

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.

Introduction. Au cours de ses études sur les diagrammes ternaires $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C , Ehret (1932) isola un composé qu'il nomma $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce sel double présentant deux anions différents permettait de voir dans un même cristal le comportement structural des ions chlore et des ions nitrates que nous avons observés séparément dans nos études sur les nitrates de calcium hydraté (Leclaire, 1976) et sur les halogénures de calcium hydraté (Leclaire & Borel, 1977a,b).

Ce composé a été préparé selon les indications de Ehret (1932). Une liqueur, obtenue en dissolvant dans un minimum d'eau 40 g de CaCl_2 et 60 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, est mise sous vide dans un dessiccateur contenant du silicagel. De beaux cristaux en forme de plaquettes losangiques se sont déposés au bout de trois mois. La formule pondérale des cristaux a été vérifiée par le dosage volumétrique du calcium par l'EDTA et du chlore avec le nitrate d'argent.

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

Pour l'enregistrement du spectre de diffraction nous avons utilisé un cristal à peu près isométrique de dimensions $0,26 \times 0,26 \times 0,22$ mm sélectionné pour la qualité de ses taches de diffraction obtenues sur une chambre de Weissenberg.

La collecte des intensités a été faite sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été réalisées jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 45^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta = (1,05 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(3,00 + 0,90 \text{ tg } \theta)$ 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 des réflexions. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 4000 s a permis de constater que

l'échantillon cristallin n'était pas altéré par le rayonnement X. 1510 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 mais nous avons négligé l'absorption ($\mu_r = 0,44$).

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971).

Les facteurs de diffusion atomique 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).

L'affinement par moindres carrés, avec une matrice complète, des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique anisotropes conduit aux facteurs $R = 0,033$ et $R_w = 0,055$ avec $w = 1$. Les sections de Fourier différences calculées après affinement ont permis de localiser les quatre atomes d'hydrogène des molécules d'eau. L'introduction de ces derniers dans les calculs d'affinement et l'utilisation d'une pondération déduite de l'étude de la courbe $\langle \omega \Delta F \rangle$ en fonction de zones de $\langle \sin \theta / \lambda \rangle$ à l'aide du programme *NANOVA* de Hamilton conduit à $R = 0,027$ et $R_w = 0,030$.*

Les paramètres atomiques ainsi affinés sont résumés dans le Tableau 1.

Discussion. La Fig. 1 représentant une projection de la structure selon l'axe b et le Tableau 2 relatant les principales distances et les principaux angles interatomiques montrent que l'atome de calcium est lié à un atome de chlore, cinq oxygènes provenant de trois ions nitrate et deux molécules d'eau.

* 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 33187: 12 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

W représente l'oxygène de l'eau.

	x	y	z
Ca	-0,44610 (3)	0,45016 (5)	0,15445 (2)
Cl	-0,54426 (6)	0,77308 (7)	0,08206 (3)
O(1)	-0,47087 (14)	0,17955 (24)	0,24714 (8)
O(2)	-0,29772 (18)	-0,02586 (25)	0,27703 (9)
O(3)	-0,27803 (15)	0,14700 (25)	0,18346 (7)
N	-0,34741 (17)	0,09732 (24)	0,23653 (8)
$W(1)$	-0,60756 (19)	0,23829 (28)	0,09759 (11)
$W(2)$	-0,30172 (19)	0,39700 (34)	0,05623 (9)
H(11)	-0,7001 (51)	0,2556 (71)	0,0984 (21)
H(12)	-0,5875 (63)	0,1203 (93)	0,0890 (27)
H(21)	-0,2124 (75)	0,3519 (95)	0,0543 (29)
H(22)	-0,3497 (61)	0,3727 (84)	0,0199 (28)

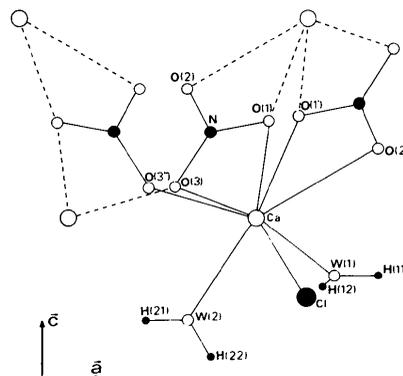


Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe b .

