

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)°,  $V = 822.38$  Å<sup>3</sup>. 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  $\alpha$  (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

filtré par une feuille de nickel. Elle nous a fourni les positions de tous les atomes, mis à part ceux d'hydrogène ( $R = 0,051$ ), et nos résultats furent confirmés un peu plus tard par Ribár, Divjaković, Herak & Prelesnik (1973) ( $R = 0,088$ ). Elle nous a permis en outre d'affirmer que la structure du cristal est formée d'entités dimères centrosymétriques  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$  liées entre elles par des liaisons hydrogène. Mais lorsque nous avons cherché à préciser, en nous appuyant sur l'environnement des molécules d'eau, quelles liaisons hydrogène réalisent chacune de ces dernières, nous avons rencontré quelques difficultés: citons par exemple les distances nettement supérieures à 3 Å entre l'oxygène  $W(4)$  et ses premiers voisins qui posent la question de la participation ou non de cette molécule d'eau à des liaisons hydrogène; citons aussi le cas des deux oxygènes  $W(2)$  équivalents par un centre de symétrie et distants d'environ 2,78 Å: il peut exister entre eux deux liaisons hydrogène pliées ou seulement une tendue si l'on admet pour le cristal un groupe spatial noncentrosymétrique que les atomes lourds ne permettent pas d'identifier.

Des éléments de solution au problème du dénombrement des liaisons hydrogène ont été apportés par une localisation des atomes d'hydrogène obtenue en faisant, entre diverses considérations, l'hypothèse qu'ils se trouvent en des sites fournissant une valeur minimum de l'énergie électrostatique calculée du cristal (Baur, 1965; Leclaire, 1976). C'est pour essayer de vérifier et de compléter les résultats donnés par cette étude que nous avons repris la détermination de la structure cristalline du composé  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$ .

### Partie expérimentale

L'enregistrement du spectre de diffraction fut réalisé en utilisant un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius et la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å) isolée par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 40^\circ$  avec un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $\Delta^\circ = 1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta$  et une ouverture de compteur de  $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta)$  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. Cet échantillon enfermé dans un tube en verre de Lindemann était un cylindre taillé avec un diamètre moyen de 0,3 mm et une hauteur de 0,5 mm.

3232 réflexions satisfaisant au test  $I \geq 3\sigma(I)$  ont servi à affiner la structure. Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation mais nous avons négligé l'absorption ( $\mu R = 0,23$ ).

Les paramètres de la maille déterminés avec le diffractomètre automatique sont:  $a = 6,2786(7)$ ,  $b = 9,1551(5)$ ,  $c = 14,8999(12)$  Å,  $\beta = 106,22(1)^\circ$ ,  $V = 822,38$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $d_c = 1,907$  g cm<sup>-3</sup>; le groupe spatial est  $P2_1/c$ .

### Affinement et positions des atomes d'hydrogène

Nous avons initialisé l'affinement à partir des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes auxquels nous avait conduits notre étude précédente (Leclaire & Monier, 1970). En la poursuivant sur ces mêmes paramètres (deux cycles sur  $x, y, z$ : trois cycles sur  $x, y, z$  et  $B$  isotropes) nous avons atteint  $R = 0,084$  et  $R_w = 0,082$  avec  $w = 1$ . Par l'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotropes les facteurs  $R$  ont diminué jusqu'à:  $R = 0,034$  et  $R_w = 0,042$  en trois cycles.

Une synthèse de Fourier-différence calculée à ce niveau présente au voisinage de chacun des oxygènes des molécules d'eau  $W(1)$ ,  $W(3)$  et  $W(4)$  deux pics correspondant à des densités comprises entre 0,45 et 0,62 e Å<sup>-3</sup>, et au voisinage de l'oxygène  $W(2)$  de la quatrième molécule d'eau trois pics correspondant respectivement à des densités valant 0,64, 0,36 et 0,32 e Å<sup>-3</sup>. A l'évidence les sept pics les plus élevés sont dûs aux six atomes d'hydrogène des trois molécules d'eau  $W(1)$ ,  $W(3)$ ,  $W(4)$  et à un hydrogène de  $W(2)$ , tandis que les deux derniers traduisent la possibilité que le deuxième hydrogène de  $W(2)$  occupe deux positions.

