

The dimensions of the two molecules are similar (Figs. 2 and 3); the most significant difference occurs for the C–C–O angles. This angle is 3.1 (2)° larger for the *gauche* compared to the *trans* form. A similar difference of about 5° was observed in the molecular structure derived from the microwave spectrum of CH₃CHDOH by Sasada *et al.* (1971). This was attributed to the electronic repulsion between the hydroxyl hydrogen and the methylene hydrogens. Structural parameters determined by Sasada *et al.* for the *trans* form in the gas phase are C–C, 1.5297 (20); C–O, 1.4247 (25) Å and C–C–O angle, 107.33 (23)°. Large differences compared to the present results are found for all bond lengths involving hydrogen. It is well known that X–H bond lengths determined by least-squares procedures from X-ray data are appreciably contracted compared to those obtained by other techniques.

The geometry of the ethanol molecule in the solid state has previously been determined by Liminga (1967) in hydrazine bisethanol, N₂H₄·2C₂H₅OH. The torsion angle $\tau[C(2)-C(1)-O(1)-H(1)]$ is 88° in this compound. The C–C–O angle is 113.0 (2)° and the C–C and C–O bond lengths are 1.487 (4) and 1.424 (3) Å, respectively.

The hydrogen bonding and packing of the molecules is shown in Fig. 4. The ethanol molecules are joined by O–H···O hydrogen bonds of length 2.716 (3) and 2.730 (2) Å to form infinite zigzag chains. The orthorhombic high-temperature modification of solid methanol also contains infinite hydrogen-bonded chains of alcohol molecules (Tauer & Lipscomb, 1952). The O···O distance in this structure is 2.66 (3) Å, a hydrogen-bond length very similar to those occurring in the

present structure. With the exception of the hydrogen bonds, no intermolecular contacts exist which are significantly shorter than the expected van der Waals contacts. The shortest approach between methyl carbon atoms is 3.73 Å.

I would like to thank Professor Ivar Olovsson for the facilities placed at my disposal. I am also indebted to Hilding Karlsson for his highly skilled technical assistance.

References

- BUERGER, M. J. (1942). *X-ray Crystallography*, pp. 375–377. New York: John Wiley.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- JÖNSSON, P.-G. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 1599–1619.
- KOLBE, A. (1972). *Z. phys. Chem. Leipzig*, **250**, 183–194.
- LIMINGA, R. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 1206–1216.
- LUND, H. & BJERRUM, J. (1931). *Ber. dtsh. chem. Gesell.* **64B**, 210–213.
- LUNDGREN, J.-O. (1975). *Crystallographic Computer Programs*. Report UUIC-B13-04-02, Institute of Chemistry, Univ. of Uppsala.
- MICHELSEN-EFFINGER, J. (1969). *J. Mol. Spectrosc.* **29**, 489–491.
- RADOM, L., HEHRE, W. J. & POPLE, J. A. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 289–300.
- SASADA, Y., TAKANO, M. & SATOH, T. (1971). *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 33–42.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TAUER, K. J. & LIPSCOMB, W. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 606–612.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 235

Structure Cristalline du Nitrate de Calcium Trihydraté

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Laboratoire de Cristallographie Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide,
U.E.R. des Sciences, Université, 14032 Caen, France*

(Reçu le 12 mai 1975, accepté le 23 mai 1975)

Crystals of calcium nitrate trihydrate are monoclinic, space group $P2_1/n$, with $a = 12.250(7)$, $b = 20.359(9)$, $c = 13.517(7)$ Å, $\beta = 114.89(8)^\circ$, $Z = 16$. The material was crystallized from a supersaturated aqueous solution. The crystal structure has been determined by direct methods from 2382 reflexions collected with a single-crystal diffractometer. The final R value is 0.040. The structure consists of layers of $[Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]_4$ units parallel to the ab plane, held together by hydrogen bonds. The Ca coordination is 9.

Introduction

En étudiant la cristallisation du nitrate de calcium à partir d'une solution aqueuse, Millon (1842) obtint un

composé auquel il attribua, après analyse, la composition $Ca(NO_3)_2 \cdot 3,5H_2O$. Gernez (1878) d'abord et Lescoeur (1890) ensuite, obtinrent le composé isolé par Millon et, en l'analysant avec beaucoup de soins, furent conduits à lui donner la formule $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Plus tard, en étudiant le diagramme

* Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 305.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Bassett & Taylor (1912) identifièrent sans ambiguïté le trihydrate du nitrate de calcium.

