

La Forme β du Dichlorure de Calcium Tétrahydraté*

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 CEDEX, France

(Reçu le 24 octobre 1977, accepté le 15 novembre 1977)

Abstract. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 8.923$ (5), $b = 10.221$ (4), $c = 12.787$ (6) Å, $\beta = 114.68$ (4)°, $V = 1063.2$ Å³, $Z = 6$, $d_c = 1.72$, $\mu/\rho = 8.9$ cm² g⁻¹. One type of Ca atom is surrounded by six Cl atoms and the other by one Cl atom and seven water molecules. The structure consists of $[\text{Ca}_3\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ribbons parallel to **b**, held together by hydrogen bonds.

Introduction. En reprenant les études faites sur les hydrates du chlorure de calcium, Bassett, Barton, Foster & Pateman (1933) mirent en évidence une nouvelle forme du dichlorure de calcium tétrahydraté qu'ils nommèrent $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$. Plus tard Bassett, Gordon & Henshall (1937) donnèrent une description plus complète des trois dichlorures de calcium tétrahydratés α , β et γ .

Des cristaux de la forme β du $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus selon les méthodes décrites par Bassett *et al.* (1933, 1937) et ont servi de germes pour les croissances ultérieures d'autres individus.

La formule pondérale des cristaux a été vérifiée par dosage volumétrique du calcium par l'EDTA. La forme β du dichlorure de calcium tétrahydraté a été identifiée par le faciès et les propriétés optiques de ses cristaux, décrits par Bassett *et al.* (1937) et surtout par Shepelev, Lyashenko & Druzhinin (1950). Les diagrammes de Bragg, Weissenberg et Buerger ont permis de déterminer le groupe de symétrie $P2_1/c$ et les valeurs approchées des paramètres que nous avons précisés à l'aide du diffractomètre (voir *Abstract*).

Pour l'enregistrement du spectre de diffraction des rayons X nous avons utilisé un éclat cristallin de dimensions 0,5 × 0,5 × 0,7 mm enrobé d'huile de paraffine et scellé dans un tube capillaire en verre de Lindemann.

Les mesures ont été réalisées 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 faites jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 38^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta = (1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ 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 60s.

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 5000 s a permis de constater que l'échantillon cristallin utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X. 3117 réflexions satisfaisant au test $I \geq 3\sigma(I)$ ont servi à résoudre et à affiner la structure. Elles ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. Nous avons négligé l'absorption ($\mu_r = 0,77$) mais nous avons minimisé ses effets en utilisant l'option *NEEDLE* des programmes de pilotage du diffractomètre qui permet de faire les mesures au minimum d'absorption.

La structure a été résolue par les méthodes directes 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). Après le dernier cycle d'affinement les facteurs R et R_w valent respectivement 0,068 et 0,096.† Les positions des atomes d'hydrogène mentionnées dans le Tableau 2 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 fixant la distance $W-H = 0,98$ Å, et l'angle $H-W-H = 109,4^\circ$ et en donnant des charges de +2 e au calcium, -1 e au chlore et à l'oxygène et 0,5 e à l'hydrogène.

Discussion. La Fig. 1 montre que la structure du dichlorure de calcium tétrahydraté β est formée de rubans $[\text{Ca}_3\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_\infty$ parallèles à l'axe **b**, alors que la structure de l' α -tétrahydrate peut se décrire comme

† 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 33185; 20 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.

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

Tableau 1. Paramètres atomiques

 W représente l'oxygène de H_2O .

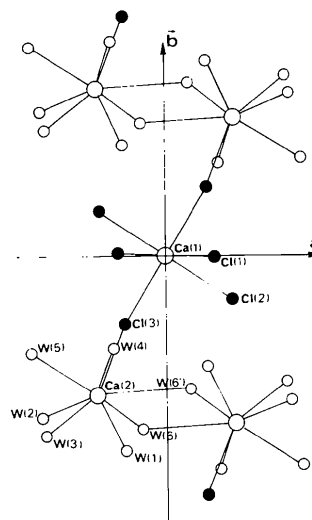
	x	y	z
Ca(1)	0,00000 (0)	0,00000 (0)	0,00000 (0)
Ca(2)	-0,25823 (8)	0,04678 (6)	0,36331 (5)
Cl(1)	0,17335 (10)	0,00358 (9)	0,23318 (7)
Cl(2)	0,24353 (10)	0,14100 (8)	-0,02716 (7)
Cl(3)	-0,15770 (10)	0,22657 (7)	0,00901 (6)
W (1)	-0,15451 (30)	-0,13888 (27)	0,30165 (21)
W (2)	-0,45683 (35)	-0,02929 (31)	0,16590 (27)
W (3)	-0,44719 (36)	-0,08630 (35)	0,40912 (32)
W (4)	-0,20150 (43)	0,19396 (31)	0,24069 (24)
W (5)	-0,50183 (37)	0,18094 (29)	0,31412 (34)
W (6)	-0,08970 (31)	-0,06608 (23)	0,55297 (21)

