

- LARSON, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
- LIS, T., MATUSZEWSKI, J. & JEŹOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1943–1946.
- MEREITER, K. (1972). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 18, 185–202.
- MEREITER, K. (1974). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 21, 216–232.
- MEREITER, K. (1976). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 23, 317–327.
- MEREITER, K. (1977). Kristallographische Rechenprogramme. Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Österreich.
- MEREITER, K. & VÖLLENKLE, H. (1978). *Acta Cryst.* B34, 378–384.
- SHANNON, R. D., GUMERMAN, P. S. & CHENAVAS, J. (1975). *Am. Mineral.* 60, 714–716.

Acta Cryst. (1979). B35, 585–588

Liaisons Hydrogène et Coordination du Calcium dans les Cristaux de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$

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 16 juin 1978, accepté le 23 novembre 1978)

Abstract

The crystal structure of $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was redetermined from three-dimensional X-ray data collected by a Nonius CAD-4 diffractometer with $\text{Mo } K\alpha$ radiation. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with two formula units in the cell. Cell dimensions are $a = 6.5932$ (6), $b = 6.3673$ (8), $c = 8.5606$ (15) Å, $\alpha = 97.83$ (1), $\beta = 93.50$ (1), $\gamma = 110.58$ (1)°, $V = 331.02$ Å³. The H atoms were located by difference syntheses. After least-squares refinement $R = 0.033$, $R_w = 0.038$. The Ca coordination is seven and not six as considered in previous work. The structure consists of $[\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$ units held together by hydrogen bonds.

Introduction

Dans une préparation destinée à fabriquer des composés d'addition entre le chlorure de calcium et le géranol Thewalt & Bugg (1973) obtinrent des cristaux de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$ dont ils établirent la structure cristalline ($R = 0,085$). Ils ont observé que l'ion calcium était à l'intérieur d'un prisme à base triangulaire formé par deux ions chlore et quatre molécules d'eau; ils citent aussi une troisième interaction entre le calcium et un ion chlore ($\text{Ca}-\text{Cl} = 2,93$ Å) mais n'incluent pas ce dernier dans le polyèdre de

coordination du calcium. Avec leur enregistrement réalisé en utilisant le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du cuivre et malgré les corrections d'absorption et d'extinction, ils n'ont pas pu localiser les atomes d'hydrogène des molécules d'eau. La connaissance des liaisons hydrogène devrait permettre la répartition des valences électrostatiques et d'en déduire l'existence ou non d'une liaison entre l'atome de calcium et celui de chlore éloigné de 2,93 Å.

Les cristaux de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \alpha$ que nous avons obtenus lors de la fabrication des composés apparaissant dans le diagramme $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, présentaient avec le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du molybdène, une qualité de diffraction telle qu'on pouvait envisager de localiser les atomes d'hydrogène à partir de leur spectre et ainsi de résoudre le problème de la coordination du calcium dans la forme α du dichlorure de calcium tétrahydraté.

Partie expérimentale

Un cristal isométrique de dimensions moyenne 0,5 mm a été scellé dans un tube capillaire en verre de Lindemann contenant de l'huile de paraffine afin de la soustraire à l'humidité ambiante.

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de la mesure des coordonnées angulaires de 25 réflexions réalisées sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du molybdène

($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) issu d'un monochromateur à lame de graphite. Ces paramètres, ainsi que ceux déterminés par Thewalt & Bugg (1973) sont présentés dans le Tableau 1.

L'enregistrement du spectre de diffraction a été réalisé jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 45^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $(1,20 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$. La vitesse de balayage fut ajustée de façon à avoir ou à approcher $\sigma(I)/I = 0,020$ 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 4000 s a permis de constater que le cristal utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X. 3685 réflexions répondant au critère $I \geq 3\sigma(I)$ ont été utilisées pour affiner la structure. Nous avons effectué les corrections de Lorentz et de polarisation, mais nous avons négligé l'absorption ($\mu R = 0,82$; cristal isométrique). Nous avons effectué trois cycles d'affinement par moindres carrés avec une matrice complète en utilisant comme paramètres de départ les x, y, z publiés par Thewalt & Bugg (1973) et des B isotropes équivalents aux facteurs d'agitation thermique anisotropes mentionnés dans l'article. Puis nous avons continué par trois cycles d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes et nous avons obtenu les facteurs suivants: $R = 0,040$ et $R_w = 0,057$.

