

Structure Cristalline de l'Hydrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \alpha$

PAR ANDRÉ LECLAIRE

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide E.R.A. 305, Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie U.E.R. des Sciences, Université, 14032 Caen Cédex, France

ANDRÉ MITSCHLER

Institut de Chimie, Laboratoire de Cristallochimie E.R.A. 8, Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cédex, France

ET JEAN-CLAUDE MONIER

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide E.R.A. 305, Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie U.E.R. des Sciences, Université, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 14 octobre 1975, accepté le 24 octobre 1975)

The crystals of $\alpha\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are orthorhombic with space group *Ccca* and lattice constants $a = 11.827$; $b = 16.538$; $c = 12.622$ Å; $Z = 16$ with $D_x = 2.15$ and $D_m = 2.14$ g cm⁻³. The material was crystallized at 45°C from a supersaturated aqueous solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. The structure consists of layers parallel to the *ab* plane, held together by hydrogen bonds. The two Ca have a coordination of 10. The H atom positions were calculated for the least electrostatic energy with the computer program *MANIOC* [Baur, *Acta Cryst.* (1965), **19**, 909–916]. Crystal morphology and oriented transformation of $\beta\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to $\alpha\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are explained by the structure.

Introduction

Dans leurs recherches sur le diagramme $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Bassett & Taylor (1912), Ewing, Krey, Law & Lang (1927) ainsi que Sieverts & Petzold (1933) isolèrent la forme stable du nitrate de calcium dihydraté que nous appelons α pour la distinguer de la forme instable du nitrate de calcium dihydraté que nous avons mise en évidence et dénommée β lors de la publication de sa structure cristalline (Leclaire, 1974a). Le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \beta$ se transforme rapidement en variété stable α . Nous avons suivi cette transformation au microscope polarisant et à l'aide de clichés de rayons X réalisés par une méthode de cristal tournant. D'après ces observations, il apparaît qu'un nombre important de cristaux de la forme α croissent avec une direction $\langle 110 \rangle$ parallèle à une direction $\langle 110 \rangle$ des cristaux de la forme β qui les engendrent.

L'étude* de la structure cristalline du composé $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \alpha$ a été effectuée afin de proposer une explication structurale à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et pour comparer cette forme α à d'autres hydrates ou solvates du nitrate de calcium dont les structures sont terminées tels $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{21}{7}\text{H}_2\text{O}$ en cours de publication, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Monier, 1970), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (Leclaire, 1974b), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire, 1976).

Obtention et identification des cristaux

On laisse se concentrer dans un thermostat à 45°C la solution obtenue par fusion du composé commercial (Merck) pur $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; celle-ci devient visqueuse et des cristaux de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \alpha$ apparaissent et croissent au fond du récipient.

La composition chimique des cristaux a été vérifiée en dosant l'eau par perte de poids et le calcium par volumétrie à l'aide de l'EDTA.

Des mesures goniométriques nous ont permis d'identifier: la bipyramide $\{111\}$ qui est toujours présente (Frazier, Mullins & Smith, 1964), le prisme $\{110\}$ et les pinacoïdes $\{100\}$, $\{010\}$ et $\{001\}$ qui apparaissent avec des fréquences variables.

Le spectre de diffraction des rayons X présente les extinctions systématiques suivantes: $h+k=2n+1$ dans hkl , $k=2n+1$ et $l=2n+1$ dans $0kl$, $h=2n+1$ et $l=2n+1$ dans $h0l$, $h=2n+1$ et $k=2n+1$ dans $hk0$, $h=2n+1$ dans $h00$, $k=2n+1$ dans $0k0$, $l=2n+1$ dans $00l$. Elles sont uniquement compatibles avec le groupe spatial *Ccca*.

Les paramètres cristallins mesurés sur un diffractomètre automatique sont: $a = 11,827 \pm 0,009$, $b = 16,538 \pm 0,014$, $c = 12,622 \pm 0,012$ Å; $Z = 16$; $d_o = 2,14$, $d_c = 2,15$ g cm⁻³.

Résolution de la structure

Dans un premier temps nous avons enregistré en équidistance les strates $0kl$ à $10kl$ par la technique

* Ce travail constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences de A. Leclaire enregistrée au CNRS sous le n° 11 727.

des films multiples à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur, et avec le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) (Leclaire, 1973). Les 522 réflexions non nulles ont été mesurées avec un microdensitomètre optique Nonius. Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. Le cristal ayant été taillé en cylindre parallèlement à l'axe a , nous avons appliqué les corrections d'absorption relatives au cylindre (Bradley, 1935).

Les coordonnées de tous les atomes ont été obtenues par l'étude des pseudo extinctions et par la déconvolution de la fonction de Patterson (1935).

