

- DARLOW, S. F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 683.
 DOSTROVSKY, I., HUGHES, E. D. & INGOLD, C. K. (1946). *J. Chem. Soc.* p. 173.
 DOWLING, J. M., PURANIK, P. G., MEISTER, A. G. & MILLER, S. I. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 233.
 DUCHAMP, D. J. (1964). *User's Guide to the CRYRM Crystallographic Computing System*. Pasadena: California Institute of Technology.
 FAVINI, G. & SIMONETTA, M. (1963). *Theoret. Chim. Acta, Berlin*, **1**, 294.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
 GRAMACCIOLI, C. M. & MARIANI, C. (1965). Unpublished work.
 HAMILTON, W. C., ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 129.
 HOWE, J. A. & GOLDSTEIN, J. H. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 831.
 HUGILL, J. A. C., COOP, I. E. & SUTTON, L. E. (1938). *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1518.
 KEIDEL, F. A. & BAUER, S. H. (1956). *J. Chem. Phys.* **25**, 1218.
 KITAYGORODSKY, A. I. (1961). *Tetrahedron*, **14**, 230.
 MARIANI, C., MUGNOLI, A. & CASALONE, G. L. (1965). *Rend. Accad. Lincei*, VIII, **38**, 880.
 MOSER, C. M. (1953). *J. Chem. Soc.* p. 1073.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.
 POMPA, F., ALBANO, V., BELLON, P. L. & SCATTURIN, V. (1963). *Ric. Sci.* **33** (II-A), 1151.
 RAE, A. D. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 683.
 ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 SIMONETTA, M. & CARRÀ, S. (1963). *Tetrahedron*, **19** Suppl. 2, 467.
 STREITWIESER, A. JR. (1962). *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, p. 126. New York: John Wiley.
 WESTHEIMER, F. H. in NEWMAN, M. S. (1956). *Steric Effects in Organic Chemistry*, p. 529. New York: John Wiley.
 WHIFFEN, D. H. (1958). In *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, p. M125. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1967). **22**, 236

Structure Cristalline du Dichlorure de Cadmium Difformamide, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$

PAR ANDRÉ MITSCHLER, JEAN FISCHER ET RAYMOND WEISS

Laboratoire de Chimie Structurale, Institut de Chimie, Université de Strasbourg,
1, rue Blaise Pascal, 67 Strasbourg, France

(Reçu le 20 juin 1966)

The crystal structure of bisformamide cadmium chloride has been determined and refined with three-dimensional data using Cu $K\alpha$ X-radiation. $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ is triclinic with $a = 8.37 \pm 0.02$, $b = 7.26 \pm 0.02$, $c = 3.77 \pm 0.01$ Å, $\alpha = 93^\circ 41' \pm 20'$, $\beta = 109^\circ 07' \pm 20'$ and $\gamma = 113^\circ 48' \pm 20'$. $Z = 1$. Space group: $P\bar{1}$.

Fourier and least-squares methods were used to determine positional coordinates. The molecules of formamide are bonded to the metal by the oxygen atoms. The structure is built up from chains of octahedral CdCl_4O_2 polyhedra, linked along the [001] axis. The two O atoms belong to two molecules of formamide lying opposite to the plane containing the Cd atom and the four Cl atoms.

Introduction

Par la détermination des structures cristallines des composés d'addition moléculaire $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ et $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ Nardelli, Cavalca & Fava (1957) et Cavalca, Nardelli & Fava (1960) ont montré que la liaison Cd-X est généralement assurée par l'atome d'oxygène dans les composés du type $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{X}$, X désignant une molécule organique possédant des groupes C-O et C-N donateurs de paires d'électrons.

Le spectre d'absorption infra-rouge d'un composé d'addition moléculaire permet souvent de déterminer la nature de l'atome donneur lié au métal; l'existence d'une liaison métal-oxygène ou métal-azote entraîne généralement une diminution de la constante de force de la liaison C-O ou C-N et par là, une diminution de la fréquence $\nu(\text{C}-\text{O})$ ou $\nu(\text{C}-\text{N})$ par rapport à la molécule organique libre.

