

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1855–1861

Structure Cristalline du Perchlorate d'Aqua Hexakis(diméthyl-1,3 urée) Erbium(III) {Er[CO(NHCH₃)₂]₆H₂O}(ClO₄)₃}

PAR M. C. MATTOS

*Comissão Nacional de Energia Nuclear, DIN.R. General Severiano 90, Rio de Janeiro, Brésil**

ET E. SURCOUF ET J.-P. MORNON

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T. 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 4 novembre 1976, accepté le 26 novembre 1976)

{Er[CO(NHCH₃)₂]₆H₂O}(ClO₄)₃, monoclinic, *C2/c*, with $a = 20.13$ (1), $b = 9.90$ (1), $c = 21.31$ (1) Å, $\beta = 108.2$ (1)°, $Z = 4$. The structure was solved by *MULTAN* and Fourier procedures. Full-matrix least-squares refinement converged at $R = 0.050$ for 1406 reflexions, omitting unobserveds, all with identical weights. Er is hepta-coordinated. The coordination polyhedron possesses *C2* symmetry (Er and the water molecule lie on the binary axis). One of the two independent ClO₄ groups is disordered. Two conformations are observed for the three independent dimethylurea molecules. An intricate network of hydrogen bonds is present.

Introduction

Dans le cadre de l'étude d'ions terre rares dans différents environnements, en particulier ceux à symétrie élevée, des composés de coordination ont été préparés au Département de Chimie Inorganique de l'Institut de Chimie de l'Université de São Paulo. Les cristaux du complexe d'erbium [Er(dmu)₆](ClO₄)₃ ont été préparés par le Dr Kuya (1973). Ils ont été préparés par addition de diméthylurée symétrique (dmu) à une solution éthanolique de perchlorate d'erbium hydraté. Après séparation ils ont été cristallisés par lente évaporation dans un mélange éthanol-éther éthylique. Ces cristaux se présentent sous forme de prismes, roses, transparents et stables à l'air. L'analyse de la structure cristalline montre qu'une molécule d'eau coordinant l'erbium est présente dans ceux-ci.

Détermination de la structure

Le système de cristallisation est monoclinique, groupe spatial *C2/c* avec les paramètres $a = 20,13$ (1), $b = 9,90$ (1), $c = 21,31$ (1) Å, $\beta = 108,2$ (1)°, $Z = 4$, $d_m = 1,65$, $d_c = 1,67$ g cm⁻³. 1802 intensités ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Rigaku avec la radiation Cu *K*α. 1406 sont considérées comme observées et ont servi à affiner la structure. La mesure de trois raies de référence toutes les 50 réflex-

ions a permis de contrôler la stabilité du comptage. Etant donné la petite taille du cristal utilisé aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Le système *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) a donné directement les positions des atomes d'erbium et de chlore Cl(1). Les coordonnées des autres atomes ont été déduites à l'aide de séries de Fourier. L'affinement a été conduit par moindres carrés en matrice complète avec une version locale du programme *ORFLS*. Les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement à l'exception de C(1A), C(2A), O(B), N(1B), C(3B), O(C) pour lesquels seule l'approximation isotrope conserve un sens physique. Les paramètres thermiques de O(W), O(A), C(1B) et C(1C) ont par ailleurs fait preuve d'une certaine instabilité au cours de l'affinement. Ces anomalies sont très probablement la conséquence du nombre relativement peu important de données expérimentales eu égard au nombre de paramètres à affiner. Les positions de 16 atomes d'hydrogène sur les 25 que comporte l'unité asymétrique, ont été déterminées expérimentalement par série différence, en utilisant la procédure automatique d'analyse de série de Fourier issue de la chaîne *MULTAN*. Ces atomes n'ont pas été affinés et il leur a été attribué un facteur thermique isotrope voisin de celui de leur atome porteur. Les valeurs finales de R et R_w pour les 1406 réflexions observées sont respectivement de 0,050 et 0,060.†

* Adresse actuelle: Hospital das Clinicas da FMUSP, Laboratorio de Radioisótopos (associado à CNEN), 8° andar, Caixa postal 8091, São Paulo, Brésil.

† La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32350 : 8 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. Paramètres atomiques obtenus en fin d'affinement