C'est dans le cadre de notre étude des hydrates du nitrate de calcium que nous avons été amené à entreprendre l'analyse radiocristallographique du nitrate de calcium trihydraté.

Préparation des cristaux et détermination de la maille

Les cristaux de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus en ensemençant une solution aqueuse sursaturée, maintenue à une température d'environ 45°C et contenant environ 74% en poids de nitrate de calcium. Les germes pour amorcer la cristallisation, ont été obtenus par trempé, dans l'azote liquide, d'un peu de solution sursaturée.

La formule chimique a été vérifiée par le dosage volumétrique du calcium à l'EDTA. Les mesures goniométriques et les clichés de Laue nous montrent que les cristaux appartiennent à l'holoédrie du système monoclinique et non au système triclinique comme le pensaient Bassett & Taylor (1912) ou au système orthorhombique comme l'affirmaient Frazier, Mullins & Smith (1964).

Les cristaux sont délimités par les pinacoïdes $\{010\}$, $\{100\}$, $\{001\}$, $\{101\}$ et les prismes $\{12\bar{1}\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{021\}$, $\{011\}$, $\{120\}$, $\{110\}$. Ils manifestent un clivage facile parallèlement au plan (001). Le spectre des rayons X présente les extinctions systématiques suivantes: $h+l=2n+1$ dans $h0l$ et $k=2n+1$ dans $0k0$, qui sont caractéristiques du groupe spatial $P2_1/n$.

Les paramètres de la maille sont: $a=12,250$ (7), $b=$

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$)