Les coordonnées des atomes d'hydrogène et leurs facteurs d'agitation thermique isotropes, affinés alternativement avec les paramètres des atomes lourds (six cycles) ont conduit aux valeurs finales des facteurs  $R = 0,028$  et  $R_w = 0,028$  avec  $w = 1$ , et aux données mentionnées dans le Tableau 1.\*

### Description de la structure et comparaison avec les résultats des précédentes études

Les diverses caractéristiques de la structure cristalline, notamment la coordinence neuf du calcium, la géométrie des ions nitrate et l'architecture des unités centrosymétriques  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$ , révélées par les études précédentes (Leclaire & Monier, 1970; Ribár *et al.*, 1973), sont confirmées (Fig. 1 et Tableaux 1 et 2).

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32353: 19 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. Cordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique avec l'écart type ( $\times 10^5$ ,  $\times 10^4$  pour H)

*W* caractérise les atomes d'oxygène dans les molécules d'eau.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ca	32775 (4)	41024 (3)	36704 (2)	1149 (4)	516 (2)	190 (1)	-27 (3)	139 (1)	-29 (1)
O(11)	5757 (19)	48374 (12)	21718 (7)	2769 (35)	679 (11)	267 (4)	346 (16)	74 (10)	-73 (6)
O(12)	18733 (19)	26869 (11)	21202 (8)	2296 (31)	587 (11)	389 (5)	125 (15)	200 (19)	-24 (6)
O(13)	-2525 (20)	36516 (15)	8576 (7)	2321 (32)	1469 (18)	220 (4)	-92 (20)	54 (9)	-148 (7)
N(1)	7165 (18)	37196 (13)	16956 (8)	1428 (25)	680 (12)	242 (4)	-158 (14)	175 (9)	-57 (6)
O(21)	54009 (18)	62111 (10)	45857 (7)	2457 (30)	503 (9)	236 (4)	-94 (3)	84 (9)	61 (5)
O(22)	54900 (20)	85477 (11)	43477 (8)	2875 (36)	510 (10)	386 (5)	-325 (16)	196 (11)	3 (6)
O(23)	35068 (17)	71221 (12)	32758 (6)	1701 (26)	897 (13)	226 (4)	7 (14)	88 (8)	16 (6)
N(2)	48048 (17)	73285 (12)	40676 (7)	1436 (24)	534 (10)	223 (4)	-70 (13)	197 (8)	31 (5)
<i>W</i> (1)	59973 (18)	46279 (12)	28249 (8)	2180 (30)	768 (12)	393 (5)	-284 (15)	500 (10)	-141 (6)
<i>W</i> (2)	3795 (18)	53620 (11)	41525 (7)	2289 (30)	698 (11)	359 (5)	322 (15)	476 (10)	131 (6)
<i>W</i> (3)	8003 (21)	22224 (12)	39698 (8)	2946 (37)	722 (12)	310 (5)	-411 (18)	227 (11)	-32 (6)
<i>W</i> (4)	57447 (24)	19691 (15)	38527 (10)	3691 (47)	1251 (18)	548 (7)	1060 (24)	856 (16)	337 (9)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{iso}$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{iso}$
H(11)	6203 (41)	3934 (30)	2512 (17)	3,19	H(31)	765 (41)	1437 (29)	3661 (18)	3,95
H(12)	5884 (41)	5413 (30)	2489 (18)	5,44	H(32)	1411 (41)	1855 (29)	4506 (18)	3,42
H(21)	252 (42)	6130 (29)	4109 (18)	3,62	H(41)	5789 (42)	1456 (29)	4220 (17)	4,28
*H(22)	745 (83)	5148 (62)	4697 (36)	3,81	H(42)	7103 (41)	2093 (30)	3861 (17)	6,37
*H(23)	-1226 (82)	5006 (59)	3575 (35)	5,02					

\* Occupation du site = 0,5.