Tableau 2. Coordonnées des atomes d'hydrogène obtenues par le programme MANIOC

H(11)	-0,1648	-0,1593	0,2241
H(12)	-0,0566	-0,1820	0,3585
H(21)	-0,5499	0,0225	0,1131
H(22)	-0,3840	-0,0507	0,1285
H(31)	-0,5622	-0,0625	0,3880
H(32)	-0,4275	-0,1753	0,4405
H(41)	-0,1924	0,1710	0,1692
H(42)	-0,1908	0,2889	0,2519
H(51)	-0,6134	0,1469	0,2912
H(52)	-0,5049	0,2768	0,3129
H(61)	-0,1128	-0,0389	0,6182
H(62)	-0,1127	-0,1597	0,5388

l'arrangement des polyèdres de coordination du calcium dont chacun est un prisme trigonal déformé, correspondant à la composition $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ (Thewalt & Bugg, 1973). Les deux types d'atome de calcium de la maille figurent dans les rubans en proportion de un Ca(1) pour deux Ca(2). L'atome Ca(1), situé sur un centre de symétrie, est au milieu de six atomes de chlore formant un octaèdre peu déformé (Tableau 3). L'environnement de Ca(2) comprend un atome de chlore à une distance de 2,872 (5) Å, six molécules d'eau à des distances comprises entre 2,376 (6) et 2,536 (7) Å, et une molécule d'eau à 2,847 (6) Å. Deux atomes Ca(2) équivalents par un centre de symétrie partagent deux molécules d'eau $W(6)$ équivalentes elles aussi, par le même centre de symétrie. Elles sont respectivement à 2,536 et 2,847 Å de chaque atome de calcium.

La distance Ca- $W(6)$ est nettement supérieure aux six précédentes ($\approx 0,30$ Å) et pose le problème de la coordination de cette molécule d'eau à un ou deux calcium; en effet elle se situe hors des valeurs extrêmes (2,30 et 2,50 Å) mesurées pour les distances Ca- W dans les hydrates du nitrate de calcium. Par contre elle est à la limite de la plus grande distance Ca-O(NO_3^-) (2,85 Å) observée dans ces mêmes nitrates de calcium. De plus Jost, Ziemer & Seydel (1977), dans leur étude

Fig. 1. Projection de la structure suivant c .Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$)

Ca(1)-Cl(1)	2,727 (7) $\times 2$		
Ca(1)-Cl(2)	2,754 (5) $\times 2$		
Ca(1)-Cl(3)	2,739 (4) $\times 2$		
Ca(1)-Cl(3)	2,872 (5)	Ca(2)- W (4)	2,376 (6)
Ca(2)- W (1)	2,387 (5)	Ca(2)- W (5)	2,426 (6)
Ca(2)- W (2)	2,528 (8)	Ca(2)- W (6)	2,536 (7)
Ca(2)- W (3)	2,425 (6)	Ca(2)- W (6)'	2,847 (6)
Cl(1)-Ca(1)-Cl(2)	90,68 (3)		
Cl(1)-Ca(1)-Cl(2)'	89,32 (3)		
Cl(1)-Ca(1)-Cl(3)	90,61 (3)		
Cl(1)-Ca(1)-Cl(3)'	89,38 (3)		
Cl(2)-Ca(1)-Cl(3)	90,69 (3)		
Cl(2)-Ca(1)-Cl(3)'	89,32 (3)		

de $Ca_2SiO_4\beta$, considèrent que tous les atomes d'oxygène situés à moins de 2,88 Å du calcium appartiennent à la sphère de coordination de ce dernier.

Si nous regardons l'entourage de la molécule d'eau $W(6)$ nous constatons que les deux atomes d'hydrogène positionnés par le programme MANIOC et les deux atomes de calcium Ca(2) et Ca(2)' forment un tétraèdre autour de l'oxygène de $W(6)$; en effet les six angles du polyèdre varient de 104,3 à 116,7° avec une moyenne de 109,4°. Par conséquent les deux doublets de l'oxygène sont dirigés chacun vers un atome de calcium. Nous pouvons alors admettre que malgré une distance assez longue, $W(6)$ est aussi lié à l'atome Ca(2)' et donc que cette molécule d'eau établit un pont entre deux atomes de calcium.