Pour affiner la structure nous avons utilisé un enregistrement du spectre de diffraction réalisé sur un diffractomètre automatique quatre cercles Picker avec le rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). L'échantillon cristallin a été taillé en sphère de diamètre moyen 0,4 mm pour minimiser les effets de l'absorption. 1319 réflexions répondant au critère $\sigma_{(I)}/I \leq 0,33$ furent utilisées dans l'affinement de la structure après que les corrections habituelles leur aient été appliquées.

Après affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes par une méthode de moindres carrés, nous obtenons les facteurs R suivants: $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o| = 0,084$; $R_w = (\sum w^2|F_o| - |F_c|)^2 / (\sum w^2 F_o^2)^{1/2} = 0,107$.

Atomes d'hydrogène

Les atomes plus proches voisins de chaque oxygène des molécules d'eau, à condition d'exclure ceux qui appartiennent au même polyèdre de coordination du calcium que l'oxygène envisagé (Baur, 1972) forment un entourage tétraédrique ($\langle \alpha \rangle = 109,5^\circ$). Ceci nous conduit à placer dans le cas de chaque molécule d'eau, $W(1)$, $W(2)$, un atome d'hydrogène à moins de 2 Å d'un atome d'hydrogène de la molécule équivalente par un axe $2_{[001]}$ ou d'un atome d'hydrogène de la molécule indépendante; or la distance minimale $\text{H} \cdots \text{H}$ est selon Baur (1972) de 2 Å. Pour aboutir à une situation plausible dans le cadre du groupe $Ccca$ il faut envisager que celui-ci traduit pour les atomes d'hydrogène une structure moyenne issue de la superposition de deux types de positions pour l'un des ato-

mes d'hydrogène de $W(1)$ et de $W(2)$, ce qui peut être exprimé en attribuant un degré d'occupation 0,5 aux quatre sites prévus. On peut également considérer une structure non centrosymétrique de groupe $C2ca$ ou $Cc2a$ dérivés de $Ccca$ par suppression des axes binaires parallèles à b et c ou à a et c , elle permet d'obtenir un réseau de liaisons hydrogène cohérent.

Pour préciser les positions des atomes d'hydrogène, nous avons utilisé des informations obtenues à partir de nombreuses structures d'hydrates effectuées à l'aide des neutrons (Ferraris & Franchini-Angela, 1972) et le programme *MANIOC* de Baur (1965) qui permet de calculer l'énergie électrostatique du cristal et d'en rechercher un minimum par déplacement des hydrogènes. Les calculs furent conduits en choisissant: (i) le groupe $C2ca$, (ii) des charges sur les atomes des molécules d'eau qui sont celles préconisées par Baur (1965), (iii) des charges sur les atomes des ions nitrates qui sont aménagées en fonction des distances N-O à partir des valeurs données par Jenkins & Waddington (1972), (iv) la charge de l'ion calcium égale à $+2e$. Nous avons ainsi obtenu les coordonnées des atomes d'hydrogène figurant dans le Tableau 1 et constaté qu'elles ne manifestent aucun désaccord avec les observations faites par Ferraris & Franchini-Angela (1972).

Tableau 1. Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^5$) dans la maille $C2ca$ déterminées par le programme *MANIOC*

	x	y	z
H(11)	35937	22708	46641
H(12)	46675	22846	39110
H(21)	39037	1243	45937
H(22)	37458	9228	38943
H(11)*	62616	22530	2908
H(12)*	61546	14700	10102
H(21)*	61819	2242	3541
H(22)*	71489	2166	12253

Ensuite nous avons effectué un affinement des paramètres des atomes lourds dans le groupe spatial $Ccca$ en introduisant les atomes d'hydrogène avec un facteur d'agitation thermique isotrope de 3,5 et un coefficient d'occupation des huit sites du Tableau 1 égal à 0,5. Les écarts types sur les coordonnées et les facteurs

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$)

