

## Le Dichlorure et le Dibromure de Calcium Héxahydratés\*

PAR ANDRÉ LECLAIRE ET MARIE-MADELEINE 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 CEDEX, France

(Reçu le 5 mai 1977, accepté le 18 mai 1977)

**Abstract.**  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  both crystallize in space group  $P321$  with  $Z = 1$ . The unit-cell parameters are: for the dichloride,  $a = b = 7.876$  (2),  $c = 3.954$  (1) Å,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 212.38$  Å<sup>3</sup>,  $D_m = 1.712$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu/\rho = 7.63$  cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; for the dibromide,  $a = b = 8.164$  (5),  $c = 4.016$  (5) Å,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 231.79$  Å<sup>3</sup>,  $D_c = 2.206$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu/\rho = 44.21$  cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The Ca atoms are surrounded by nine water molecules. The crystal cohesion is assured by hydrogen bonds between the halogen atoms and the water molecules.

**Introduction.** A partir de clichés de rayons X sur des poudres, Hermann (1931) conclut à l'isomorphisme des trois hexahydrates des chlorure et bromure de calcium et du chlorure de strontium et leur attribuait le groupe  $P\bar{3}$ . Une détermination de structure de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fut réalisée par Jensen (1940) dans le groupe  $P321$ ; sur la base de cette structure il proposa des paramètres atomiques pour  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qui d'après ses observations, en accord avec celles de Marignac (1856) et de Hermann (1931) devait être considéré comme isomorphe de l'hexahydrate de strontium.

Au cours de notre étude des halogénures de calcium hydratés, nous avons constaté que  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CCH) cristallisait en longues aiguilles de section hexagonale limitées en bout par un pinacoïde, tout comme les cristaux de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mais que par contre  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CBH) se présentait, lorsque les cristaux sont individualisés, en rhomboédres très aplatis. Les différences entre ces deux faciès de CCH et de CBH nous ont incité à entreprendre l'étude radiocristallographique de ces deux composés afin de vérifier s'ils étaient ou non isotopes.

De belles aiguilles de CCH ont été obtenues par refroidissement du composé fondu ( $t_f \approx 30^\circ\text{C}$ ). En maintenant à  $31,5^\circ\text{C}$  une solution réalisée par mélange à  $42^\circ\text{C}$  de 14 g de  $\text{CaBr}_2$  à 10 g d'eau on obtient des amas de cristaux et quelques petits rhomboédres bien formés.

Pour l'enregistrement des spectres de diffraction de CCH et de CBH nous avons utilisé, pour le premier, une aiguille de diamètre moyen 0,3 mm et de 0,5 mm de

long et pour le second, un éclat isométrique d'un diamètre moyen de 0,5 mm. Ces cristaux ont été enfermés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann afin de les soustraire à l'humidité ambiante.

Les mesures des intensités ont été faites sur un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite; elles ont été réalisées jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 43^\circ$  pour le chlorure et  $\theta = 45^\circ$  pour le bromure, avec dans les deux cas, un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $\Delta(\theta) = 1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta$  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 les échantillons cristallins utilisés n'étaient pas altérés par le rayonnement X. Nous avons employé pour résoudre et affiner les structures de CCH et CBH respectivement 545 réflexions répondant au critère  $I \geq 5\sigma(I)$  et 333 réflexions avec  $I \geq 3\sigma(I)$ .

Nous avons effectué les corrections des phénomènes de Lorentz et de polarisation. Pour le chlorure nous avons minimisé les effets de l'absorption ( $\mu_r = 0,39$ ) en utilisant l'option *NEEDLE* des programmes de pilotage du diffractomètre qui permet de faire les mesures au minimum d'absorption.

Dans le cas du bromure ( $\mu_r = 4,88$ ) nous avons assimilé le cristal à une sphère et nous avons appliqué les corrections d'absorption en conséquence.

Si pour le CBH les clichés de Laue montraient nettement trois miroirs, pour le CCH ils semblaient indiquer la présence de six miroirs quoique l'examen attentif des intensités de certaines taches laissait planer un doute sur l'existence de trois d'entre eux. A partir d'une étude minutieuse des strates  $hk0$  et  $hk1$  des deux composés nous pouvions alors affirmer qu'ils cristallisaient dans l'un des trois groupes suivant:  $P\bar{3}m1$ ,  $P3m1$  ou  $P321$ . En définitive l'analyse de la fonction de Patterson nous a conduit à assigner aux deux types de cristaux le groupe spatial  $P321$ . Les paramètres de

\* Etude des Halogénures de Calcium. II. Partie I: Leclaire & Borel (1977).

maille ont été déterminés à l'aide du diffractomètre (*Abstract*).

