

Fig. 2. Stereo diagram of the contents of the unit cell viewed down *b*.

der Waals contacts. One exception is the O(1)···H(10) [*x*, *y* + 1, *z*] distance of 2.34 Å, suggesting a C—H···O interaction. The C···O separation is 3.252 Å, and the angle subtended at H is 146°. A diagram of the crystal packing is shown in Fig. 2.

We thank Dr J. R. Scheffer for the crystals, the National Research Council of Canada for financial support and the University of British Columbia Computing Centre for assistance.

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DZAKPASU, A. A., PHILLIPS, S. E. V., SCHEFFER, J. R. & TROTTER, J. (1976). *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 6049–6051.
 PHILLIPS, S. E. V. & TROTTER, J. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 3091–3094.
 PHILLIPS, S. E. V. & TROTTER, J. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 3095–3097.
 PHILLIPS, S. E. V. & TROTTER, J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1599–1602.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1608–1610

Le Dichlorure de Calcium Dihydraté*

PAR A. LECLAIRE ET M. M. BOREL

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide associé au CNRS n° 251, Laboratoires de Cristallographie—Minéralogie et de Chimie Minérale B, UER des Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 17 décembre 1976, accepté le 5 janvier 1977)

Abstract. CaCl₂·2H₂O, orthorhombic, *Pbcn*; *a* = 5.893 (3), *b* = 7.469 (2), *c* = 12.070 (2) Å, *V* = 531.3 Å³, *D_m* = 1.86 g cm⁻³, *Z* = 4, *μ*(Mo *Kα*)/*ρ* = 10.8 cm² g⁻¹. The compound crystallized at 62°C from a supersaturated aqueous solution of CaCl₂. The struc-

ture consists of layers, held together by hydrogen bonds, parallel to the *ab* plane. The Ca atom is linked to four Cl and two O atoms.

Introduction. Les cristaux de CaCl₂·2H₂O ont été obtenus en laissant se concentrer dans un thermostat à 62°C une solution aqueuse de chlorure de calcium.

* Etude des Halogénures de Calcium. I.

Une croute se forme à la surface du liquide et des cristaux en plaquettes croissent au-dessous d'elle. La composition du produit a été vérifiée en dosant le calcium par volumétrie à l'EDTA. Les cristaux se présentent sous forme de plaquette dont la grande face, (001), est limitée par des arêtes $\langle 110 \rangle$.

Les diagrammes de Bragg, Weissenberg et Buerger ont permis de déterminer le groupe de symétrie et les valeurs approchées des paramètres que nous avons précisés à l'aide du diffractomètre (*Abstract*).

Pour l'enregistrement des taches de diffraction des rayons X nous avons utilisé l'individu qui, parmi trente autres échantillons cristallins testés à l'aide d'une chambre de Weissenberg, donnait le moins mauvais spectre. Ces échantillons étaient des éclats de forme presque isométrique provenant des plaquettes.

La collecte des intensités a été faite sur un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été réalisées jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 42^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta^\circ = 3,00 + 0,35 \text{ tg } \theta$ et une ouverture de compteur de $(3,50 + 0,90 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$. La vitesse de balayage fut 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 2000 s a permis de constater que l'échantillon cristallin utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X.

668 réflexions satisfaisant au test $I \geq 5\sigma(I)$ ont servi à résoudre et à affiner la structure. Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation mais nous avons négligé l'absorption ($\mu R = 0,80$).

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971). Les paramètres atomiques 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+} , Cl^- et O ont été calculés à partir des tables publiées par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale du calcium et du chlore, les valeurs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont celles de Cromer (1965).

Tableau 1. Paramètres atomiques

Résultat de l'affinement pour Ca, Cl et W. Résultat de *MANIOC* pour H(1) et H(2).

	x	y	z
Ca	0	0,2157 (2)	0,25000
Cl	-0,2725 (3)	0,4509 (2)	0,1380 (2)
W*	0,2645 (13)	0,2107 (7)	0,1082 (5)
H(1)	0,3990	0,2909	0,0988
H(2)	0,2498	0,1461	0,0360

* Oxygène de H_2O .