Les principales distances et les principaux angles figurent dans le Tableau 3.

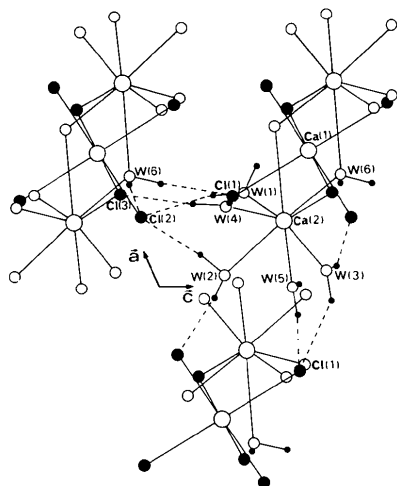


Fig. 2. Réseau des liaisons hydrogène.

La cohésion entre les rubans $[\text{Ca}_3\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_\infty$ est assurée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les ions chlore; les distances correspondantes se situent entre 3,149 et 3,328 Å.

Les atomes d'hydrogène positionnés par des calculs d'énergie électrostatique, confirment l'existence d'interaction $W-H \cdots Cl$ (Fig. 2 et Tableau 4). Seul l'atome H(52) n'est pas engagé dans une liaison.

Dans les dichlorures de calcium hydratés dont les structures sont connues, le pont entre deux atomes de calcium est établi de diverses façons: il se fait soit par les molécules d'eau ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Leclaire & Borel, 1977*b*) soit par les ions chlore ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Leclaire & Borel, 1977*a*), soit par les deux ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), alors que dans les hydrates du nitrate de calcium (Leclaire, 1976) nous l'avons uniquement observé par les ions nitrates.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 902–904

Identification et Structure du Chlorure Nitrate de Calcium Dihydraté

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 24 octobre 1977, accepté le 15 novembre 1977)

Abstract. $\text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, orthorhombic, *Pbca*, $a = 9.052$ (4), $b = 6.676$ (5), $c = 19.797$ (6) Å, $Z = 8$, $V = 1196.39$ Å³, $\mu/\rho = 7.24$ cm² g⁻¹, $d_m = 1.91$, $d_c = 1.93$ g cm⁻³. The structure was solved by direct methods

and refined by the least-squares method ($R = 0.027$). The structure consists of stoichiometric $[\text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ layers held together by hydrogen bonds. The calcium coordination is eightfold.

Tableau 4. Interactions $W \cdots Cl$

$A-B \cdots C$	$A \cdots C$ (Å)	$A-B$ (Å)	$B \cdots C$ (Å)	$\angle ABC$ (°)
$W(1)-H(11) \cdots Cl(2)$	3,259	0,98	2,322	159,8
$-H(12) \cdots Cl(3)'$	3,149	0,98	2,171	177,2
$W(2)-H(21) \cdots Cl(2)$	3,285	0,98	2,310	173,2
$-H(22) \cdots Cl(2)'$	3,306	0,98	2,340	168,1
$W(3)-H(31) \cdots Cl(1)$	3,326	0,98	2,463	146,8
$-H(32) \cdots Cl(2)$	3,328	0,98	2,437	150,8
$W(4)-H(41) \cdots Cl(3)$	3,164	0,98	2,268	151,5
$-H(42) \cdots Cl(1)$	3,181	0,98	2,202	176,9
$W(5)-H(51) \cdots Cl(1)$	3,209	0,98	2,271	160,0
$-H(52)$ (non lié)		0,98		
$W(6)-H(61) \cdots Cl(1)$	3,187	0,98	2,212	172,8
$-H(62) \cdots Cl(2)$	3,254	0,98	2,326	158,3

Références

- BASSETT, H., BARTON, G. W., FOSTER, A. R. & PATEMAN, C. R. J. (1933). *J. Chem. Soc.* pp. 151–164.
 BASSETT, H., GORDON, H. F. & HENSHALL, J. H. (1937). *J. Chem. Soc.* pp. 971–973.
 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.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 JOST, K. H., ZIEMER, B. & SEYDEL, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1696–1700.
 LECLAIRE, A. (1976). Thèse, Univ. de Caen.
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977*a*). *Acta Cryst.* **B33**, 1608–1610.
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977*b*). *Acta Cryst.* **B33**, 2938–2940.
 SHEPELEV, A. I., LYASHENKO, M. N. & DRUZHININ, I. G. (1950). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **75**, 379–381.
 THEWALT, U. & BUGG, C. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 615–617.