Pour les deux composés les atomes autres que les hydrogènes ont tous été localisés à partir des fonctions de Patterson respectives. Les paramètres atomiques figurant dans le Tableau 1 ont été dans le cas de chaque structure affinés par une méthode de moindres carrés avec une matrice complète et conduisent respectivement pour le CCH et le CBH aux facteurs de confiance suivant  $R = 0,068$ ,  $R_w = 0,060$  et  $R = 0,059$ ,  $R_w = 0,069$ .\*

Les facteurs de diffusion atomique de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , O ont été calculés à partir des tables publiées par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale du calcium, du chlore et du brome, les valeurs de  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont celles de Cromer (1965).

Nous avons déterminé les coordonnées probables des hydrogènes (Tableau 1) à l'aide de calculs d'énergie électrostatique de Madelung réalisés avec le programme *MANIOC* de Baur (1965). Les calculs ont été faits avec  $W-H = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $H-O-H = 109,4^\circ$  et des charges de 2e sur Ca, de -1e sur Cl, Br, O et de 0,5e sur les hydrogènes (Baur, 1965).

Après ces études nous avons découvert par hasard un article de Agron & Busing (1969) qui n'est répertorié dans aucune des publications spécialisées (*Structure Reports*, *Chemical Abstracts*, *Bulletin Signalétique du CNRS*); il concerne l'étude par diffraction neutronique des structures cristallines de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les coordonnées atomiques relatives au chlorure de calcium sont en accord avec nos valeurs à ceci près que l'échantillon cristallin analysé était énantiomorphe du nôtre. Toutefois pour l'un des atomes d'hydrogène nous obtenons sa coordonnée z avec un signe différent de celui publié par Agron & Busing (1969); nous pensons que ce désaccord est le résultat d'une erreur d'impression, car lorsque nous avons refait des calculs d'énergie électrostatique avec

\* 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 32711: 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.

les coordonnées publiées par Agron & Busing (1969) nous obtenons le minimum d'énergie avec la coordonnée z que nous avons déterminée au cours des calculs précédents.

Une comparaison des deux ensembles de coordonnées, celles obtenues par Agron & Busing et les nôtres (Tableau 1), à l'aide des droites de probabilité semi-normale (Abrahams & Keve, 1971; Hamilton & Abrahams, 1972) montre que les écarts types affectant soit les deux ensembles de coordonnées soit un seul, sont sousestimés d'un facteur deux environ.

**Discussion.** La Fig. 1 correspond à la projection suivant c de la structure de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Les paramètres atomiques du Tableau 1 montrent

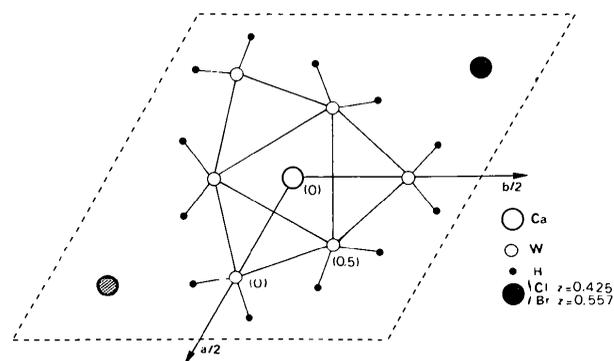


Fig. 1. Projection selon c du chlorure de calcium hexahydraté.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ( $^\circ$ )

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Ca-W(1)	2,590 (2)	Ca-W(1)	2,622 (7)
Ca-W(2)	2,451 (3)	Ca-W(2)	2,466 (9)
W(1) ... W(1)	2,899 (2)	W(1) ... W(1)	2,920 (10)
W(1) ... W(2)	2,935 (2)	W(1) ... W(2)	2,966 (8)
W(1) ... Cl	3,222 (2)	W(1) ... Br	3,369 (8)
W(2) ... Cl	3,194 (2)	W(2) ... Br	3,367 (7)
Cl ... W(1) ... Cl	90,72 (1)	Br ... W(1) ... Br	89,31 (8)
Cl ... W(2) ... Cl	124,53 (1)	Br ... W(2) ... Br	122,65 (8)

Tableau 1. Paramètres atomiques

Les coordonnées des hydrogènes ont été déterminées par des calculs d'énergie électrostatique.