Pour $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$, le spectre d'absorption infra-rouge, enregistré en suspension dans le Nujol, ne permet pas de déterminer avec certitude si le formamide est lié au cadmium par l'atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. En effet, la fréquence de la vibration d'élongation $\nu(\text{C}-\text{O})$ ne change pas par rapport à celle du formamide pur, à l'état liquide (Suzuki, 1960); la fréquence de la vibration $\nu(\text{C}-\text{N})$ augmente, au lieu de diminuer. Le Tableau 1 donne les fréquences des vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ et $\nu(\text{C}-\text{N})$, du formamide lié au

Tableau 1. Fréquences des vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ et $\nu(\text{C}-\text{N})$ du formamide engagé dans $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ et du formamide non lié

Fréquences observées	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$	HCONH_2
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1690 cm^{-1}	1690 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1350 cm^{-1}	1309 cm^{-1}

cadmium dans $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ et du formamide non lié.

Afin d'étudier la stéréochimie du cadmium et la nature de la liaison cadmium-formamide, nous avons déterminé la structure cristalline de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$.

Données expérimentales

Le dichlorure de cadmium diformamide a été préparé selon une méthode de Nardelli & Cavalca (1957). Les cristaux appartiennent au système triclinique. Les valeurs trouvées pour les paramètres cristallins sont: $a = 8,37 \pm 0,02$, $b = 7,26 \pm 0,02$, $c = 3,77 \pm 0,01$ Å. $\alpha = 93^\circ 41' \pm 20'$, $\beta = 109^\circ 07' \pm 20'$, $\gamma = 113^\circ 48' \pm 20'$. $Z = 1$. Groupe spatial $P\bar{1}$.

La masse volumique mesurée par picnométrie est de 2,41. La masse volumique calculée pour un motif $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ par maille est égale à 2,37.

L'enregistrement des plans réciproques $hk0$, $hk1$ et $hk2$ a été réalisé à l'aide d'un rétigraphe muni d'un dispositif intégrateur (274 réflexions indépendantes, $\sin \theta_{\text{max}} = 0,951$, $\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,5418$ Å). Le cristal utilisé a été taillé, au préalable, en cylindre d'axe $[001]$ et de diamètre égal à 0,25 mm. Les intensités diffractées ont été mesurées par microdensitométrie et corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption. Les facteurs d'absorption ont été estimés graphiquement à l'aide des tables de Bond (1959).

Détermination et affinement de la structure

La structure a été établie par la méthode de l'atome lourd. Le cadmium a été placé à l'origine; la projection de la fonction de Patterson suivant l'axe $[001]$ a permis de localiser les atomes de chlore. Les coordonnées x et y des autres atomes O, C et N ont été déterminées par le calcul de la projection de la fonction densité électronique et de la fonction différence en utilisant les signes (tous positifs) des contributions des atomes de cadmium et de chlore.

Les coordonnées z des atomes ont été déterminées par le calcul des sections de la densité électronique et de la fonction différence parallèlement aux plans (001) et (010) . A ce stade, la valeur calculée du facteur résiduel $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ est égale à 0,138 pour l'ensemble des réflexions mesurées.

Les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, ont été affinées à l'aide de sections de la fonction différence au niveau de chaque atome et par une méthode de moindres car-

rés à l'aide d'un programme d'affinement tridimensionnel à matrice complète (Grandjean, Wendling, Weiss & Strosser, 1964). Le schéma de pondération utilisé est celui de Cruickshank (1961). En fin d'affinement, la valeur du coefficient R est égale à 0,083 pour les 274 réflexions indépendantes mesurées.