Les coordonnées des atomes d'hydrogène précédés d'un astérisque sont théoriques. Toutes les valeurs sauf B et B_{eq} sont multipliées par 10^4 .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Er	0 (0)	2116 (1)	2500 (0)	11 (0)	27 (1)	1 (0)	0 (0)	0,1 (0)	0 (0)	1,0
O(W)	0 (0)	-311 (9)	2500 (0)	28 (0)	25 (0)	8 (0)	0 (0)	-1 (0)	0 (0)	2,1
O(A)	-1154 (4)	1973 (8)	2062 (4)	8 (0)	77 (0)	14 (0)	-7 (0)	-2 (0)	2 (0)	2,2
N(1A)	-2284 (5)	1663 (9)	1555 (5)	24 (5)	116 (16)	20 (5)	-8 (7)	9 (5)	3 (7)	3,8
N(2A)	-1753 (6)	316 (9)	2419 (5)	32 (5)	83 (14)	15 (4)	-7 (8)	3 (5)	11 (7)	3,5
C(1A)	-1694 (6)	1313 (12)	2026 (6)	2,5 (0,3)						
C(2A)	-2370 (6)	-473 (12)	2368 (8)	4,6 (0,4)						
C(3A)	-2342 (7)	2690 (16)	1032 (8)	23 (6)	225 (29)	32 (7)	20 (12)	4 (6)	42 (12)	5,8
O(B)	-211 (4)	3936 (7)	1801 (4)	2,5 (0,2)						
N(1B)	-984 (5)	5138 (9)	959 (5)	3,9 (0,2)						
N(2B)	-908 (5)	5520 (9)	2058 (5)	27 (5)	80 (15)	17 (5)	14 (8)	2 (5)	-9 (7)	3,3
C(1B)	-715 (6)	4843 (11)	1566 (7)	15 (0)	33 (0)	23 (0)	-17 (0)	4 (0)	6 (0)	2,4
C(2B)	-1364 (8)	6636 (13)	1885 (7)	38 (7)	127 (23)	27 (7)	28 (11)	8 (7)	-16 (10)	5,0
C(3B)	-795 (8)	4439 (12)	437 (7)	4,3 (0,4)						
O(C)	238 (3)	1276 (6)	1586 (3)	1,0 (0,2)						
N(1C)	661 (6)	2083 (10)	792 (5)	42 (5)	111 (16)	7 (5)	10 (9)	12 (5)	10 (7)	3,8
N(2C)	-380 (6)	851 (9)	503 (5)	40 (6)	72 (15)	4 (5)	5 (8)	-10 (5)	-7 (6)	3,1
C(1C)	156 (7)	1378 (10)	960 (6)	24 (0)	54 (0)	6 (0)	9 (0)	10 (0)	-2 (0)	2,2
C(3C)	-935 (7)	135 (12)	660 (6)	24 (6)	96 (20)	18 (6)	-32 (9)	4 (6)	-16 (9)	3,4
C(2C)	1252 (7)	2804 (14)	1238 (7)	22 (5)	152 (23)	12 (6)	-12 (11)	-9 (6)	5 (11)	3,7
Cl(1)	666 (2)	7486 (3)	1231 (2)	22 (1)	60 (4)	17 (2)	10 (2)	5 (1)	1 (2)	2,8
O(11)	315 (6)	7682 (10)	1706 (5)	71 (6)	197 (18)	24 (4)	57 (9)	30 (5)	8 (7)	7,4
O(21)	144 (5)	7295 (10)	597 (5)	44 (5)	234 (19)	11 (4)	10 (9)	-8 (5)	9 (8)	5,8
O(31)	1068 (5)	8677 (9)	1196 (7)	38 (5)	103 (14)	105 (8)	-22 (7)	23 (6)	7 (9)	8,9
O(41)	1109 (5)	6324 (8)	1409 (5)	40 (4)	116 (13)	36 (5)	40 (7)	8 (4)	9 (7)	5,5
Cl(2)	2527 (5)	2962 (10)	107 (5)	14 (2)	278 (34)	38 (6)	-4 (10)	-14 (4)	-14 (12)	6,4
O(12)	2585 (13)	3910 (26)	-414 (12)	68 (15)	357 (56)	46 (12)	18 (24)	8 (13)	127 (23)	10,5
O(32)	3124 (8)	2287 (14)	135 (8)	104 (9)	262 (24)	65 (9)	21 (14)	14 (9)	13 (12)	12,0
O(22)	2661 (15)	3688 (26)	679 (12)	90 (17)	290 (54)	37 (12)	-88 (26)	14 (15)	-76 (21)	10,2