En ce qui concerne les atomes d'hydrogène, nous confrontons dans le Tableau 3 les coordonnées issues de l'affinement mentionné plus haut et celles qui se déduisent des calculs de valeurs minimum de l'énergie de Madelung (Leclaire, 1976). On constate notamment que la méthode basée sur le minimum de l'énergie de Madelung (i) est d'un emploi délicat dans les cas de structures comportant des ions polyatomiques comme celle-ci, (ii) ne nous a pas permis en utilisant le programme *MANIOC* de Baur (1965) en  $P2_1/c$  et  $Pc$ , de résoudre le problème des hydrogènes de *W*(2).

Nous avons comparé au moyen des méthodes statistiques décrites par Abrahams & Keve (1971) et Hamilton & Abrahams (1972), les résultats obtenus dans le présent travail (III) avec ceux publiés antérieurement (I: Leclaire & Monier, 1970; II: Ribár *et al.*, 1973).

La confrontation des coordonnées *x,y,z* illustrée par le diagramme (Fig. 2) fournit pour les études I et III d'une part, II et III d'autre part, deux droites de pentes respectives 1,33 et 1,17; Ribár *et al.* (1973) publièrent pour la comparaison des études I et II une droite de pente 1,1.

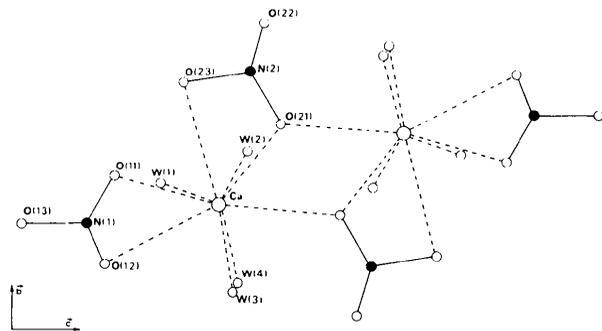


Fig. 1. Projection selon *a* de  $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]_2$ .

Tableau 2. Caractéristiques dans les polyèdres de coordination du calcium et dans les ions  $NO_3^-$

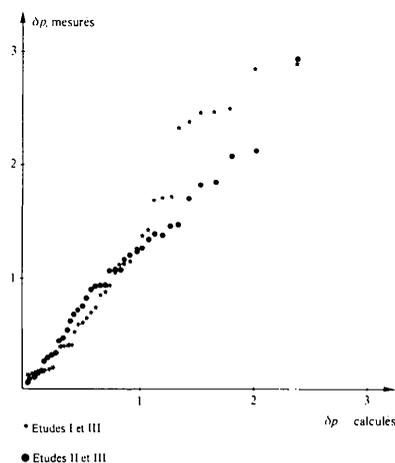
Ca-O(11)	2,490 (2) Å	Ca-W(3)	2,443 (1) Å
Ca-O(12)	2,580 (2)	Ca-W(4)	2,460 (2)
Ca-O(21)	2,520 (1)		
Ca-O(21)'	2,514 (1)	<Ca-O,W>	2,523
Ca-O(23)	2,838 (1)	<Ca-O>	2,588
Ca-W(1)	2,436 (2)	<Ca-W>	2,441
Ca-W(2)	2,426 (1)		
		Ca-Ca	4,277 (1) Å
N(1)-O(11)	1,262 (2) Å	N(2)-O(21)	1,273 (2) Å
N(1)-O(12)	1,251 (2)	N(2)-O(22)	1,227 (2)
N(1)-O(13)	1,228 (2)	N(2)-O(23)	1,247 (2)
<N-O>	1,247	<N-O>	1,249
O(11)-N(1)-O(12)	116,8 (1)°		
O(11)-N(1)-O(13)	121,3 (1)		
O(12)-N(1)-O(13)	121,9 (1)		
$\Sigma$	360,0		
O(21)-N(2)-O(22)	120,8 (1)°		
O(21)-N(2)-O(23)	117,1 (1)		
O(22)-N(2)-O(23)	122,3 (1)		
$\Sigma$	360,2		