Le Tableau 2 donne les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope, ainsi que les déviations standard calculées selon Cruickshank (1949); la valeur du paramètre cristallin c étant voisine de $a/2$ et de $b/2$, les déviations standard diffèrent peu suivant les trois axes, bien que l'indice l , dans la direction d'enregistrement ne varie que de 0 à 2, tandis que h et k varient respectivement de $\bar{8}$ à 9 et de $\bar{8}$ à 8.

Le Tableau 3 donne les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

Description et discussion de la structure

Entourage du cadmium

Chaque atome de cadmium est entouré octaédriquement. L'octaèdre est constitué par deux atomes d'oxygène appartenant à deux molécules de formamide situées de part et d'autre d'un plan formé par l'atome de cadmium et quatre atomes de chlore.

L'addition de deux molécules de formamide à CdCl_2 , n'entraîne pas la modification du nombre de coordina-

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

h k l	10 Fo	10 Fc	h k l	10 Fo	10 Fc
070	223	211	580	302	303
110	361	355	580	174	180
120	507	509	570	302	334
130	502	503	600	241	231
140	251	231	630	211	243
150	152	174	660	211	212
160	292	290	680	149	160
170	152	199	630	273	284
180	425	424	660	306	317
190	401	375	650	175	179
180	210	219	680	201	202
170	205	231	670	252	316
220	520	466	700	218	233
230	471	420	710	357	351
250	308	302	720	162	177
210	619	652	760	140	143
220	431	453	790	312	338
230	329	337	860	154	215
250	467	481	810	239	248
280	209	241	820	227	245
290	220	235	850	148	162
300	172	149	850	206	249
310	356	358	920	197	227
320	394	351	950	137	172
330	273	298	960	172	217
310	417	408			
320	727	699			
330	405	395	051	377	402
340	227	204	051	221	207
350	375	376	061	244	231
360	313	346	041	183	172
400	381	350	051	395	362
410	513	461	051	381	385
420	259	262	121	456	509
440	217	214	141	345	323
450	223	220	151	469	447
410	317	292	121	350	404
420	508	478	131	350	350
430	375	362	151	205	185
450	206	210	161	275	256
460	270	303	131	363	417
500	426	409	161	355	362
510	394	393	171	220	226
530	163	158	121	445	423
540	279	281	131	238	228
530	417	426	141	333	287
151	394	277	421	300	218

Tableau 2. Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes et déviations standard

	x	y	z	B (Å²)	$\sigma(x)$ (Å)	$\sigma(y)$ (Å)	$\sigma(z)$ (Å)
Cd	0	0	0	0,8	—	—	—
Cl _I	0,175	0,275	0,560	1,2	0,006	0,005	0,007
O _I	0,248	0,918	0,034	1,2	0,030	0,038	0,050
C _I	0,253	0,774	0,166	0,6	0,049	0,042	0,045
N _I	0,412	0,751	0,216	1,4	0,061	0,056	0,070

Tableau 3 (suite)

h k l	10 Fo	10 Po	h k l	10 Fo	10 Po
211	456	512	231	235	240
221	307	303	232	232	245
231	193	201	233	192	197
241	370	330	281	193	190
251	314	298	401	400	349
252	325	397	411	524	476
261	432	510	421	205	205
241	219	204	431	306	312
251	148	159	481	210	202
271	265	281	411	162	163
201	409	468	501	299	298
231	411	496	511	168	173
241	413	414	521	370	322
251	163	177	531	327	307
251	235	263	511	498	461
271	226	333	541	319	306
211	278	276	551	339	363
231	271	246	561	253	256
241	407	368	511	257	220
251	147	159	531	172	160
301	252	267	521	252	256
311	291	256	521	234	248
311	318	274	581	182	192
341	377	330	511	243	229
311	333	334	521	170	142
321	237	222	231	156	162
331	525	532	411	272	263
341	433	470	521	368	355
351	165	163	211	180	155
361	173	182	221	397	369
371	284	293	331	174	192
301	459	425	441	154	150
311	435	447	511	276	281
321	242	241	521	268	292
331	356	350	271	156	171
341	433	463	281	175	174
351	239	261	631	207	198
371	180	213	641	310	287
381	170	187	651	336	362
311	169	157	611	208	175
331	256	256	621	211	196
341	220	196	711	248	222
401	531	492	721	407	400
421	241	241	731	327	301
431	351	350	751	230	233
441	190	183	701	248	233
411	587	516	761	196	161
431	333	318	782	250	214
451	192	208	522	247	217