	x	y	z	B		x	y	z	B
H(1C2A)	-2648 (0)	339 (0)	2481 (0)	5,3 (0,0)	H(3C3B)	-870 (0)	3605 (0)	310 (0)	5,2 (0,0)
H(2C2A)	-2573 (0)	-872 (0)	1861 (0)	3,4 (0,0)	H(N1B)	-1495 (0)	5844 (0)	724 (0)	3,1 (0,0)
*H(3C2A)	-2260 (0)	-1210 (0)	2717 (0)	5,3 (0,0)	H(N2B)	-726 (0)	5251 (0)	2492 (0)	3,3 (0,0)
H(1C3A)	-2940 (0)	2947 (0)	696 (0)	5,6 (0,0)	H(1C2C)	-587 (0)	-992 (0)	807 (0)	3,4 (0,0)
*H(2C3A)	-2127 (0)	3617 (0)	1239 (0)	5,6 (0,0)	H(2C3C)	-1395 (0)	75 (0)	217 (0)	3,4 (0,0)
*H(3C3A)	-2066 (0)	2447 (0)	723 (0)	5,6 (0,0)	*H(3C3C)	-1016 (0)	542 (0)	1053 (0)	3,4 (0,0)
*H(N1A)	-2705 (0)	1261 (0)	1534 (0)	3,4 (0,0)	H(1C2C)	1578 (0)	3653 (0)	1065 (0)	3,6 (0,0)
H(N2A)	-1354 (0)	92 (0)	2766 (0)	4,5 (0,0)	H(2C2C)	1021 (0)	3145 (0)	1538 (0)	3,6 (0,0)
H(1C2B)	-1191 (0)	7440 (0)	1622 (0)	5,0 (0,0)	*H(3C3C)	1596 (0)	2064 (0)	1457 (0)	3,6 (0,0)
H(2C2B)	-1872 (0)	6377 (0)	1604 (0)	5,0 (0,0)	H(N2C)	-483 (0)	1333 (0)	15 (0)	3,3 (0,0)
H(3C2B)	-1442 (0)	7114 (0)	2286 (0)	5,0 (0,0)	*H(N1C)	635 (0)	2114 (0)	356 (0)	4,0 (0,0)
*H(1C3B)	-1025 (0)	4966 (0)	18 (0)	5,2 (0,0)	H(1W)	131 (0)	-1148 (0)	2182 (0)	3,1 (0,0)
*H(2C3B)	-275 (0)	4548 (0)	544 (0)	5,2 (0,0)	*H(2W)	88 (0)	280 (0)	2162 (0)	3,1 (0,0)

Les atomes d'hydrogène non observés ont pu être tous positionnés sans ambiguïté de manière théorique. Le Tableau 1 regroupe les paramètres atomiques de fin d'affinement. Il a été tenu compte de la diffusion anormale de Er et Cl (valeurs de Cromer & Liberman, 1970).

Description de la structure

(1) Le polyèdre de coordination de l'erbium

Celui-ci possède rigoureusement la symétrie C_2 , l'erbium et la molécule d'eau se trouvent sur l'axe binaire

cristallographique (Fig. 1) – symétrie proposée théoriquement pour une heptacoordination par Claxton & Benson (1966).

Un exemple de symétrie C_2 approchée est fourni par un complexe de fer (Cohen & Hoard, 1966) dans lequel on retrouve également une molécule d'eau sur l'axe binaire approché.

La distance Er–O(W) observée dans le présent travail est de 2,402 (1) Å.

Afin de comparer le polyèdre $[\text{Er}(\text{dmu})_6 \text{H}_2\text{O}]$ avec celui d'un autre complexe d'erbium heptacoordiné rapporté sous forme d'abstract (Castellani Bisi, Gorio, Cannillo, Coda & Tazzoli, 1975) il est possible d'assimiler ce premier à une bipyramide pentagonale

déformée (Fig. 2). Les six molécules de diméthylurée formant le polyèdre sont coordonnées par l'intermédiaire de leur groupement C=O avec des distances Er...O de 2,221 (1), 2,229 (1) et 2,302 (1) Å respectivement pour la molécule 'axiale' et les molécules 'équatoriales' de la bipyramide (Fig. 1) – grandeurs comparables à celles observées pour le complexe d'erbium avec la diméthyl-2,6 pyrone-4 [Er(DMP)₇](ClO₄)₃ signalé ci-dessus, à savoir 2,209, 2,256 Å pour les molécules axiales et 2,256, 2,300, 2,305, 2,325, 2,327 Å pour les molécules équatoriales.

Les angles entre oxygènes de dmua 'équatoriaux' contigus sont de 76,2 et 77,3°, ceux entre oxygènes de dmua 'axiaux' et 'équatoriaux' sont de 79,6 et 95,1°. L'angle entre O(W) et O(C) est de 68,8°, celui entre oxygènes 'axiaux' de 173°. Ces valeurs sont voisines de celles observées pour [Er(DMP)₇](ClO₄)₃ (69 à 75° entre oxy-

gènes équatoriaux, 82 à 107° entre oxygènes axiaux et équatoriaux, 171° entre oxygènes axiaux).

Le polyèdre de coordination [Er(dmua)₆H₂O](ClO₄)₃ ne différerait donc essentiellement de celui de [Er(DMP)₇](ClO₄)₃ que par le remplacement d'une molécule DMP équatoriale par une molécule d'eau et par la présence d'une symétrie. C'est ainsi, à notre connaissance, le deuxième exemple de complexe à sept ligands pour l'erbium, les valeurs six, huit et neuf ayant été observées par ailleurs.

La Fig. 3 donne une vue générale stéréoscopique du complexe [Er(dmua)₆H₂O] dans la direction cristalline **b**.

Le lecteur trouvera dans l'article de Muetterties & Wright (1967) une revue détaillée concernant les polyèdres de coordination faisant intervenir au moins sept ligands, ainsi qu'une mise au point récente dans celui de Wreford & Kouba (1976).