A partir de sections de synthèse de Fourier-différence nous avons alors localisé les huit atomes d'hydrogène. L'introduction de ceux-ci dans les calculs d'affinement avec des facteurs d'agitation isotropes et une pondération en fonction de F_{obs} déterminée à l'aide du programme *NANOVA* de Hamilton (non-publié), a conduit aux facteurs $R = 0,033$ et $R_w = 0,038$ et aux paramètres atomiques rassemblés dans le Tableau 2.*

* 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 34110: 24 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres de maille

	Ce travail	Thewalt & Bugg (1973)
a	6,5932 (6) Å	6,593 (2) Å
b	6,3673 (8)	6,364 (5)
c	8,5606 (15)	8,557 (3)
α	97,83 (1)°	97,77 (5)°
β	93,50 (1)	93,52 (4)
γ	110,58 (1)	110,56 (3)
μ	1,647 mm ⁻¹ (Mo K α)	14,83 mm ⁻¹ (Cu K α)

Group spatial : $P\bar{1}$

Il y a une unité centrosymétrique $[\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$ par maille.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans les calculs précédents ont été évalués à partir des tables publiées par Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale du calcium et du chlore; les valeurs f' et f'' sont celles de Cromer (1965).

Discussion

Les résultats mentionnés dans les Tableaux 2 et 3 sont semblables, en ce qui concernent les atomes de calcium, de chlore et d'oxygène, à ceux publiés par Thewalt & Bugg (1973). Les distances O—H à l'intérieur des molécules d'eau sont comprises entre 0,78 (3) et 0,86 (3) Å; ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Monier, 1977). 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 l'oxygène il n'est pas étonnant de trouver des distances généralement plus courtes que celles déterminées à partir de la diffusion des neutrons qui valent en moyenne 0,96 Å (Ferraris & Franchini-Angela, 1972).

Tableau 2. Coordonnées atomiques et écarts types

	x	y	z
Ca	0,11886 (3)	-0,01387 (3)	0,26140 (2)
Cl(1)	0,29090 (4)	-0,27763 (4)	0,05027 (3)
Cl(2)	-0,24963 (4)	-0,23938 (4)	0,41330 (3)
O(1)	-0,18209 (14)	-0,18677 (15)	0,04402 (12)
O(2)	-0,01529 (15)	0,28903 (14)	0,27183 (11)
O(3)	0,47923 (14)	0,24134 (16)	0,26680 (11)
O(4)	0,24816 (15)	-0,25291 (15)	0,41486 (10)
H(11)	-0,3047 (43)	-0,1928 (44)	0,0754 (30)
H(12)	-0,2071 (41)	-0,3242 (44)	0,0171 (29)
H(21)	0,0677 (47)	0,4132 (50)	0,3157 (33)
H(22)	-0,0842 (47)	0,3082 (48)	0,1940 (33)
H(31)	0,5429 (45)	0,3751 (48)	0,3055 (33)
H(32)	0,5449 (41)	0,2430 (44)	0,1934 (31)
H(41)	0,3803 (44)	-0,2372 (44)	0,4052 (30)
H(42)	0,2391 (55)	-0,2334 (57)	0,5101 (43)

Tableau 3. Principales distances (Å) et principaux angles (°) interatomiques

Ca—Cl(1)	2,852 (1)	O(1)—H(11)	0,86 (3)
Ca—Cl(2)	2,845 (1)	O(1)—H(12)	0,83 (3)
Ca—Cl(2')	2,933 (1)	O(2)—H(21)	0,81 (2)
Ca—O(1)	2,463 (2)	O(2)—H(22)	0,83 (3)
Ca—O(2)	2,382 (2)	O(3)—H(31)	0,82 (3)
Ca—O(3)	2,354 (2)	O(3)—H(32)	0,78 (3)
Ca—O(4)	2,468 (2)	O(4)—H(41)	0,85 (3)
		O(4)—H(42)	0,82 (4)
H(11)—O(1)—H(12)	100 (3)	H(31)—O(3)—H(32)	96 (3)
H(21)—O(2)—H(22)	107 (3)	H(41)—O(4)—H(42)	106 (3)

(i) correspond à $-x, -y, 1 - z$.

Tableau 4. *Liaisons hydrogène*

$(H \cdots X)_m$ correspond aux atomes d'hydrogène traduits dans la direction O—H tel que $(O_i - H_{ij})_m = 0,96 \text{ \AA}$.