tion 6 du cadmium. Dans CdCl₂.2HCONH₂, deux atomes d'oxygène occupent les sites libérés par la rupture de deux liaisons Cd-Cl de l'octaèdre régulier autour de l'atome de cadmium dans CdCl₂; les six ligands n'étant plus équivalents, l'entourage octaédrique du cadmium devient irrégulier. Seul le centre de symétrie sur le cadmium subsiste; l'octaèdre appartient au groupe de symétrie ponctuel C_i.

Le Tableau 4, publié antérieurement (Weiss, Mitschler & Fischer, 1966) donne les valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des déviations standard concernant l'entourage du cadmium.

La liaison cadmium-formamide est assurée par l'atome d'oxygène:

(i) avec l'atome d'oxygène disposé en

$$x_1=0,248, y_1=0,918 \text{ et } z_1=0,034,$$

et l'atome d'azote en

$$x_2=0,412, y_2=0,751 \text{ et } z_2=0,216,$$

les valeurs des résidus des sections de la fonction différence sont égales à:

$$+0,37 \text{ e.}\text{\AA}^{-3} \text{ au point } x_1, y_1, z_1 \text{ (Fig. 1)}$$

$$+0,33 \text{ e.}\text{\AA}^{-3} \text{ au point } x_2, y_2, z_2 \text{ (Fig. 2)}$$

Lorsque les coordonnées atomiques de l'oxygène et de l'azote sont permutées, ces résidus s'élèvent à:

Tableau 3 (suite)

h k l	10 Fo	10 Po	h k l	10 Fo	10 Po
731	333	318	522	250	214
761	192	208	522	247	277
711	243	226	532	243	273
801	318	303	562	294	267
811	273	245	502	255	218
821	166	161	532	196	213
831	325	307	562	200	200
841	208	213	522	186	181
861	150	170	572	310	274
931	237	237	612	316	267
921	221	190	632	333	346
411	242	194	642	320	342
121	312	477	662	179	142
			692	219	203
			612	277	255
			642	332	305
			652	372	451
			712	309	248
			722	191	184
			732	312	261
			742	347	313
			752	183	176
			712	217	202
			722	214	184
			742	198	191
			752	236	224
			142	191	254
			302	138	163
			352	234	175
			332	207	318
			432	191	318
			472	287	298
			512	451	401
			532	202	158
			652	172	145
			702	323	356
					217
072	306	335			
032	281	344			
142	401	430			
142	329	342			
152	334	352			
232	329	358			
242	193	175			
252	221	202			
242	286	328			
252	257	263			
252	332	369			
262	284	291			
222	263	278			
322	336	382			
332	262	252			
342	188	242			
352	356	361			
362	213	211			
352	219	242			
362	300	278			
312	299	305			
322	218	201			
412	354	406			
422	179	341			
452	219	209			
462	291	275			
402	282	293			
422	176	193			
432	311	375			
442	185	190			
452	188	175			
412	348	336			
502	275	300			