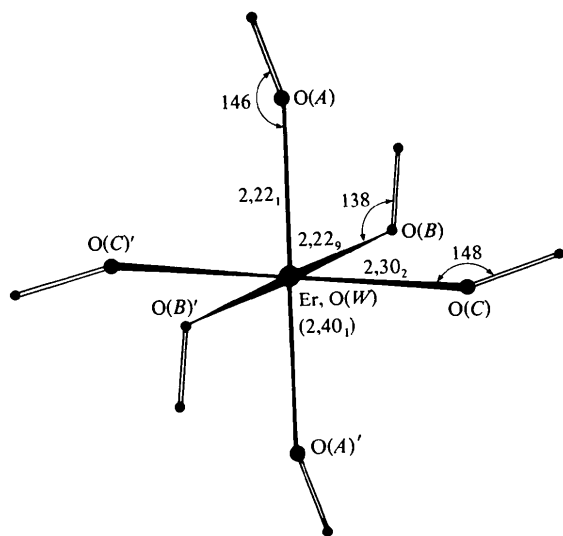


Fig. 1. Vue schématique du polyèdre de coordination de l'erbium selon **b** [direction Er-O(W)].

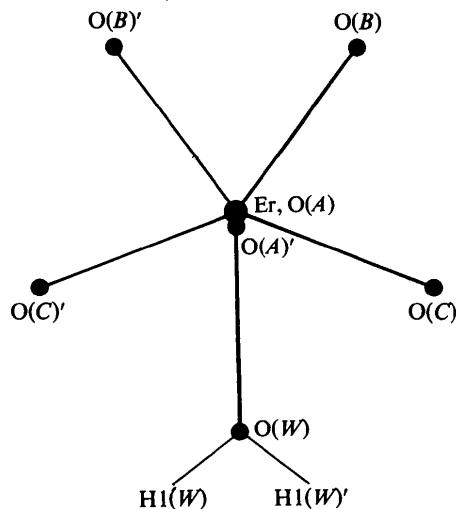


Fig. 2. Vue schématique du polyèdre de coordination de l'erbium selon la direction Er-O(A).

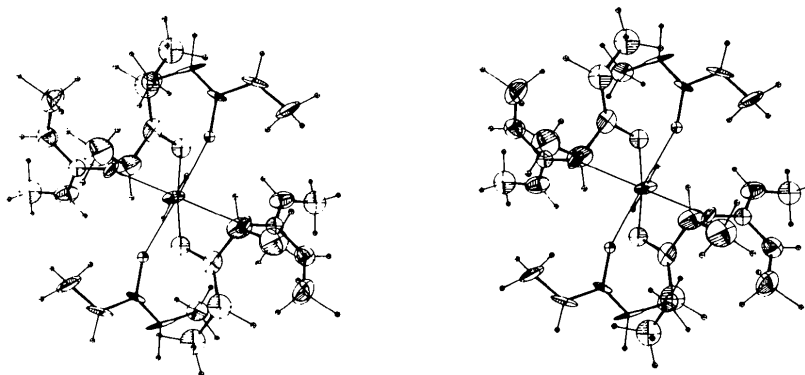


Fig. 3. Vue stéréoscopique du complexe selon **b** (ellipsoïdes à 50% de probabilité).

(2) Les molécules de diméthylurée

Les trois molécules indépendantes de dmu ne possèdent pas toutes la même conformation: la molécule C possède une conformation plane, étendue et symétrique, alors que les molécules A et B possèdent une même conformation plane, demi-étendue et asymétrique. Cette différence est clairement visible sur les Figs. 3 et 4. Ainsi l'écart moyen entre angles de torsion homologues pour les molécules A et B n'est que de 9° pour les angles de torsion ne faisant pas intervenir les atomes d'hydrogène et de 5° pour ceux les faisant intervenir. La déviation la plus importante aux plans moyens définis par les atomes O, C(1), N(1), N(2), C(2), C(3) est respectivement pour les trois molécules A, B et C de 0,048 [N(1A)], 0,059 [N(2B)], 0,051 Å [C(3C)]. Les molécules de diméthylurée peuvent être considérées, aux erreurs expérimentales près, comme planes. Le Tableau 2 regroupe les longueurs de liaisons, angles de valence et angles de torsion concernant les atomes O, N, C, des molécules de diméthylurée.

Les longueurs C—H et N—H expérimentales (non affinées) sont comprises entre 0,9 et 1,3 Å avec une moyenne de 1,07 Å.