Tableau 3. Comparaison de coordonnées des atomes d'hydrogène

1ère ligne: Coordonnées affinées dans cette étude.  
 2ème ligne: Coordonnées obtenues par déplacement de  $\text{H}_{\text{RX}}$  selon  $\frac{W-\text{H}_{\text{RX}}}{W-\text{H}_m}$  tel que  $W-\text{H}_m = 0,98 \text{ \AA}$ .  
 3ème ligne: Coordonnées déduites de calculs de l'énergie électrostatique de cristal avec le groupe  $P2_1/c$ .  
 4ème ligne: Coordonnées des hydrogènes de la molécule d'eau  $\text{W}(2)$  déduites des calculs de l'énergie électrostatique du cristal avec le groupe  $Pc$ .

Les calculs d'énergie électrostatique ont été conduits avec  $\text{H}-\text{W}-\text{H} = 105^\circ$ ,  $W-\text{H} = 1 \text{ \AA}$ , charges sur  $W = -1e$ , sur  $\text{H} = 0,5e$  sur  $\text{N} = 1,2e$ .

	x	y	z
H(11)	0,620	0,393	0,251
	0,624	0,380	0,245
	0,635	0,375	0,248
H(12)	0,588	0,541	0,249
	0,587	0,552	0,245
	0,658	0,553	0,257
H(21)	0,025	0,613	0,411
	0,020	0,642	0,409
	-0,021	0,610	0,365
H(22)	0,093	0,563	0,361
	0,075	0,515	0,470
	0,083	0,510	0,482
H(23)	-0,091	0,487	0,431
	-0,031	0,516	0,468
	-0,123	0,501	0,358
H(31)	-0,096	0,505	0,367
	-0,091	0,487	0,431
	0,068	0,640	0,453
H(32)	0,077	0,142	0,366
	0,076	0,132	0,361
	0,036	0,145	0,351
H(41)	0,141	0,186	0,451
	0,150	0,180	0,459
	0,141	0,166	0,455
H(42)	0,579	0,146	0,422
	0,581	0,127	0,436
	0,508	0,153	0,323
	0,710	0,209	0,386
	0,730	0,211	0,386
	0,740	0,204	0,390

Fig. 2. Courbe de probabilité semi-normale des coordonnées  $x, y, z$ .

Ces écarts à la valeur théorique de 1 ont des causes diverses dont la plus importante est relative au nombre de réflexions utilisées pour résoudre et affiner les structures; or les trois études ont été menées respectivement (I) avec 680 réflexions, (II) avec 1194 réflexions et (III) avec 3232 réflexions; de plus il y a lieu de rappeler que les deux premiers enregistrements ont été réalisés sur film et le troisième sur un diffractomètre automatique. En confrontant deux déterminations de la structure du composé  $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , réalisées respectivement à partir de 2238 et 1550 réflexions, Abrahams (1972) obtient non une droite mais une courbe dont les pentes initiale et finale valaient 1,3 et 2,5. Mullen (1974), dans le cas de deux déterminations de structure du picrate de potassium effectuées à partir d'enregistrements des réflexions au diffractomètre (999  $hkl$ ) pour l'une et sur film (559  $hkl$ ) pour l'autre avec en fin d'affinement des  $R$  respectifs de 0,039 et 0,050, obtient une droite de probabilité semi-normale dont la pente vaut 1,33. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux auxquels conduisent les études I et III du nitrate de calcium tétrahydraté.

La Fig. 3 montre les courbes de probabilité semi-normale obtenues à partir des longueurs de liaisons  $\text{Ca}-\text{O}$  et  $\text{N}-\text{O}$ . Celle que fournissent les études I et III s'éloigne nettement d'une droite vraisemblablement à cause des différences significatives des paramètres mesurés sur film et sur diffractomètre.

### Liaisons hydrogène

Les positions affinées des atomes d'hydrogène (Tableau 1) conduisent à des distances  $W-\text{H}$  comprises entre 0,71 et 0,87  $\text{Å}$  soit à une valeur moyenne  $\langle W-\text{H} \rangle = 0,81 \text{ \AA}$ , si l'on excepte la distance 1,17  $\text{Å}$  (Tableau 4).

