62)-N(6)-O(63)	122,8 (4)
N(7)-O(71)	1,240 (4)	O(71)-N(7)-O(72)	122,8 (4)
N(7)-O(72)	1,241 (3)	O(71)-N(7)-O(73)	119,1 (4)
N(7)-O(73)	1,266 (5)	O(72)-N(7)-O(73)	118,1 (4)
N(8)-O(81)	1,249 (3) × 3	O(81)-N(8)-O(81)'	120,0 (4) × 3
N(9)-O(91)	1,251 (8)	O(91)-N(9)-O(92)	112 (1)
N(9)-O(92)	1,216 (17)	O(91)-N(9)-O(93)	124 (1)
N(9)-O(93)	1,264 (17)	O(92)-N(9)-O(93)	120 (1)

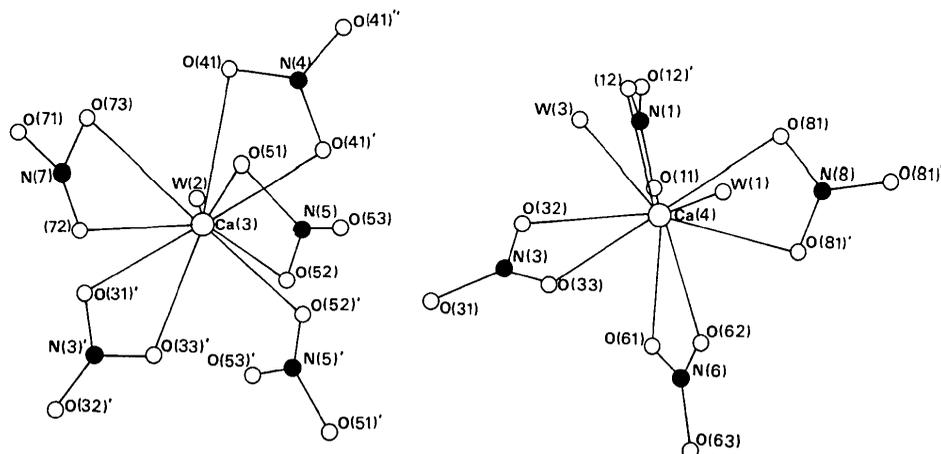


Fig. 2. Projection de long de c de l'entourage du Ca(3) et Ca(4).

quement trois sites équivalents par cet axe. Il ne paraît pas intervenir dans la cohésion du cristal, et ne sert qu'à assurer la neutralité électrique du composé.

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée dans les trois directions de l'espace par des chaînes des liaisons Ca-O-Ca-O... qui sont doublées par quelques liaisons hydrogène. Les autres liaisons hydrogène servent à tenir le nitrate de type III dans la cavité délimitée par les molécules d'eau.

Nous exprimons notre gratitude à M M. Pierrot et G. Pepe qui ont enregistré le spectre de diffraction sur le diffractomètre du Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline de Marseille et au Professeur R. Kern qui a favorisé cette réalisation.

Références

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
 LECLAIRE, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 605-607.
 LECLAIRE, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 235-238.
 LECLAIRE, A., MITSCHLER, A. & MONIER, J. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1496-1499.
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 1555-1557.
 MILLON (1842). *Ann. Chim. (Phys.)* 3^e, série, Tome VI, 73-104.
 PATTERSON, A. L. (1935). *Z. Kristallogr.* **A90**, 517-542.
 TORDJMAN, I., DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1143-1148.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1953

The Conformation of Acetylcholine and the Crystal Structure of 2,2-Dimethylbutyl 3,5-Dinitrobenzoate

BY MARTIN SAX, MABEL RODRIGUES,* GARY BLANK, MICAL K. WOOD AND JAMES PLETCHER

Biocrystallography Laboratory, VA Hospital, Pittsburgh, Pa. 15240 and Crystallography Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15260, U.S.A.

(Received 30 October 1975; accepted 20 November 1975)

The 2,2-dimethylbutyl ester is the neutral, isoelectronic analogue of the choline ester. The choline analogue assumes a variety of conformations, none of which exhibit the close intramolecular contact between the ester O and a terminal methyl observed in acetylcholine. These observations substantiate theoretical quantum chemical calculations predicting that there are multiple minima with low energy differences for the analogue structure and they also support the concept that the positive charge associated with the quaternary N in choline stabilizes the *gauche* N⁺-C-C-O conformation and its resultant N-methyl-O close contact. The title compound crystallizes in space group *PT* with unit-cell dimensions $a = 11.347(5)$, $b = 11.906(5)$, $c = 13.198(5)$ Å, $\alpha = 95.04(5)$, $\beta = 111.32(5)$ and $\gamma = 109.05(5)^\circ$. The cell parameters and the 5044 intensity data were measured on a four-circle diffractometer using monochromated Cu radiation, $\lambda = 1.54178$ Å. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares to an $R = 0.11$ for all reflections and 0.08 for the 2968 reflections considered observed.

Introduction

Single crystals of 2,2-dimethylbutyl 3,5 dinitrobenzoate (DMDNB) were grown at -20°C from an acetone solution by evaporation. A prismatic specimen was selected for the structure determination. Its length was 0.36 mm, and its cross-section approximated a diamond-shaped figure with edges 0.19 mm long. The cell constants and the intensities were measured on a Nonius CAD4 diffractometer equipped with a monochromator. The reflections were scanned in the $\theta-2\theta$ mode. The scan speed was variable. Background counts were taken for a quarter of the scan time on

each side of the reflection. Three standard reflections were monitored after every sixty intensity measurements. The data were scaled to compensate for fluctuations in the standards, which remained within $\pm 6\%$ of their initial values throughout the data collection. Corrections were not made for absorption or extinction. Of the 5044 reflections that were measured 2076 were considered as unobserved [$\leq 2.0\sigma(I)$ based on counting statistics].

Although a variety of well known and widely used programs for the application of the direct method were employed in efforts to solve the structure, all were unsuccessful until the negative quartet relationship derived by Hauptman (1974) was applied to the problem. The negative quartets were computed with a

* Visiting Assistant Professor.