L'imprécision relative existant sur les positions atomiques des atomes constitutifs des molécules organiques de ce complexe et leur situation même de ligand conduisent à une grande prudence en ce qui concerne la comparaison des grandeurs locales (longueurs de liaisons et angles de valence). Toutefois les grandeurs observées ne présentent aucune particularité importante, elles sont par ailleurs du même ordre de gran-

Tableau 2. Distances interatomiques, angles de valence et angles de torsion pour les trois molécules indépendantes de diméthylurée

d (Å)	Molécule A	Molécule B	Molécule C
$\bar{\sigma} = 0,015$ Å			
O—C(1)	1,25	1,23	1,30
C(1)—N(1)	1,34	1,27	1,31
C(1)—N(2)	1,32	1,40	1,37
N(1)—C(3)	1,48		1,45
N(2)—C(2)	1,44	1,41	1,46
θ ($^\circ$)	Molécule A	Molécule B	Molécule C
$\bar{\sigma} = 2^\circ$			
O—C(1)—N(1)	117	125	123
O—C(1)—N(2)	127	114	116
N(1)—C(1)—N(2)	116	121	121
C(1)—N(1)—C(3)	126	123	123
C(1)—N(2)—C(2)	127	119	127
φ ($^\circ$)	Molécule A	Molécule B	Molécule C
O—C(1)—N(1)—C(3)	5,7	4,0	-4,5
O—C(1)—N(2)—C(2)	181,9	171,1	1,4
N(2)—C(1)—N(1)—C(3)	183,8	180,5	181,9
N(1)—C(1)—N(2)—C(2)	4,0	-5,8	175,0

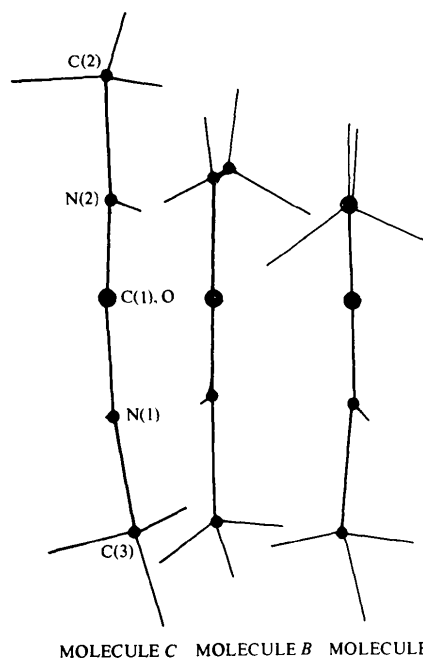


Fig. 4. Projection des molécules de diméthylurée selon la direction C(1)—O et numérotation des atomes.

deur que celles qui avaient été observées pour la monométhylurée dans $\text{OC}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_3 \cdot \text{CdCl}_2$ (Nardelli, Coghi & Azzoni, 1958). Cette dernière molécule adopte dans ce complexe la conformation constatée comme invariante dans le présent travail pour l'une des chaînes NH—CH₃ des molécules A, B et C.

(3) La molécule d'eau

Le rôle de la molécule d'eau est double; d'une part l'oxygène joue le rôle de ligand vis à vis de l'erbium, d'autre part les atomes d'hydrogène interviennent dans des liaisons hydrogène, l'une hypothétique à l'intérieur du complexe lui-même, l'autre certaine entre complexe et groupe ClO_4 . Cette dernière lie la molécule d'eau à O(11) par l'intermédiaire de H(1W), atome observé expérimentalement: O(W) \cdots O(11) 2,81 Å, O(W)—H(1W) \cdots O(11) 178°. A l'intérieur du complexe les distances O \cdots O sont toutes supérieures ou égales à 2,83 Å à l'exception de O(W) \cdots O(C) égale à 2,66 Å; il est ainsi possible qu'une liaison hydrogène s'établisse entre ces deux oxygènes par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène non observé expérimentalement. En positionnant ce dernier à 0,99 Å de O(W) sur la droite O(W) \cdots O(C) et en supposant donc une liaison hydrogène linéaire, un angle H(1W)—O(W)—H(2W) de 83° existerait entre H(1W) et cet hypothétique atome H(2W).

Compte-tenu de la position de la molécule d'eau sur l'axe binaire cristallin nous observons de plus les angles suivants: H(1W)—O(W)—H(1W)' 88° et

$H(2W)-O(W)-H(2W)'$ 107° . Un désordre statistique ou dynamique pourrait ainsi affecter les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau, ces angles étant compatibles, aux erreurs expérimentales près, avec l'angle $H-O-H$ de l'eau. Remarquons cependant que dans la configuration $H(1W)-O(W)-H(1W)'$ la molécule d'eau échange deux liaisons hydrogène symétriques par rapport à l'axe binaire avec $O(11)$ et son homologue $O(11)'$ et présente alors la bissectrice de ses orbitales libres exactement dans la direction $O(W)-Er$. D'autre part les atomes Er , $O(C)$, $O(C)'$, $O(W)$, $H(1W)$, $H(1W)'$, $O(11)$, $O(11)'$ sont presque tous coplanaires (l'écart maximum au plan moyen étant de $0,1 \text{ \AA}$). Notons enfin de plus que la rupture du lien $Er-O(W)$ au profit d'une liaison $O(W) \cdots O(C)$ et l'établissement concomittant d'un désordre autour de $O(W)$ sont deux éléments en défaveur de l'existence d'une liaison $O(W) \cdots O(C)$.