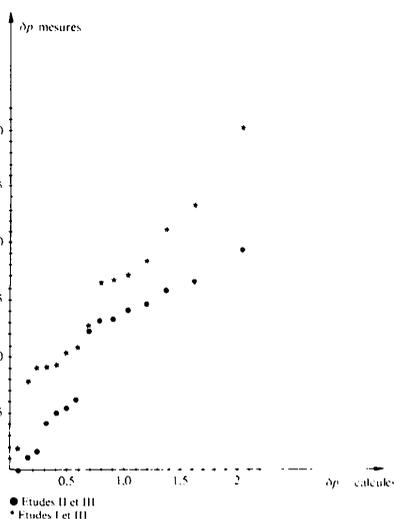
Fig. 3. Courbe de probabilité semi-normale des distances  $\text{Ca}-\text{O}$  et  $\text{N}-\text{O}$ .

Tableau 4. Principales liaisons hydrogène

Les distances et angles donnés correspondent aux positions des atomes d'hydrogène déterminées aux rayons X, ceux des colonnes affectées d'un astérisque correspondent aux positions des atomes d'hydrogène modifiées de telle manière que  $W-H = 0,98 \text{ \AA}$ .

A	B	C	$d_{A-B}$ $\sigma = 0,03$	$d_{A-C}$ $\sigma = 0,002$	$d_{B \cdots C}$ $\sigma = 0,03$	$\angle ABC$	$d_{B \cdots C}^*$	$\angle ABC^*$
W(1)	H(11)	O(23)	0,82 Å	2,887 Å	2,07 Å	175°	1,91 Å	175°
	H(12)	W(4)	0,87	3,242	2,44	155	2,33	154
	H(12)	O(12)	0,87	3,095	2,49	128	2,42	126
W(2)	H(21)	O(13)	0,71	3,013	2,31	172	2,04	171
	H(21)	O(12)	0,71	2,937	2,41	135	2,23	128
	H(22)	W(2')	0,80	2,778	2,08	145	1,94	142
	H(23)	W(1)	1,17	2,982	1,82	169	2,01	170
W(3)	H(31)	O(11)	0,85	2,754	1,95	157	1,83	155
	H(32)	O(22)	0,85	2,991	2,23	148	2,13	146
W(4)	H(41)	O(22)	0,72	3,029	2,48	135	2,30	130
	H(42)	W(3)	0,86	3,139	2,28	175	2,16	174

Etant donné que les rayons X nous informent sur le centre de gravité du nuage électronique et que pour l'atome d'hydrogène celui-ci est polarisé vis à vis de W il n'est pas étonnant de trouver des distances généralement plus courtes que celles déterminées à partir de la diffusion des neutrons qui en moyenne valent  $0,98 \text{ \AA}$  (Agron & Busing, 1969; Ferraris & Franchini-Angela, 1972).

Quant aux problèmes que posaient les précédentes déterminations de la structure, principalement ceux relatifs aux liaisons des molécules d'eau W(4) et W(2) que nous mentionnons dans l'Introduction, les résultats de cette étude apportent des solutions qui appellent les commentaires suivants: (i) parmi les quatre molécules d'eau de la structure, W(4) réalise les plus faibles liaisons hydrogène si l'on se réfère pour apprécier leur énergie aux distances donneur-accepteur; (ii) avec le groupe spatial  $P2_1/c$  pour le cristal on trouve qu'un atome d'hydrogène de la molécule W(2) présente une

répartition statistique sur les deux sites H(22) et H(23). Compte tenu de ce que la simulation de plus haute symétrie n'est pas rare dans les structures cristallines, une interprétation de ce résultat peut être que le centre de symétrie par lequel deux molécules W(2), distantes de  $2,78 \text{ \AA}$ , sont équivalentes, n'existe pas. L'une de ces molécules a alors un hydrogène en H(22) et l'autre en H(23), tandis que toutes les deux ont leur second atome d'hydrogène en H(21) (Fig. 4). Dans ce cas les hydrogènes des autres molécules W(2) et W(2') sont obtenus par les opérations de symétrie des axes  $2_1$  ou des plans de symétrie  $c$ .