$$f=f_0 \exp [-(h^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{23}) \times 10^{-5}].$$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ca(1)	5463 (9)	29617 (6)	25925 (9)	478 (9)	197 (3)	460 (8)	-4 (4)	270 (7)	-14 (4)
Ca(2)	-26655 (10)	15737 (6)	26957 (9)	498 (9)	202 (3)	477 (8)	21 (4)	290 (7)	-24 (4)
Ca(3)	-44214 (9)	46152 (6)	26546 (9)	444 (8)	188 (3)	410 (8)	9 (4)	211 (6)	11 (4)
Ca(4)	28447 (9)	9826 (6)	27136 (9)	411 (8)	169 (3)	418 (7)	0 (4)	197 (6)	-12 (4)
O(11)	-17296 (35)	6467 (21)	21574 (33)	705 (35)	251 (12)	545 (31)	83 (16)	390 (26)	44 (15)
O(12)	-14381 (38)	4997 (24)	7159 (35)	802 (38)	319 (14)	655 (32)	28 (19)	467 (31)	-124 (18)
O(13)	-24236 (37)	13538 (24)	8541 (35)	696 (36)	285 (15)	582 (32)	59 (19)	294 (28)	90 (17)
N(1)	-18715 (39)	8421 (25)	12189 (37)	448 (36)	202 (15)	416 (35)	-23 (19)	204 (28)	-18 (19)
O(21)	10765 (33)	4143 (20)	27810 (29)	601 (31)	226 (11)	382 (28)	-73 (15)	227 (24)	-23 (14)
O(22)	21351 (37)	9202 (24)	42616 (32)	694 (36)	270 (13)	510 (28)	-112 (20)	177 (27)	-103 (16)
O(23)	6099 (40)	3264 (24)	41466 (36)	859 (40)	318 (14)	720 (34)	-26 (19)	576 (32)	22 (17)
N(2)	12874 (44)	5594 (24)	37555 (40)	645 (43)	163 (13)	496 (39)	44 (21)	287 (35)	8 (18)
O(31)	14650 (31)	19366 (21)	23036 (30)	397 (30)	263 (12)	422 (29)	24 (15)	97 (25)	-50 (15)
O(32)	8792 (37)	12527 (21)	9687 (31)	820 (37)	190 (12)	494 (28)	-44 (17)	309 (27)	-54 (15)
O(33)	-2077 (33)	21007 (23)	9175 (32)	438 (31)	307 (14)	513 (28)	86 (17)	147 (24)	78 (16)
N(3)	6846 (40)	17600 (24)	13662 (37)	459 (39)	185 (14)	412 (34)	-31 (19)	250 (32)	45 (18)
O(41)	-7657 (33)	21048 (22)	28903 (31)	528 (31)	282 (13)	433 (32)	-26 (16)	232 (27)	-10 (15)
O(42)	8454 (39)	22889 (26)	43242 (35)	699 (40)	380 (15)	558 (31)	-140 (20)	264 (30)	-46 (17)
O(43)	-5247 (42)	16382 (24)	43984 (37)	1039 (44)	283 (14)	694 (34)	-26 (20)	545 (34)	90 (18)
N(4)	-1403 (44)	20077 (26)	38887 (41)	577 (44)	242 (15)	457 (41)	0 (21)	259 (36)	-45 (19)
O(51)	-3506 (60)	35684 (30)	37632 (56)	1758 (74)	291 (18)	1551 (64)	-185 (28)	1327 (61)	-80 (25)
O(52)	7690 (39)	41286 (23)	32419 (36)	864 (39)	283 (14)	680 (32)	-75 (19)	462 (31)	-35 (17)
O(53)	-2126 (97)	45823 (34)	40513 (86)	3907 (99)	253 (18)	2495 (99)	-119 (42)	2680 (98)	-218 (36)
N(5)	677 (59)	40963 (34)	37029 (48)	1274 (65)	254 (20)	769 (45)	-14 (30)	689 (47)	-66 (23)
O(61)	-24933 (39)	26254 (25)	38204 (38)	753 (39)	326 (15)	784 (36)	-113 (19)	509 (32)	-63 (18)
O(62)	-39587 (43)	19917 (26)	35700 (43)	916 (43)	275 (14)	1084 (44)	-100 (21)	698 (37)	-157 (21)
O(63)	-36497 (49)	28417 (27)	46024 (43)	1293 (54)	314 (15)	970 (43)	47 (22)	792 (42)	-186 (21)
N(6)	-33696 (47)	24920 (26)	40132 (41)	800 (47)	205 (15)	586 (37)	15 (23)	396 (26)	-22 (20)
O(71)	37162 (39)	40466 (23)	13194 (38)	799 (38)	187 (13)	829 (36)	71 (19)	264 (30)	-3 (17)
O(72)	-47876 (36)	34141 (24)	21867 (37)	553 (38)	281 (14)	722 (34)	111 (17)	103 (29)	5 (18)
O(73)	34270 (44)	30036 (25)	12584 (49)	861 (44)	222 (14)	1277 (50)	-83 (22)	406 (38)	-121 (22)
N(7)	41041 (45)	34780 (27)	15824 (39)	737 (51)	179 (16)	500 (36)	10 (23)	242 (36)	-19 (19)
O(81)	37044 (38)	-1332 (22)	35794 (36)	659 (40)	254 (13)	703 (34)	-33 (17)	344 (28)	7 (16)
O(82)	49251 (37)	5577 (24)	34184 (42)	592 (36)	226 (14)	1107 (43)	10 (17)	421 (32)	99 (19)
O(83)	-5727 (44)	46079 (27)	8911 (42)	819 (42)	303 (15)	893 (41)	-196 (23)	125 (34)	-47 (20)
N(8)	47636 (46)	-18 (27)	37217 (41)	611 (49)	190 (16)	555 (37)	21 (22)	200 (33)	-17 (19)
W(1)	11481 (37)	34434 (22)	12765 (35)	798 (38)	249 (12)	682 (32)	-15 (17)	477 (30)	15 (16)
W(2)	26308 (39)	30549 (26)	37742 (38)	643 (36)	363 (16)	679 (36)	-19 (19)	162 (29)	-42 (18)
W(3)	-14213 (42)	33102 (27)	13066 (45)	686 (39)	317 (15)	1031 (44)	114 (20)	217 (34)	122 (21)
W(4)	-25936 (36)	7053 (23)	39578 (34)	649 (35)	287 (13)	660 (32)	-49 (17)	370 (28)	18 (16)
W(5)	-44284 (36)	9746 (28)	15361 (37)	597 (35)	398 (16)	768 (35)	-82 (20)	335 (29)	-156 (20)
W(6)	-35377 (62)	24749 (34)	14938 (42)	1773 (71)	501 (23)	642 (38)	615 (35)	446 (42)	118 (23)
W(7)	-26322 (37)	41197 (25)	40571 (37)	644 (36)	297 (14)	734 (35)	82 (19)	149 (28)	51 (18)
W(8)	46587 (41)	43172 (27)	38475 (38)	882 (42)	381 (17)	764 (36)	5 (21)	482 (33)	144 (19)
W(9)	-33757 (46)	44598 (26)	14991 (41)	1072 (46)	344 (16)	834 (38)	114 (22)	662 (36)	43 (19)
W(10)	35388 (40)	16405 (24)	16037 (38)	829 (40)	289 (14)	902 (38)	27 (19)	585 (33)	76 (19)
W(11)	26050 (48)	2044 (26)	12982 (37)	1214 (51)	331 (16)	520 (32)	190 (22)	214 (33)	-104 (17)
W(12)	39951 (39)	18105 (24)	40454 (36)	689 (36)	292 (14)	681 (34)	-54 (17)	245 (29)	-96 (16)