Après le dernier cycle d'affinement les facteurs R et R_w valent respectivement 0,083 et 0,126.*

Les positions des atomes d'hydrogène mentionnés dans le Tableau 1 ont été obtenues par des calculs d'énergie électrostatique de Madelung réalisés à l'aide du programme *MANIOC* de Baur (1965). Ces calculs ont été conduits en prenant $W-H = 1 \text{ \AA}$, $H-W-H = 105^\circ$ et des charges de $+2e$ sur Ca, $-1e$ sur Cl et W, et $0,5e$ sur les hydrogènes.

Discussion. Le calcium se trouve au centre d'un octaèdre déformé comprenant quatre atomes de chlore et deux molécules d'eau. Les principales caractéristiques de cet octaèdre sont résumées dans le Tableau 2.

La structure est composée de couches d'octaèdres Ca (quatre Cl et deux H_2O) parallèles à (001) (Fig. 1). Dans chacune d'elles les quatre sommets chlore des octaèdres sont coordonnés à deux calciums.

* 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 32404: 6 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 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$)

Ca-W	2,315 (7)	$\times 2$		
Ca-Cl	2,737 (3)	$\times 2$		
Ca-Cl'	2,745 (3)	$\times 2$		
W-Ca-W'	178,2 (2)		Cl-Ca-Cl'	172,78 (6)
W-Ca-Cl	92,3 (2)		Cl-Ca-Cl''	86,14 (6)
W-Ca-Cl'	91,4 (2)		Cl-Ca-Cl'''	100,15 (6)
W-Ca-Cl''	87,3 (2)		Cl'-Ca-Cl''	87,82 (6)
W-Ca-Cl'''	88,9 (2)		Cl''-Ca-Cl'''	86,14 (6)
			Cl'''-Ca-Cl''''	172,78 (6)

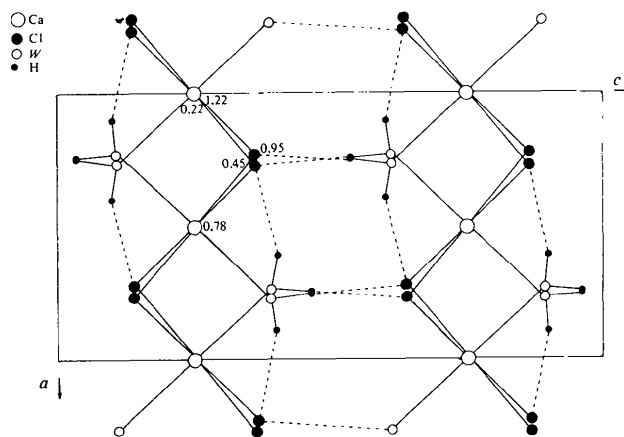


Fig. 1. Projection de la structure selon b . Les nombres indiqués sur la figure sont les coordonnées y des atomes correspondants.

La cohésion entre ces couches $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_\infty$ de composition stoechiométrique est assurée par des liaisons hydrogène du type $W \cdots \text{Cl} = 3,215 (8) \text{ \AA}$. Le deuxième type de liaison hydrogène $W \cdots \text{Cl} = 3,285 (8) \text{ \AA}$ unit deux atomes appartenant à une même couche.

Contrairement à ce que pensait Yamaguchi (1942) la structure du $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas analogue à celle de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En effet dans cette dernière (Engberg, 1970; Peterson & Levy, 1957) le cuivre est entouré de quatre atomes (deux Cl et deux H_2O) qui lui sont coplanaires.