### Valences électrostatiques

Afin d'apporter un élément supplémentaire d'information sur la structure et notamment sur le réseau des liaisons hydrogène qu'elle comporte nous avons étudié la répartition des valences électrostatiques en transformant les longueurs de liaisons en valences de liaisons.

Les valences électrostatiques données par les atomes de calcium à ceux d'oxygène ont été calculées en utilisant la méthode décrite par Donnay & Allmann (1970). Les valences électrostatiques qui interviennent dans les ions  $\text{NO}_3^-$  furent obtenues avec la relation empirique  $s = (R/1,378)^{-5,13}$ ; elle ne diffère de celle de Brown & Shannon (1973) que par la valeur du paramètre  $N_1$ , choisie égale à 5,13 afin que les sommes de valences autour des atomes d'azote soient proches de cinq (Tableau 5).

Les valences électrostatiques correspondant aux interactions  $\text{H} \cdots \text{O}$  ont été déterminées à partir de la courbe publiée par Brown (1976a,b) en utilisant les distances  $(\text{H} \cdots \text{O})_m$  et les distances  $(\text{H} \cdots \text{O})_{\text{RX}}$ . Les distances  $(\text{H} \cdots \text{O})_{\text{RX}}$  sont calculées avec les coordonnées atomiques du Tableau 1, les distances  $(\text{H} \cdots \text{O})_m$  sont calculées après déplacement des atomes d'hydrogène

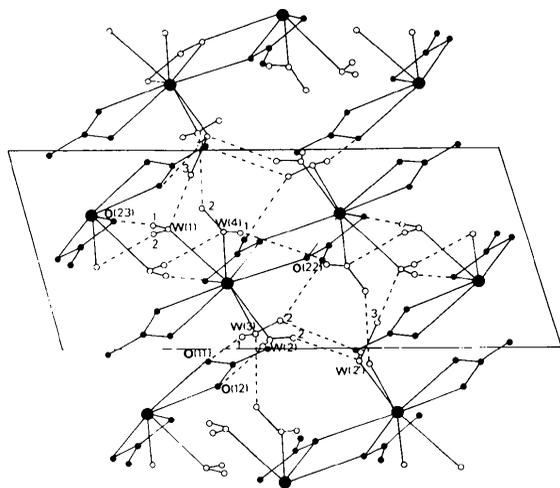


Fig. 4. Schéma du réseau des liaisons hydrogène.

Tableau 5. Répartition des valences électrostatiques

	H(11)	H(12)	H(21)	H(22)	H(23)	H(31)	H(32)	H(41)	H(42)	N(1)	N(2)	Ca	$\Sigma$
W(1)	0,810	0,868			0,065							0,251	1,994
W(2)			0,790	0,480	0,420							0,255	1,945
W(3)						0,790	0,820		0,100			0,248	1,958
W(4)		0,072						0,875	0,900			0,243	2,090
O(11)						0,175				1,574		0,233	1,982
O(12)		0,060	0,090		0,015					1,646		0,205	2,016
O(13)			0,120			0,035	0,050			1,812			2,017
O(21)				0,020			0,020				1,505	0,448	1,993
O(22)	0,035						0,110	0,125			1,819		2,089
O(23)	0,155										1,674	0,126	1,955
$\Sigma$	1	1	1	1		1	1	1	1	5,032	4,998	2,009	20,039