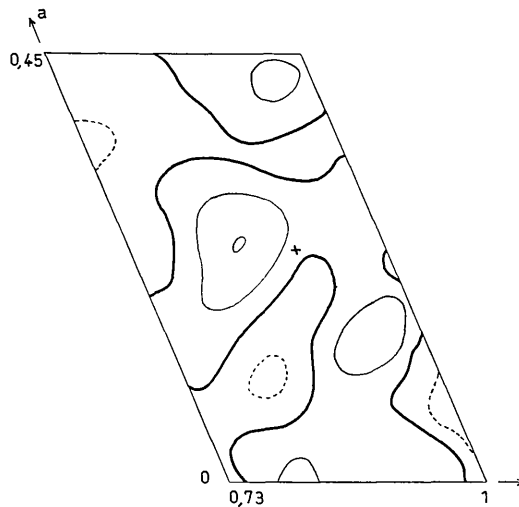


Fig. 1. Section de la fonction différence à la cote $z=0,034$. Équidistance des lignes de niveau: $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. Les lignes négatives sont en pointillés.

Tableau 4. Distances interatomiques, angles de liaison, déviations standard de l'entourage du Cd

Distances (Å)		σ (Å)	Angles (°)		σ (°)
Cd-Cl _I	2,383	0,008	Cl _I -Cd-Cl _{IV}	89,8	0,3
Cd-Cl _{II}	2,912	0,008	Cl _I -Cd-O _I	83	1
Cd-O _I	2,34	0,03	Cl _I -O _{II} -Cl _{III}	90,1	1,2
O _I -Cl _I	3,15	0,04	O _I -Cl _{II} -O _{II}	89,2	1,3
O _I -Cl _{II}	4,06	0,04	Cl _I -O _I -C _I	102	2
O _I -Cl _{III}	3,52	0,04	Cl _{II} -O _I -C _I	74	2
O _I -C _I	1,20	0,05	Cd-O _I -C _I	119,1	1,2
C _I -N _I	1,36	0,07	O _I -C _I -N _I	115,7	3,2

+1,48 e.Å⁻³ au point x_1, y_1, z_1
 -1,49 e.Å⁻³ au point x_2, y_2, z_2 .

Dans les deux cas, les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes utilisées sont égales à 1,2 Å² pour l'atome d'oxygène et à 1,4 Å² pour l'atome d'azote.

La déviation standard sur la densité électronique pour une position générale, calculée selon Cruickshank & Rollett (1953) est de 0,3 e.Å⁻³.

Les maxima de densité électronique situés en x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 doivent être attribués respectivement aux atomes d'oxygène et d'azote.

(ii) L'affinement tridimensionnel par moindres carrés aboutit à des valeurs divergentes pour les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes, si les coordonnées x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 des atomes d'oxygène et d'azote sont permutées.

(iii) Les distances interatomiques correspondant à cette attribution sont: $d(\text{C-O})=1,20 \pm 0,05$ Å et $d(\text{C-N})=1,36 \pm 0,07$ Å. Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées par Ladell & Post (1954) dans le

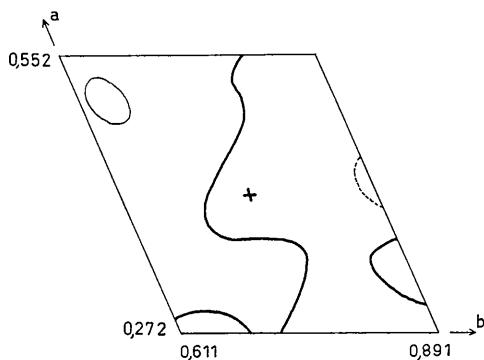


Fig. 2. Section de la fonction différence à la cote $z=0,216$. Équidistance des lignes de niveau: 0,5 e.Å⁻³. Les lignes négatives sont en pointillés.