	X	O...X (Å)	H...X (Å)	O—H...X (°)	$(H \cdots X)_m$ (Å)	$(O-H \cdots X)_m$ (°)
H(11)	Cl(1)	3,321 (2)	2,52 (3)	157 (3)	2,42	156
H(12)	Cl(1)	3,203 (2)	2,38 (3)	177 (3)	2,24	177
H(21)	O(4)	2,869 (2)	2,06 (3)	172 (3)	1,92	171
H(22)	Cl(1)	3,186 (2)	2,37 (3)	167 (3)	2,24	166
H(31)	Cl(2)	3,185 (2)	2,37 (3)	176 (3)	2,23	176
H(32)	Cl(1)	3,185 (2)	2,41 (3)	170 (3)	2,24	170
H(41)	Cl(2)	3,283 (2)	2,44 (3)	169 (3)	2,34	169
H(42)	O(2)	3,166 (2)	2,44 (4)	149 (3)	2,31	147
	O(3)	3,149 (2)	2,60 (4)	126 (3)	2,52	123

Tableau 5. *Répartition des valences électrostatiques*

	Cl(1)	Cl(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	Σ
Ca	0,331	0,623	0,253	0,303	0,323	0,250	2,083
H(11)	0,135		0,865				1
H(12)	0,178		0,822				1
H(21)				0,850		0,150	1
H(22)	0,178			0,822			1
H(31)		0,180			0,820		1
H(32)	0,178				0,822		1
H(41)		0,152				0,848	1
H(42)		0,045		0,075	0,045	0,835	1
Σ	1	1	1,940	2,050	2,010	2,083	

Pour déterminer si l'atome de chlore Cl(2¹) fait partie de la coordination de l'ion calcium dont il est distant de 2,933 (1) Å (Tableau 3), nous avons évalué les valences électrostatiques reçues par les différents atomes. Les valences électrostatiques données par les atomes de calcium à ceux d'oxygène ont été calculés par la relation $s = (R/1,909)^{-5,4}$ proposée par Brown & Wu (1976).

Les valences électrostatiques correspondant aux interactions H...O ont été déterminées à partir de la courbe publiée par Brown (1976a,b) en utilisant les distances $(H \cdots O)_m$ calculées après déplacement des atomes d'hydrogène dans les directions $(\overrightarrow{O-H})_{RX}$ définies par les coordonnées du Tableau 2, de manière à ce que $O_i - H_{ij} = 0,96 \text{ \AA}$ (Tableau 4). Pour les interactions H...Cl nous avons utilisé la courbe précédente (Brown, 1976a,b) traduite parallèlement à l'abscisse de façon à avoir 0,172 unité de valence pour $(H \cdots Cl)_m = 2,25 \text{ \AA}$, valeur que nous avons déterminée dans $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Leclaire & Borel, 1977).

Etant donnée l'incertitude sur les distances O—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.

Comme d'après la deuxième règle de Pauling (1929), la somme des valences électrostatiques reçues par un ion est égale à la valeur absolue de sa charge on en

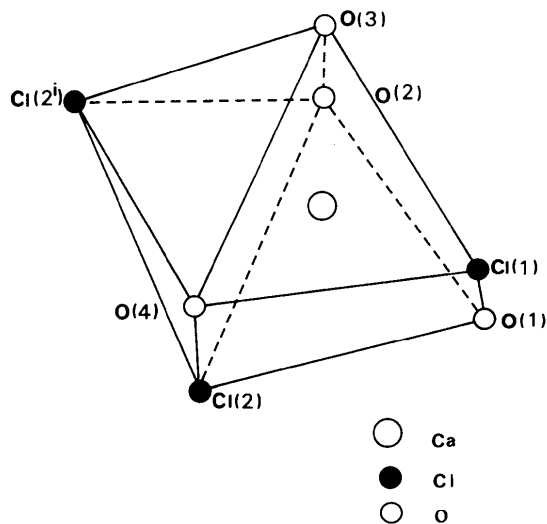


Fig. 1. Polyèdre de coordination du calcium.