20,359 (9), $c=13,517$ (7), $\beta=114,89^\circ$ (8), $d_m=1,92$ g cm^{-3} , $Z=16$, $V=3058 \text{ \AA}^3$.

Détermination de la structure

Le cristal utilisé pour les enregistrements était un éclat roulé en cylindre parallèlement à l'axe a ; il avait un diamètre de 0,5 mm et une longueur de 1,5 mm. Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique quatre cercles Nonius CAD 4 avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Sur 3341 taches enregistrées dans le quart de la sphère de diffraction, 2382 réflexions satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I \leq 0,2$ ont été retenues pour déterminer et affiner la structure cristalline. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée ($\mu R=0,21$).

La structure a été résolue à l'aide du programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes ont été affinés par une méthode de moindres carrés. Les facteurs de diffusion atomique de

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

La pondération a été ajustée aux deux derniers cycles d'affinement par l'étude de la courbe $\langle \omega |F_o - F_c| \rangle$ en fonction des zones de $\sin \theta/\lambda$.

Après le dernier cycle d'affinement les facteurs R et R_w valent: $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,040$; $R = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2} / (\sum w|F_o|^2)^{1/2} = 0,043$.

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes indépendants sont résumés dans le Tableau 1.*

Discussion

La structure cristalline du nitrate de calcium trihydraté est constituée d'un ensemble de tétramères cycliques $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_4$ (Fig. 1), liés entre eux par des liaisons hydrogène. Les atomes de calcium formant le cycle sont situés approximativement dans un plan de type (001), et sont reliés par des ions nitrates. Les quatre atomes de calcium indépendants, formant le cycle, sont coordonnés à neuf atomes d'oxygène dont six proviennent des ions nitrates et trois des molécules d'eau. Dans chacun des polyèdres ainsi obtenus, huit sommets délimitent un antiprisme d'Archimède déformé, et le neuvième constitue une pyramide avec une face quadrangulaire de l'antiprisme. Le Tableau 2 nous montre que les liaisons entre le calcium et l'oxygène des molécules d'eau sont plus courtes que celles avec l'oxygène des ions nitrates. Ceci a déjà été observé dans les hydrates $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Monier 1970) et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_B$ (Leclaire, 1974).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31148: 15 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

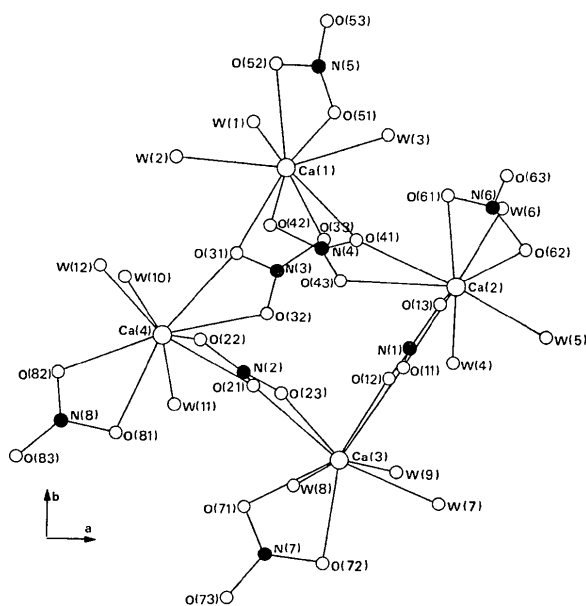


Fig. 1. Projection du cycle le long de c .