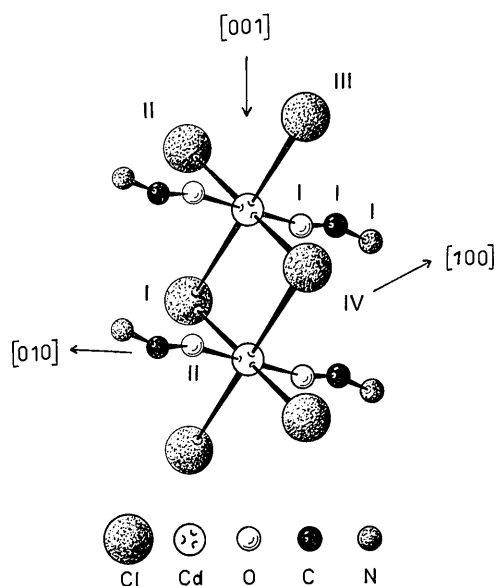


Fig. 3. Enchaînement de deux motifs élémentaires.

formamide cristallisé, soit $d(\text{C-O})=1,255 \pm 0,018$ Å et $d(\text{C-N})=1,30 \pm 0,017$ Å.

La liaison cadmium-formamide est probablement assurée par un doublet électronique libre de l'atome d'oxygène; l'hybridation de cet atome est alors sp^2 , en effet:

(i) L'angle Cd-O-C vaut $119,1 \pm 1,2^\circ$ (Tableau 4).

(ii) Les atomes Cd, O, C et N peuvent être considérés comme étant coplanaires; le meilleur plan moyen, calculé selon Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959) et passant par l'atome de cadmium, a pour équation:

$$0,570X + 0,454Y + 0,684Z = 0.$$

Les distances des trois atomes O, C et N à ce plan, valent respectivement 0,02 Å; 0,10 Å et 0,04 Å. Un test statistique en χ^2 , tenant compte des déviations standard de ces atomes, montre que ces écarts ne sont pas significatifs.

Enchaînement des octaèdres et liaisons interchaines

Les octaèdres CdCl_4O_2 sont liés par deux arêtes opposées, constituées chacune par deux atomes de chlore. Ils forment des chaînes orientées parallèlement à l'axe [001]. La Fig. 3 montre l'enchaînement de deux octaèdres.

La Fig. 4 montre le remplissage de la maille triclinique. L'entourage direct d'un atome d'azote N_I est constitué par quatre atomes de chlore coplanaires Cl_I , Cl_{III} , Cl_{II} et Cl_{IV} ; les valeurs correspondantes des distances interatomiques, angles et déviations standard sont données par le Tableau 5. Les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène intervenant vraisemblablement entre les atomes d'azote N_I et les atomes de chlore Cl_{II} et Cl_{IV} , les distances $\text{N}_I\text{-Cl}_{II}$ et $\text{N}_I\text{-Cl}_{IV}$ étant respectivement de 3,48 et 3,35 Å; les distances $\text{N}_I\text{-Cl}_I$ et $\text{N}_I\text{-Cl}_{III}$ sont plus longues (Tableau 5).

Tableau 5. Distances interatomiques, angles et déviations standard concernant l'entourage d'un atome d'azote N_I

	d (Å)	$\sigma(d)$ (Å)
Distances interatomiques		
$\text{N}_I\text{-Cl}_I$	3,76	0,065
$\text{N}_I\text{-Cl}_{II}$	3,48	0,065
$\text{N}_I\text{-Cl}_{IV}$	3,35	0,065
$\text{N}_I\text{-Cl}_{III}$	4,85	0,065
Angles	θ (°)	$\sigma(\theta)$ (°)
$\text{Cl}_I\text{-N}_I\text{-Cl}_{III}$	67	1,8
$\text{Cl}_I\text{-N}_I\text{-Cl}_{IV}$	94	1,8
$\text{Cl}_{II}\text{-N}_I\text{-Cl}_{III}$	111	1,8
$\text{Cl}_{II}\text{-N}_I\text{-Cl}_{IV}$	90	1,8

Nous remercions Monsieur le Professeur P. Lacroute, Directeur du Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de Strasbourg, d'avoir bien voulu mettre à notre disposition l'ordinateur Bull/ET.