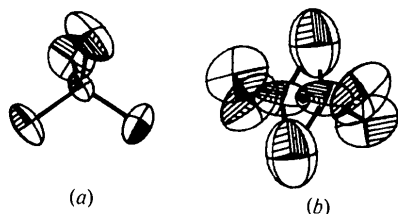


Fig. 5 (a) Vue du groupe ClO_4 n° 1 (ellipsoïde à 50% de probabilité). (b) Vue du groupe ClO_4 n° 2 (ellipsoïde à 50% de probabilité).

(4) Les groupes ClO_4

Deux groupes cristallographiquement indépendants sont présents dans cette structure. Le groupe 1 en position générale ne présente pas de particularité notable, la Fig. 5(a) en donne une illustration. Le groupe 2 est désordonné autour d'un centre de symétrie [Figs. 5(b), 6 et 7]. Deux positions s'excluant mutuellement et

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de valence pour les deux groupes ClO_4 indépendants

En raison du désordre affectant le deuxième groupe ClO_4 une estimation des erreurs standard n'est pas proposée.

(a) Premier groupe ClO_4

$d(\text{Å})$		$\theta(^\circ)$	
$Cl(1)-O(11)$	1,42	$O(11)-Cl(1)-O(21)$	108
$Cl(1)-O(21)$	1,44	$O(11)-Cl(1)-O(31)$	110
$Cl(1)-O(31)$	1,44	$O(11)-Cl(1)-O(41)$	109
$Cl(1)-O(41)$	1,43	$O(21)-Cl(1)-O(31)$	108
$\sigma = 0,01 \text{ Å}$		$O(21)-Cl(1)-O(41)$	111
		$O(31)-Cl(1)-O(41)$	111
		$\sigma = 1^\circ$	

(b) Deuxième groupe ClO_4

$d(\text{Å})$		$\theta(^\circ)$	
$Cl(2)-O(12)$	1,48	$O(12)-Cl(2)-O(22)$	107
$Cl(2)-O(22)$	1,37	$O(12)-Cl(2)-O(32)$	94
$Cl(2)-O(32)$	1,36	$O(12)-Cl(2)-O(32)'$	97
$Cl(2)-O(32)'$	1,27	$O(22)-Cl(2)-O(32)$	107
		$O(22)-Cl(2)-O(32)'$	111
		$O(32)-Cl(2)-O(32)'$	135

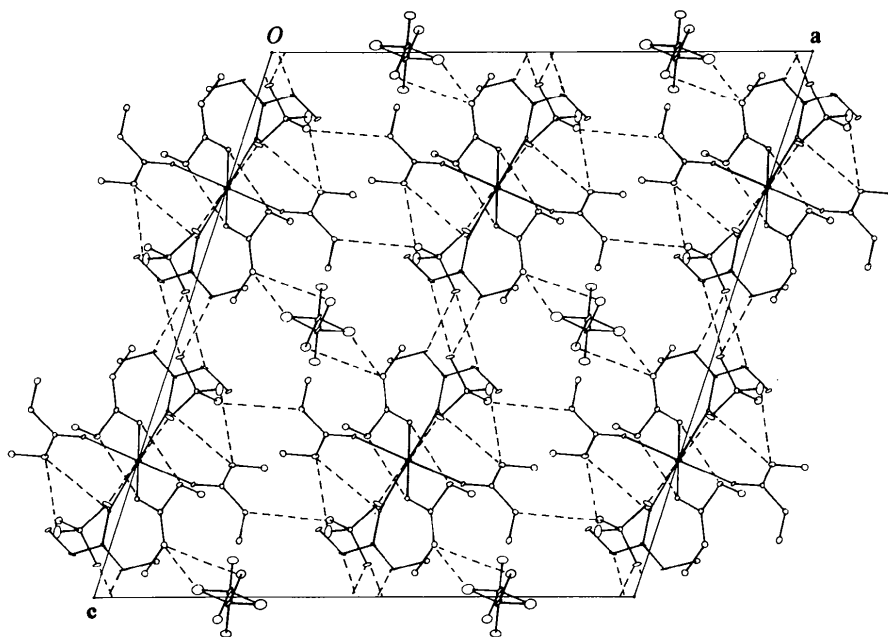
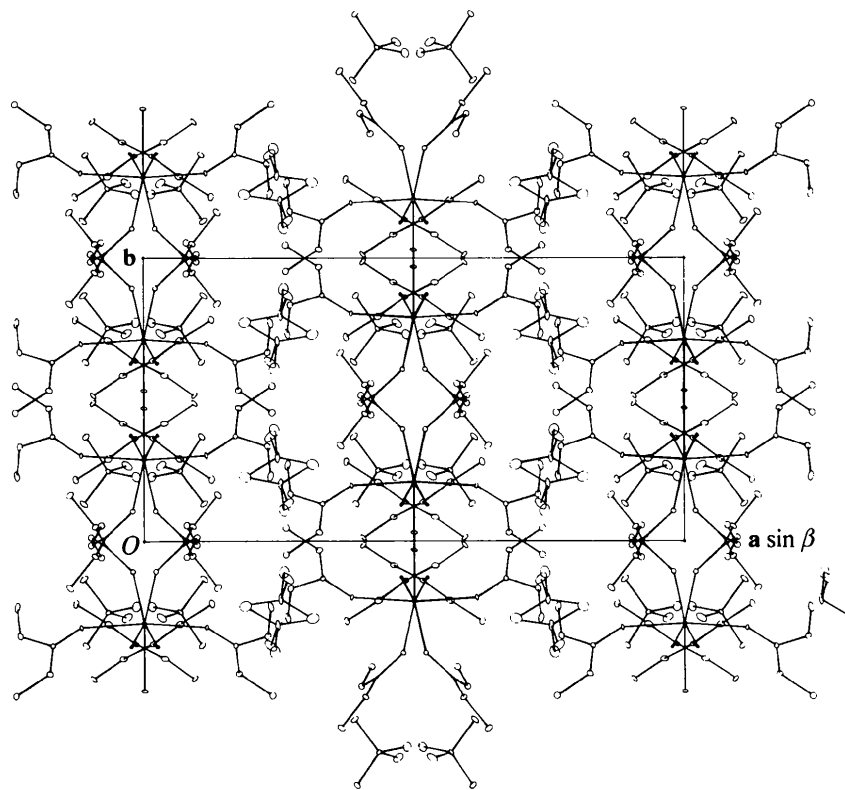