Tableau 2. Principales distances (Å) et principaux angles (°)

Ca—Cl	2,737 (4)	Ca—O(2)'	2,691 (5)
Ca—O(1)	2,585 (5)	Ca—O(3)''	2,484 (4)
Ca—O(3)	2,596 (4)	Ca—W(1)	2,325 (5)
Ca—O(1)'	2,590 (5)	Ca—W(2)	2,370 (6)
N—O(1)	1,263 (4)	O(1)—N—O(2)	120,3 (2)
N—O(2)	1,233 (5)	O(1)—N—O(3)	117,5 (2)
N—O(3)	1,268 (6)	O(2)—N—O(3)	122,2 (2)
W(1)—H(11)	0,85 (5)	H(11)—W(1)—H(12)	111 (5)
W(1)—H(12)	0,83 (6)		
W(2)—H(21)	0,86 (7)	H(21)—W(2)—H(22)	112 (6)
W(2)—H(22)	0,86 (6)		
Cl...H(12)	2,36 (6)	Cl...H(11)—W(1)	170 (5)
Cl...H(11)	2,34 (6)	Cl...H(12)—W(1)	171 (5)
Cl...H(21)	2,44 (7)	Cl...H(21)—W(2)	163 (5)
Cl...H(22)	2,44 (6)	Cl...H(22)—W(2)	166 (5)
Cl...W(1)	3,175 (5)	Cl...W(2)	3,279 (5)
Cl...W(1)'	3,173 (5)	Cl...W(2)'	3,275 (5)

Dans l'ion nitrate les atomes O(1) et O(3) sont chacun liés à deux atomes de calcium alors que le dernier oxygène O(2) n'est lié qu'à un seul calcium. Cette différence de coordination se répercute sur les distances N—O, en effet O(1) et O(3) sont, aux erreurs près, à égales distances de l'azote [1,263 (4) et 1,268 (6) Å respectivement] tandis que O(2) en est nettement plus rapproché [1,233 (5) Å].

L'atome de chlore est directement lié à l'atome de calcium et échange des liaisons avec les deux molécules d'eau W(1) et W(2) par l'intermédiaire des quatre atomes d'hydrogène. L'entourage des molécules d'eau n'est pas tétraédrique car chacune d'elle est reliée à un atome de calcium et deux atomes de chlore; de plus la somme des angles des liaisons est proche de 360°.

La structure cristalline est composée de couches stoechiométriques $[\text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ perpendiculaires à l'axe *c*, reliées entre elles par des liaisons hydrogène W(2)—H(22)...Cl.

Dans les couches la cohésion est surtout assurée par des liaisons ...Ca—O(NO₃)—Ca—O(NO₃)... doublées par des ponts hydrogène W(1)—H(11)...Cl, W(1)—H(12)...Cl et W(2)—H(21)...Cl.

On ne doit donc pas appeler ce composé $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme l'avait fait Ehret (1932) mais $\text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cette espèce présente quelques similitudes avec les formes β et α du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire, 1974; Leclaire, Mitschler & Monier, 1976). En effet, dans ces trois cristaux (i) les ions nitrate forment des ponts entre des ions calcium créant des couches stoechiométriques, (ii) les molécules d'eau sont directement liées aux atomes de calcium, (iii) les distances Ca—W (W représente l'oxygène d'eau) sont plus courtes que les distances Ca—O(NO₃).

Les différences avec les dihydrates du nitrate de calcium sont (i) un indice de coordination de huit au lieu de dix pour le calcium, (ii) l'ion nitrate lié à trois atomes de calcium au lieu de deux, (iii) un atome de chlore remplaçant un ion nitrate dans l'entourage du cation.

Comme dans le $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Borel, 1977a), le $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Borel, 1977b) et le $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$ (Leclaire & Borel, 1978) les liaisons hydrogène se constituent seulement entre une molécule d'eau et un atome de chlore et non entre plusieurs molécules d'eau.

Nous observons dans ce composé que l'atome de calcium a une préférence pour l'ion nitrate; en effet, il est entouré de trois ions nitrate contre un ion chlore et les ponts entre les ions calcium sont uniquement assurés par les ions nitrate.

Références

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 EHRET, W. F. (1932). *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3126–3134.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 LECLAIRE, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 605–607.
 LECLAIRE, A. (1976). Thèse, Univ. de Caen.
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 1608–1610.
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 2938–2940.
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 900–902.
 LECLAIRE, A., MITSCHLER, A. & MONIER, J. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1496–1499.