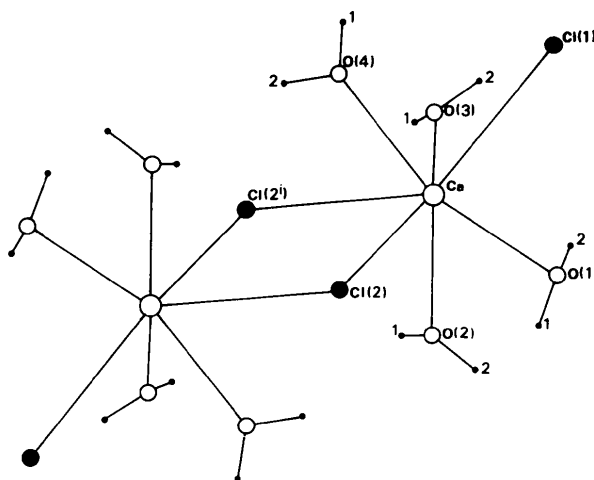


Fig. 2. Unité dimère centrosymétrique $[CaCl_2 \cdot 4H_2O]_2$.

déduit que (Tableau 5) le calcium donne environ 0,33 u.v.e. à l'atome de chlore des sites Cl(1) et environ 0,62 u.v.e. à l'atome de chlore des sites Cl(2). Comme Cl(2) est à peu près à la même distance de Ca que Cl(1), il reçoit de cet atome Ca environ 0,33 u.v.e.; le complément à 0,62 u.v.e. fourni par le calcium, c'est-à-dire 0,29 u.v.e., ne peut alors provenir que de Ca^I situé à 2,933 Å. L'ion chlore Cl(2) appartient donc au polyèdre de coordination de deux atomes de calcium, constitué d'un prisme droit à base triangulaire dont l'une des faces rectangulaire est surmontée d'une pyramide (Fig. 1). Cette forme de polyèdre a aussi été observé dans $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ étudié par Hsu & Schlemper (1978).

L'atome de calcium est alors entouré de trois ions chlore et quatre molécules d'eau qui conduisent à une coordinence de sept et non de six comme le proposent Thewalt & Bugg (1973). On peut, par conséquent, décrire la structure comme formée de dimères centrosymétriques $[\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$, dans lesquels les deux ions calcium sont pontés par deux ions chlore (Fig. 2). La cohésion entre eux est assurée par des liaisons

hydrogène principalement entre l'eau et le chlore (Tableau 4).

Références

- BROWN, I. D. (1976a). *Acta Cryst.* A **32**, 24–31.
 BROWN, I. D. (1976b). *Acta Cryst.* A **32**, 786–792.
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* B **32**, 1957–1959.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* B **28**, 3572–3583.
 HSU, B. & SCHLEMPER, E. O. (1978). *Acta Cryst.* B **34**, 930–932.
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977). *Acta Cryst.* B **33**, 1608–1610.
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1977). *Acta Cryst.* B **33**, 1861–1866.
 PAULING, L. (1929). *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.
 THEWALT, U. & BUGG, C. E. (1973). *Acta Cryst.* B **29**, 615–617.

Acta Cryst. (1979). B **35**, 588–592

Refinement of the Crystal Structure of Terbium Arsenate TbAsO_4 at 77 K and 5 K by Profile Analysis from Neutron Diffraction Powder Data

BY W. SCHÄFER AND G. WILL

Mineralogisches Institut der Universität Bonn, Lehrstuhl für Mineralogie und Kristallographie, 5300 Bonn, Federal Republic of Germany

AND G. MÜLLER-VOGT

Kristall- und Materiallabor der Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe, 7500 Karlsruhe, Federal Republic of Germany

(Received 31 August 1978; accepted 8 December 1978)

Abstract

Terbium arsenate TbAsO_4 undergoes a crystallographic phase transition at $T_d = 27.7$ K from tetragonal ($I4_1/amd$) to orthorhombic symmetry ($Fddd$). The lattice parameters are $a = 7.090$ (3) and $c = 6.320$ (3) Å above and $a = 10.081$ (3), $b = 9.957$ (3), and $c = 6.321$ (2) Å below T_d . Least-squares refinements of the atomic positions from neutron diffraction powder intensities taken at 77 and 4.2 K led to R values of 5.6 and 4.7% respectively. The phase transition affects the interatomic distances between the Tb ions and is thus of importance in the magnetic behavior of TbAsO_4 .

0567-7408/79/030588-05\$01.00

Introduction

The heavy rare-earth vanadates and arsenates, LnVO_4 and LnAsO_4 , are characterized by a crystallographic phase transition at temperatures T_d followed by a second phase transition to an antiferromagnetically ordered state at the Néel temperatures T_N . T_d is always well above the Néel temperature T_N (Will, Schäfer, Scharenberg & Göbel, 1971). The crystallographic phase transitions are generally attributed to a cooperative Jahn–Teller distortion (Cooke, Ellis, Gehring, Martin, Wanklyn, Wells & White, 1970).

The compounds crystallize at room temperature with the tetragonal zircon-type structure, space group

© 1979 International Union of Crystallography