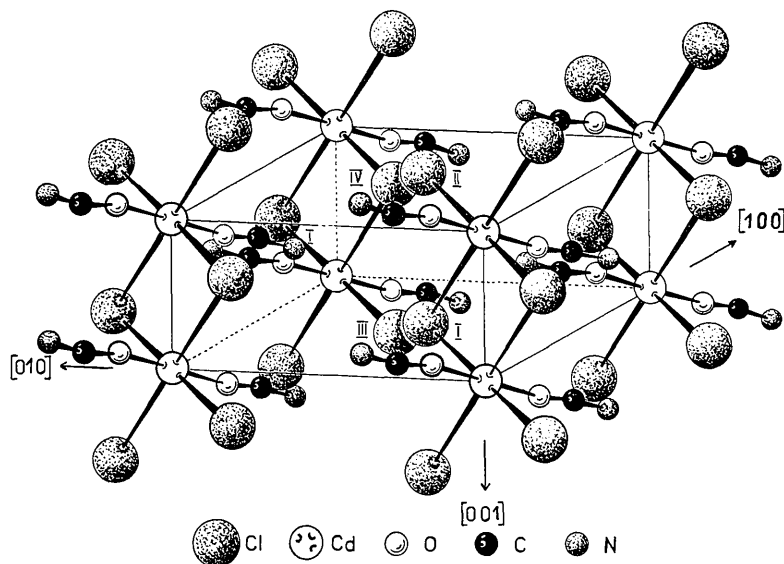


Fig. 4. Remplissage de la maille.

Références

- BOND, W. L. (1959). In *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II, p. 291. Birmingham: Kynoch Press.
- CAVALCA, L., NARDELLI, M. & FAVA, G. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 594.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, p. 32.
- CRUICKSHANK, D. W. J. & ROLLETT, J. S. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 705.
- GRANDJEAN, D., WENDLING, J. P., WEISS, R. & STROSSER, R. (1964). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 87.
- LADELL, J. & POST, B. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 559.
- NARDELLI, M. & CAVALCA, L. (1957). *Ric. Sci.*, **27**, 2144.
- NARDELLI, M., CAVALCA, L. & FAVA, G. (1957). *Gazz. chim. Ital.* **87**, 1232.
- SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
- SUZUKI, I. (1960). *J. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1359.
- WEISS, R., MITSCHLER, A. & FISCHER, J. (1966). *Bull. Soc. chim. France*, **3**, 1001.

Acta Cryst. (1967), **22**, 240

Crystal Structures of Nitrates of Divalent Hexaquoations I. Hexaquo zinc Nitrate

BY A. FERRARI, A. BRAIBANTI, A. M. MANOTTI LANFREDI & A. TIRIPICCHIO.
Istituto di Chimica generale della Università di Parma, Italy

(Received 11 July 1966)

The crystal structure of hexaquo zinc nitrate has been solved by three-dimensional methods and refined by differential syntheses. The crystals are orthorhombic, space group *Pnma*, with $a = 12.34$, $b = 12.85$, $c = 6.29$ Å. The structure is composed of cations $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ and anions NO_3^- . The hexaquoation has practically octahedral symmetry, with $\text{Zn}-\text{OH}_2 = 2.097 \pm 0.010$ Å, which is very close to the values quoted in the literature. The nitrate anion has trigonal symmetry, with $\text{N}-\text{O}_{\text{av}} = 1.242 \pm 0.009$ Å, and is planar. The hexaquoations and the nitrate anions are held together by a network of hydrogen bonds, each H_2O forming two hydrogen bonds with oxygen atoms of nitrate groups. Hydrogen bond lengths are in the range 2.778–2.995 Å.

Introduction

The hexaquoations of divalent metals are the most common complexes considered in coordination-compound chemistry. One could expect ions of similar

size and properties such as Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} to form isomorphous series of compounds. The crystal structure, however, of hexaquo zinc nitrate, orthorhombic (Ferrari & Braibanti, 1958), of hexaquo magnesium nitrate, monoclinic (Ferrari & Braibanti, 1958; Mozzi