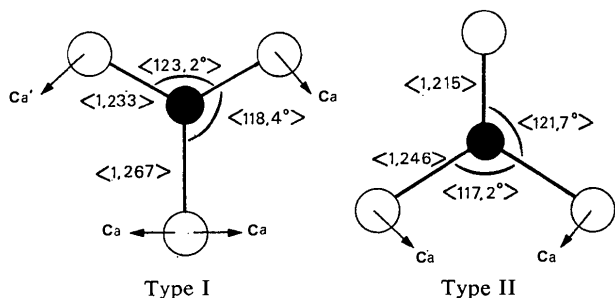


Fig. 2. Caractéristiques moyennes des deux types de nitrates.

Tableau 2. Distances Ca-O

Ca(1)-O(31)	2,479 (4) Å	Ca(3)-O(11)	2,482 (4) Å
Ca(1)-O(33)	2,700 (4)	Ca(3)-O(12)	2,692 (4)
Ca(1)-O(41)	2,517 (5)	Ca(3)-O(21)	2,469 (4)
Ca(1)-O(42)	2,601 (5)	Ca(3)-O(23)	2,675 (4)
Ca(1)-O(51)	2,589 (8)	Ca(3)-O(71)	2,517 (4)
Ca(1)-O(52)	2,508 (5)	Ca(3)-O(72)	2,518 (5)
Ca(1)-W(1)	2,403 (5)	Ca(3)-W(7)	2,432 (4)
Ca(1)-W(2)	2,381 (4)	Ca(3)-W(8)	2,402 (6)
Ca(1)-W(3)	2,409 (4)	Ca(3)-W(9)	2,422 (7)
Ca(2)-O(11)	2,471 (5)	Ca(4)-O(21)	2,491 (5)
Ca(2)-O(13)	2,666 (5)	Ca(4)-O(22)	2,585 (5)
Ca(2)-O(41)	2,478 (4)	Ca(4)-O(31)	2,479 (4)
Ca(2)-O(43)	2,666 (4)	Ca(4)-O(32)	2,622 (3)
Ca(2)-O(61)	2,583 (5)	Ca(4)-O(81)	2,569 (4)
Ca(2)-O(62)	2,492 (7)	Ca(4)-O(82)	2,471 (4)
Ca(2)-W(4)	2,433 (5)	Ca(4)-W(10)	2,417 (6)
Ca(2)-W(5)	2,399 (4)	Ca(4)-W(11)	2,405 (5)
Ca(2)-W(6)	2,384 (6)	Ca(4)-W(12)	2,435 (4)

$\langle \text{Ca-O} \rangle$ 2,555 Å
 $\langle \text{Ca-W} \rangle$ 2,410

W représente l'atome d'oxygène de la molécule d'eau.

Dans le tétramère nous avons deux types d'ions nitrates: ceux qui sont liés à deux atomes de calcium et que nous appelons type I et ceux qui sont liés à un seul atome de calcium et que nous appelons type II. La configuration moyenne de ces deux types de nitrates est indiquée sur la Fig. 2.

Le Tableau 3 qui renferme les caractéristiques de chaque ion nitrate, montre que plus la coordination de l'atome d'oxygène est élevée plus la distance N-O est longue.