Fig. 6. Projection de la maille selon b. Les liaisons hydrogène sont représentées par des traits discontinus.

Fig. 7. Projection de la maille selon c .

de poids $\frac{1}{2}$ sont observées pour Cl(2), l'atome O(32) étant partagé en commun par le groupe 2 et son homologue 2' autour du centre de symétrie. Cette position atomique est en fait la superposition de deux positions trop voisines l'une de l'autre pour être affinées séparément, il en résulte donc une plus forte imprécision pour les longueurs et angles faisant intervenir ces atomes (Tableau 3b). L'amplitude de l'agitation thermique est plus importante pour ce deuxième groupe ClO_4 que pour le premier sans toutefois atteindre des valeurs extrêmes (Tableau 1) comme cela est souvent le cas pour ce groupement; par exemple pour $[\text{Er}(\text{DMP})_7](\text{ClO}_4)_3$ (Castellani Bisi *et al.*, 1975) le \bar{B} des oxygènes de ClO_4 est de 21 \AA^2 . Le Tableau 3 regroupe les longueurs de liaisons et angles de valence des groupes ClO_4 .

(5) L'organisation cristalline

Les Figs. 6 et 7 en donnent une illustration générale. La cohésion cristalline est assurée par liaisons hydrogène et contacts de van der Waals.

Les liaisons hydrogène. En dehors de la liaison $\text{O}(W)(x,y,z)-\text{H}(1W)\cdots\text{O}(11)(x,y-1,z)$ mentionnée ci-dessus ($2,81 \text{ \AA}$ et 178°) existent les liaisons

suivantes: $[\text{N}(1A)(x,y,z)\cdots\text{O}(41)(x-\frac{1}{2},y-\frac{1}{2},z) 3,17 \text{ \AA}, \text{N}(1A)-\text{H}(\text{N}1A)\cdots\text{O}(41) 153^\circ]$, $[\text{N}(2A)(x,y,z)\cdots\text{O}(C)(-x,y,\frac{1}{2}-z) 3,27 \text{ \AA}, \text{N}(2A)-\text{H}(\text{N}2A)\cdots\text{O}(C) 136^\circ, \text{N}(2A)(x,y,z)\cdots\text{O}(31)(-x,y-1,\frac{1}{2}-z) 3,27 \text{ \AA}, \text{N}(2A)-\text{H}(\text{N}2A)\cdots\text{O}(31) 137^\circ]$ - cette liaison hydrogène faible, bifide est parfaitement symétrique, $[\text{N}(1B)(x,y,z)\cdots\text{O}(22)(x-\frac{1}{2},\frac{1}{2}+y,z) 2,98 \text{ \AA}, \text{N}(1B)-\text{H}(\text{N}1B)\cdots\text{O}(22) 162^\circ, \text{N}(1B)(x,y,z)\cdots\text{O}(12)(-x,1-y,-z) 3,21 \text{ \AA}, \text{N}(1B)-\text{H}(\text{N}1B)\cdots\text{O}(12) 166^\circ]$ - cette liaison hydrogène bifide est partiellement symétrique, $[\text{N}(2B)(x,y,z)\cdots\text{O}(B)(-x,y,\frac{1}{2}-z) 3,17 \text{ \AA}, \text{N}(2B)-\text{H}(\text{N}2B)\cdots\text{O}(B) 141^\circ]$, $[\text{N}(1C)(x,y,z)\cdots\text{O}(21)(-x,1-y,-z) 2,96 \text{ \AA}, \text{N}(1C)-\text{H}(\text{N}1C)\cdots\text{O}(21) 138^\circ]$, $[\text{N}(2C)(x,y,z)\cdots\text{O}(21)(-x,1-y,-z) 3,13 \text{ \AA}, \text{N}(2C)-\text{H}(\text{N}2C)\cdots\text{O}(21) 148^\circ]$.