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
	x	y	z		x	y	z
Ca	0	0	0	Ca	0	0	0
Cl	-0,3333	0,3333	0,4251 (1)	Br	0,3333	-0,3333	0,4435 (2)
W(1)	-0,2125 (2)	0	0,5	W(1)	-0,2065 (9)	0	0,5
W(2)	0,3112 (2)	0	0	W(2)	0,3021 (9)	0	0
H(1)	-0,2257	0,1173	0,5078	H(1)	-0,2192	0,1131	0,4925
H(2)	0,4368	0,1076	0,0807	H(2)	0,4233	0,1039	-0,0791

que les structures établies pour les deux composés CCH et CBH sont identiques à ceci près que nous avons utilisé deux cristaux énantiomorphes (on passe d'une structure à l'autre en inversant le signe de la cote  $z$ ). Les chlorure et bromure de calcium hexahydratés sont donc bien isotopes. Ajoutons qu'ils sont isotopes de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  puisque d'après Agron & Busing (1969) les hexahydrates des chlorures de Sr et de Ca le sont. Les principales distances et les principaux angles sont répertoriés dans le Tableau 2. Dans les deux cas l'atome de calcium est entouré de neuf molécules d'eau formant un prisme à base triangulaire avec les faces latérales surmontées d'une pyramide. Les molécules d'eau formant la base triangulaire du prisme sont communes à deux atomes de calcium ce qui crée des chaînes de polyèdres  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6$  le long de l'axe  $c$ . Les chaînes parallèles de polyèdres sont reliées entre elles par des atomes d'halogène qui forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

Dans le CCH, l'atome de calcium présente un environnement différent de celui qu'il a dans des hydrates inférieurs des chlorures. En effet dans  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Thewalt & Bugg, 1973) et  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Leclaire & Borel, 1977) le calcium a un indice de coordination de six constitué respectivement

par les quatre oxygènes des  $4\text{H}_2\text{O}$  et deux chlores pour le premier, par les deux oxygènes des  $2\text{H}_2\text{O}$  et quatre chlores pour le second.

#### Références

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.  
 AGRON, P. A. & BUSING, W. R. (1969). Ann. Progr. Rep. ORNL-4437, pp. 118–119. Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory.  
 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.  
 HAMILTON, W. C. & ABRAHAMS, S. C. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 215–218.  
 HERMANN, Z. (1931). *Z. anorg. allgem. Chem.* **197**, 212–218.  
 JENSEN, A. T. (1940). *Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* **17**, 27.  
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1608–1610.  
 MARIGNAC, C. (1856). *Ann. Min., Paris*, pp. 1–52.  
 THEWALT, U. & BUGG, C. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 615–617.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 2940–2943

## Le Triphényl-2,5,6 Dithia( $\text{S}^{\text{IV}}$ )-1,6a Aza-6 Pentalène

PAR M. M. BOREL ET A. LECLAIRE

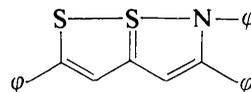
Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, Laboratoires de Chimie Minérale B et de Cristallographie–Minéralogie, UER de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 12 mai 1977, accepté le 17 mai 1977)

**Abstract.**  $\text{S}_2\text{NC}_{23}\text{H}_{17}$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ;  $a = 13.238$  (3),  $b = 13.710$  (2),  $c = 10.480$  (5) Å,  $Z = 4$ ,  $D = 1.276 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu/\rho = 2.16 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . The structure was solved by the direct method and refined to  $R = 0.034$  and  $R_w = 0.037$ . There is only one independent molecule, with a  $\text{S} \cdots \text{N}$  interaction.

**Introduction.** Les cristaux ont été préparés et fournis par M. Le Coustumer (Laboratoire des Composés Thioorganiques de Caen), qui étudie la structure moléculaire des azadithiapentalènes. Une étude par infra-rouge du composé, enrichi en  $^{15}\text{N}$  à 50%, a montré qu'il y avait deux vibrations (région  $1550 \text{ cm}^{-1}$  et région  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) affectées par le marquage. Ces deux vibrations pourraient être attribuées, l'une à  $\text{C}=\text{N}$  et l'autre à  $\text{C}-\text{N}$ . Le composé pourrait alors se présenter sous deux formes: l'une avec une interaction

$\text{S}-\text{N}$  correspondant à  $\text{C}-\text{N}$ , l'autre correspondant à  $\text{C}=\text{N}$  et sans interaction  $\text{S}-\text{N}$ . En effet, dans un composé analogue à celui de notre étude, où l'atome d'azote est remplacé par un atome d'oxygène – le (*p*-diméthylanilino)-2 phényl-4 dithia-6,6a furoptène,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NOS}_2$  – Sæthre & Hordvik (1975) observèrent dans l'unité asymétrique de la maille cristalline deux molécules indépendantes qui présentaient des distances  $\text{S} \cdots \text{O}$  différentes [2,440 (3) et 2,287 (3) Å]. Pour préciser cet aspect, nous avons entrepris une étude par diffraction des rayons X du composé (A).



(A)