Acta Cryst. (1977). B33, 1610–1613

2-Methoxythioformanilid

VON O. JARCHOW UND H. W. SCHMALLE

*Mineralogisch–Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
2000 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 2. August 1976; angenommen am 11. Januar 1977)

Abstract. $\text{C}_8\text{H}_9\text{NOS}$ (MTFA), monoclinic, space group $P2_1/a$, $a = 7.174 (3)$, $b = 14.045 (6)$, $c = 8.313 (3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.60 (1)^\circ$, $Z = 4$, $D_m = 1.298 (5)$ (pycnometer method), $D_x = 1.325 \text{ g cm}^{-3}$, $M_r = 167.2$, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 28.3 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 352$. The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations, with anisotropic thermal parameters. The final R index was 0.072 from 1507 observed reflexions. The molecules are arranged in planes. The bond lengths are C–C (mean value) = 1.379 (6), C(1)–N = 1.409 (5), C(7)–N = 1.317 (5), C(7)–S = 1.632 (4) \AA . Pairs of weak hydrogen bonds of type N–H \cdots S and 3.71 \AA in length connect molecules as dimers across centres of symmetry.

Einführung. MTFA wurde von Sewekow (1970) zwecks Untersuchungen an Thioamiden und -aniliden nach einem Syntheseverfahren von Mayer & Orgis (1964) hergestellt. Die gelben, monoklinen Kristalle besaßen hauptsächlich extrem tafelige Formen. Der Schmelzpunkt wurde zu $77,7^\circ\text{C}$ bestimmt.

Aus IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen an MTFA (Sewekow, 1970) war bekannt, dass die Planarität des Moleküls durch eine intramolekulare H-Brückenbindung $\text{O} \cdots \text{H}(1)$ begünstigt wird. Die Röntgenstrukturanalyse sollte diesen Sachverhalt überprüfen und klären, ob nach dem E/Z -Nomenklaturvorschlag von Blackwood, Gladis, Loenig, Perarca & Rush (1968) und der Cahn, Ingold & Prelog'schen (1966) Prioritätsregel die E - oder Z -

- Références**
- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 ENGBERG, A. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3510–3526.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 PETERSON, S. N. & LEVY, H. A. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 220–221.
 YAMAGUCHI, Y. (1942). *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **40**, 143–146.

Form im kristallinen Zustand ausgebildet ist (Fig. 1). Nach Sewekow (1972) liegen in Lösung über 90% der Substanz in der E -Form vor. Wegen des E/Z -Isomerenverhältnisses von ca 9:1 kristallisiert MTFA bevorzugt in der E -Form, daher entfallen die für die Z -Form (Fig. 1, II) charakteristischen sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Schwefelatom und dem Arylring. Ferner waren die intra- und mögliche intermolekulare Wasserstoffbrücken zu lokalisieren und zu zeigen, ob die Moleküle als Kettenassoziate oder als zyklische Dimere im Kristall miteinander verbunden sind. Die Kristallstruktur von MTFA wurde nach Wissen der Autoren bisher nicht bestimmt, jedoch sind eine Reihe vergleichbarer Amide und Anilide untersucht worden: Truter (1960), Hamilton (1965), Brown (1966), Takano, Sasada & Kakudo (1966), Jarchow (1969), Holst (1971).

Ein Kristall von MTFA mit den Ausmassen $0,92 \times 0,97 \times 0,28 \text{ mm}$ und einem mittleren μR von 1,25 (Cu

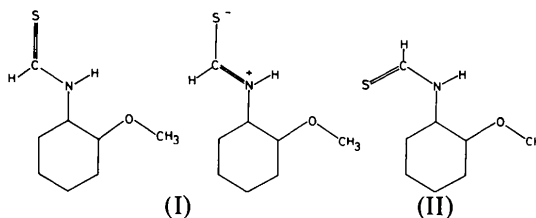


Fig. 1. Mesomere Grenzstrukturen der E -Form (I) und Z -form (II) von MTFA.