Tableau 3. Distances et angles dans les ions nitrates

N(1)-O(11)	1,270 (7) Å*	O(11)-N(1)-O(12)	117,5 (5)°
N(1)-O(12)	1,239 (8)	O(11)-N(1)-O(13)	119,2 (5)
N(1)-O(13)	1,227 (7)	O(12)-N(1)-O(13)	123,3 (5)
N(2)-O(21)	1,266 (7)*	O(21)-N(2)-O(22)	118,5 (5)
N(2)-O(22)	1,220 (6)	O(21)-N(2)-O(23)	118,1 (5)
N(2)-O(23)	1,250 (8)	O(22)-N(2)-O(23)	123,5 (5)
N(3)-O(31)	1,276 (5)*	O(31)-N(3)-O(32)	117,9 (5)
N(3)-O(32)	1,233 (7)	O(31)-N(3)-O(23)	118,3 (5)
N(3)-O(33)	1,219 (6)	O(32)-N(3)-O(33)	123,9 (5)
N(4)-O(41)	1,255 (6)*	O(41)-N(4)-O(42)	118,0 (5)
N(4)-O(42)	1,238 (7)	O(41)-N(4)-O(43)	119,4 (5)
N(4)-O(43)	1,239 (8)	O(42)-N(4)-O(43)	122,6 (5)
N(5)-O(51)	1,208 (10)	O(51)-N(5)-O(52)	118,5 (7)
N(5)-O(52)	1,258 (10)	O(51)-N(5)-O(53)	120,3 (8)
N(5)-O(53)	1,206 (12)†	O(52)-N(5)-O(53)	121,1 (8)
N(6)-O(61)	1,237 (9)	O(61)-N(6)-O(62)	117,2 (6)
N(6)-O(62)	1,246 (7)	O(61)-N(6)-O(63)	121,1 (6)
N(6)-O(63)	1,220 (9)†	O(62)-N(6)-O(63)	121,7 (6)
N(7)-O(71)	1,245 (7)	O(71)-N(7)-O(72)	117,2 (5)
N(7)-O(72)	1,262 (6)	O(71)-N(7)-O(73)	120,7 (6)
N(7)-O(73)	1,228 (7)†	O(72)-N(7)-O(73)	122,1 (6)
N(8)-O(81)	1,258 (8)	O(81)-N(8)-O(82)	116,0 (5)
N(8)-O(82)	1,254 (8)	O(81)-N(8)-O(83)	122,2 (6)
N(8)-O(83)	1,204 (7)*	O(82)-N(8)-O(83)	121,8 (6)

* Oxygène lié à deux atomes de calcium.

† Oxygène non lié au calcium.

Les cristaux présentent une structure en couches parallèles au plan (001). A l'intérieur des couches la cohésion entre les tétramères est assurée par les

liaisons hydrogènes suivantes: $W(5) \cdots O(53) = 2,927(9)$; $W(6) \cdots O(72) = 2,844(9)$; $W(10) \cdots O(73) = 2,808(9)$; $W(11) \cdots O(52) = 2,847(9)$; $W(1) \cdots O(73) = 2,942(9)$; $W(4) \cdots O(82) = 2,827(9)$; $W(5) \cdots O(10) = 2,870(9)$; $W(10) \cdots O(62) = 2,862(9)$ Å.

Les couches sont liées par les ponts hydrogène suivants: $W(4) \cdots O(71) = 2,950(9)$; $W(6) \cdots O(42) = 2,745(9)$; $W(8) \cdots O(32) = 2,862(9)$; $W(9) \cdots O(23) = 2,918(9)$; $W(12) \cdots W(1) = 3,101(9)$; $W(2) \cdots O(13) = 3,085(9)$ Å.

Les liaisons hydrogène plus longues entre les couches que celles situées dans les couches expliquent le clivage facile (001) observé sur les cristaux.

Nous remercions M le Professeur D. Grandjean de l'Université de Rennes qui nous a accueilli dans son Laboratoire où M P. L'Haridon, à qui nous exprimons toute notre gratitude, réalisa l'enregistrement du spectre des R.X.

Références

- BASSETT, H. & TAYLOR, H. S. (1912). *J. Chem. Soc.* **101**, 576-585.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 FRAZIER, W., MULLINS, R. C. & SMITH, J. P. (1964). *J. Agric. Food Chem.* **12**, 478-479.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
 GERNEZ, D. (1878). *Ann. Ecole Norm. Supér. 2e Sér.* T VIII 46.
 LECLAIRE, A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 605-607.
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 1555-1557.
 LESCOEUR, M. H. (1890). *Ann. Chim. Phys. 6e Sér.* **21**, 511-565.
 MILLON (1842). *Ann. Chim. Phys. 3e Sér.* T VI. 90-91.