dans les directions  $(W-H)_{\text{RX}}$  définies par les coordonnées du Tableau 1, de manière à ce que  $W_i-H_{ij} = 0,98$  Å (Tableau 3). Etant donnée l'incertitude sur les distances  $W-H$ , il a été attribué aux liaisons qu'elles représentent des valences électrostatiques qui assurent autour de chaque hydrogène une somme valant 1,00 unité de valence. Les sommes de valence autour des atomes d'oxygène ont été établies en prenant en considération diverses limites pour les distances  $(H \cdots O)_m$ : 2,20, 2,45, 2,70 et 3,10 Å. Avec 2,20 Å on n'a aucune liaison hydrogène bifurquée et une force de valence minimum de 0,10 u.v.; 2,45 Å correspond à des forces de valence  $\leq 0,05$  u.v.; 2,70 Å correspond à la distance  $(H \cdots O)_m$  au delà de laquelle interviennent des interactions entre atomes accepteur et donneur de liaisons hydrogène appartenant au même polyèdre de coordination du calcium; enfin 3,10 Å est la limite choisie par Brown (1976b) dans le cas des hydrates de l'acide perchlorique. C'est seulement lorsqu'on envisage les interactions jusqu'à la distance  $(H \cdots O)_m = 2,70$  Å que les sommes de valence autour des atomes d'oxygène des molécules d'eau ne sont plus toutes supérieures à 2,00 u.v. et que celles autour des atomes d'oxygène des ions  $\text{NO}_3^-$  ne sont plus toutes inférieures à 2,00 u.v. De plus c'est en faisant intervenir les interactions jusqu'à  $(H \cdots O)_m = 2,70$  Å que les sommes des valences apportées par liaisons hydrogène aux trois atomes d'oxygène des ions  $\text{NO}_3^-$  sont les plus proches de 1,00 u.v. On obtient respectivement 0,98 u.v. dans le cas de l'ion correspondant à N(1) et 1,04 u.v. dans le cas de celui correspondant à N(2). Le fait de considérer des interactions jusqu'à  $(H \cdots O)_m = 3,10$  Å n'apporte pratiquement pas de changement. Les calculs conduits en utilisant les distances  $(H \cdots O)_{\text{RX}}$  fournissent des valeurs plus faibles autour des atomes d'oxygène des ions  $\text{NO}_3^-$  et plus fortes autour de ceux des molécules d'eau.

Le Tableau 5 donne les résultats obtenus en prenant en compte pour les liaisons hydrogène toutes les interactions correspondant aux distances  $(H \cdots O)_m < 2,70$  Å, soit dix-huit valeurs. On y constate que les sommes de valence autour des atomes d'oxygène sont

pour trois oxygènes des molécules d'eau et pour cinq oxygènes des ions  $\text{NO}_3^-$  très proches de 2,00 u.v., celles relatives à W(4) et O(22) qui valent 2,09 u.v. ont toujours été plus élevées dans tous nos calculs. Alors que le composé  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$  ne paraît présenter que trois liaisons hydrogène fortes avec les distances  $W(3)-O(11) = 2,75$  Å,  $W(2)-W(2)' = 2,78$  Å et  $W(1)-O(23) = 2,89$  Å, il y a lieu pour obtenir des sommes de valence proche de 2,00 unités de valence autour des atomes d'oxygène de considérer des interactions  $H \cdots O$  qui mettent en jeu des distances  $W \cdots O$  dont l'une d'elle vaut 3,30 Å. Ce fait est en accord avec celui constaté par Brown (1976b) sur les hydrates de l'acide perchlorique où la limite des interactions incluses correspond même à  $W \cdots O = 3,70$  Å.

### Références

- ABRAHAMS, S. C. (1972). *Acta Cryst.* B28, 2886–2887.  
 ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* A27, 157–165.  
 AGRON, P. A. & BUSING, W. R. (1969). Chem. Div. Oak Ridge National Laboratory Ann. Progr. Rep. ORNL-4437, pp. 117–118.  
 BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 909–916.  
 BROWN, I. D. (1976a). *Acta Cryst.* A32, 24–31.  
 BROWN, I. D. (1976b). *Acta Cryst.* A32, 786–792.  
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* A29, 266–282.  
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* 55, 1003–1015.  
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3572–3583.  
 HAMILTON, W. C. & ABRAHAMS, S. C. (1972). *Acta Cryst.* A28, 215–218.  
 LECLAIRE, A. (1976). Thèse Caen n° CNRSO 11727.  
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 271, 1555–1557.  
 MULLEN, D. J. E. (1974). *Z. Kristallogr.* 140, 27–49.  
 RIBÁR, B., DIVJAKOVIĆ, V., HERAK, R. & PRELESNIK, B. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1546–1548.