Ainsi tous les groupements O-H ou N-H sont impliqués dans des liaisons hydrogène, parfois de type bifide.

Les contacts de van der Waals. Les contacts entre complexes et groupes ClO_4 sont essentiellement de type liaisons hydrogène, on peut cependant noter que N(1B), H(N1B) et Cl(2) sont pratiquement colinéaires (angles de 162 et 166° pour des distances $\text{H}\cdots\text{Cl}$ de $2,56$ et $2,90 \text{ \AA}$) de même que pour N(2C), H(N2C) et Cl(1): 177° pour une distance $\text{H}\cdots\text{Cl}$ de $2,82 \text{ \AA}$.

Les contacts de van der Waals, intermoléculaires entre groupements complexes $[\text{Er}(\text{dmu})_6\text{H}_2\text{O}]$ sont assurés pour une part importante par les groupes méthyles des molécules dmu, l'énergie globale de van der Waals intercomplexes est voisine de $-22 \text{ kcal mol}^{-1}$, les interactions attractives étant réparties assez uniformément sur l'ensemble des atomes de la périphérie du complexe, mis à part trois zones répulsives modérées liées à H(2C2A), C(3C) et H(1C3C) (la distance H...H intermoléculaire la plus courte est de 2,05 Å). Ce calcul d'énergie a été effectué en utilisant les potentiels d'interaction de Liquori, Damiani & Decoen (1968) pour C, H, O et de Govers (1975) pour N. Il n'a évidemment pas été tenu compte des éventuelles interactions à longue distance impliquées par Er, de plus les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau n'ont pas été introduits, ils ne sont d'ailleurs impliqués de manière importante que dans des liaisons hydrogène. Les atomes d'hydrogène des autres atomes ont été introduits à leurs positions expérimentales corrigées de telle manière que la moyenne sur l'ensemble des longueurs C—H ou N—H soit identique à la longueur C—H ou N—H observée par diffraction neutronique (1,08 et 0,99 Å) tout en conservant les écarts individuels à cette moyenne.

L'un d'entre nous (M. C. Mattos) tient à remercier d'une part le Professeur S. Caticha-Ellis, Directeur du Département de Physique des Solides de l'Université de

Campinas, d'avoir rendu possible la mesure des intensités sur diffractomètre automatique et d'autre part le Professeur A. Authier, Directeur du Laboratoire de Minéralogie—Cristallographie de l'Université P. et M. Curie de l'avoir accueilli dans son laboratoire pour cette étude.

Références

- CASTELLANI BISI, C., GORIO, M., CANNILLO, E., CODA, A. & TAZZOLI, V. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S134.
 CLAXTON, T. A. & BENSON, G. C. (1966). *Canad. J. Chem.* **44**, 157–163.
 COHEN, G. H. & HOARD, J. L. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3228–3234.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A22**, 368–376.
 GOVERS, H. A. J. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 380–385.
 KUYA, M. K. (1973). Thèse. Univ. de São Paulo.
 LIQUORI, A. M., DAMIANI, A. & DECOEN, J. L. (1968). *J. Mol. Biol.* **33**, 439–444.
 MUETTERTIES, E. L. & WRIGHT, C. M. (1967). *Quart. Rev.* **21**, 109–194.
 NARDELLI, M., COGHI, L. & AZZONI, G. (1958). *Gazz. Chim. Ital.* **88**, 235–247.
 WREFORD, S. S. & KOUBA, J. K. (1976). *Inorg. Chem.* **15** (6), 1463–1465.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1861–1866

Liaisons Hydrogène dans les Cristaux de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$

PAR ANDRÉ LECLAIRE ET JEAN-CLAUDE MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide LA 251, Laboratoire de Cristallographie—Minéralogie, UER des Sciences, Université, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 22 novembre 1976, accepté le 26 novembre 1976)

The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was redetermined from three-dimensional X-ray data collected by a Nonius CAD-4 diffractometer. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell. Cell dimensions are $a = 6.2786$ (7), $b = 9.1551$ (5), $c = 14.8999$ (12) Å, $\beta = 106.22$ (1)°, $V = 822.38$ Å³. The H atoms were located on difference syntheses. After anisotropic least-squares refinement for non-hydrogen atoms and isotropic refinement for H atoms, the final R was 0.028 and R_w 0.028 with $w = 1$. This study is compared with previous work. One H atom of the $W(2)$ water molecule can occupy two positions. The bond-valence analysis agrees with the structure and the net of hydrogen bonds.

Introduction

Nos travaux sur les hydrates du nitrate de calcium ont débuté par la détermination de la structure cristalline du

nitrate de calcium tétrahydraté α (Leclaire & Monier, 1970). Cette étude fut conduite à partir d'un enregistrement des taches de diffraction effectué dans une chambre de Weissenberg avec le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du cuivre