$W(1)$ et $W(2)$ caractérisent les atomes d'oxygène des molécules d'eau.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ca(1)	50000 (0)	51059 (11)	25000 (0)	272 (11)	121 (6)	288 (14)	0 (0)	22 (15)	0 (0)
Ca(2)	27196 (15)	25000 (0)	25000 (0)	297 (12)	116 (5)	320 (15)	0 (0)	0 (0)	29 (11)
O(11)	13048 (51)	13275 (35)	27624 (40)	644 (45)	138 (16)	360 (35)	-66 (24)	114 (37)	-15 (23)
O(12)	2139 (43)	12408 (30)	41257 (49)	424 (47)	130 (16)	600 (46)	1 (23)	145 (33)	53 (24)
O(13)	13076 (48)	22657 (32)	39081 (52)	586 (46)	151 (18)	498 (47)	-47 (27)	111 (38)	-98 (26)
N(1)	9250 (50)	15981 (36)	36143 (54)	259 (38)	140 (19)	357 (43)	-7 (24)	-26 (34)	47 (25)
O(21)	38141 (55)	12587 (38)	20372 (41)	699 (47)	150 (17)	349 (33)	29 (26)	-105 (40)	-58 (28)
O(22)	27399 (49)	12827 (33)	6603 (51)	528 (46)	153 (19)	674 (50)	45 (27)	-177 (39)	109 (27)
O(23)	37308 (56)	2063 (33)	10241 (51)	752 (59)	112 (17)	470 (48)	103 (29)	-132 (42)	-63 (26)
N(2)	34114 (53)	9220 (40)	12161 (54)	310 (41)	213 (24)	289 (41)	-22 (28)	-15 (35)	40 (28)
$W(1)$	38771 (48)	20739 (31)	39638 (44)	520 (42)	163 (18)	313 (36)	68 (24)	-20 (33)	-8 (23)
$W(2)$	36771 (52)	3206 (32)	38750 (50)	606 (54)	144 (19)	412 (43)	54 (26)	136 (39)	52 (24)

d'agitation thermique anisotropes de ceux-ci (Tableau 2) ont diminué et les facteurs R ont pris les valeurs: $R=0,080$ et $R_w=0,082$. Le test de Hamilton (1965) effectué sur R_w montre que sa variation par l'introduction des hydrogènes est significative. Par contre, les coordonnées des hydrogènes ne se stabilisent pas dans les cycles ultérieurs lorsqu'on essaie de les affiner.*

Discussion

Les deux atomes de calcium indépendants sont tous les deux entourés de 10 atomes d'oxygène, Fig. 1. Les polyèdres de coordination ainsi formés sont différents; l'un est un cube déformé avec deux faces opposées surmontées d'une pyramide, l'autre est un antiprisme d'Archimède déformé avec une face quadrangulaire qui est en plus face latérale d'un prisme à base triangulaire. Le Tableau 3 montre que les distances du calcium aux oxygènes des molécules d'eau, $\text{Ca}-W$, sont plus courtes que les distances $\text{Ca}-\text{O}$ du calcium aux oxygènes des ions NO_3^- . Une observation identique est faite dans le cas des hydrates du nitrate de calcium à $\frac{2}{7}\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$ et $4\text{H}_2\text{O}$ quelque soit d'ailleurs l'indice de coordination du calcium. D'autre part le Tableau 4 fait apparaître pour chaque ion NO_3^- une distance $\text{N}-\text{O}$ plus courte, celle-ci correspond à l'oxygène de l'ion qui présente le plus faible indice de coordination.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31483: 9 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 3. Distances calcium-oxygène dans les polyèdres de coordination du calcium

W caractérise les atomes d'oxygène des molécules d'eau.

$\text{Ca}(1)-\text{O}(11)$	2,564 (6) Å $\times 2$
$\text{Ca}(1)-\text{O}(12)$	2,792 (6)
$\text{Ca}(1)-\text{O}(21)$	2,721 (6)
$\text{Ca}(1)-\text{O}(23)$	2,448 (6)
$\text{Ca}(1)-W(2)$	2,441 (6)
$\text{Ca}(2)-\text{O}(11)$	2,583 (6)
$\text{Ca}(2)-\text{O}(13)$	2,469 (6)
$\text{Ca}(2)-\text{O}(21)$	2,496 (6)
$\text{Ca}(2)-\text{O}(22)$	3,073 (6)
$\text{Ca}(2)-W(1)$	2,405 (6)

Des liaisons hydrogène apparaissent entre les atomes présentant les distances suivantes: $W(1)\cdots W(1)=3,007$ (7), $W(1)\cdots W(2)=2,911$ (7), $W(1)\cdots \text{O}(13)'=2,908$ (7), $W(2)\cdots W(2)=2,979$ (8), $W(2)\cdots \text{O}(23)'=2,850$ (7) Å elles s'obtiennent avec les positions des atomes d'hydrogène mentionnées dans le Tableau 2. (Dans le groupe $Ccca$ les hydrogènes occupent statistiquement 50% des huit sites.)

La structure du cristal peut être décrite en la décomposant en tranches énergétiques et chaînes périodiques de liaisons (p.b.c.) telles qu'elles ont été définies par Hartman & Perdok (1955a, b) et par Hartman (1963) dans le cadre d'une théorie de croissance cristalline. Cette structure présente des tranches, sans moment dipolaire dans la direction qui leur est perpendiculaire, et caractérisées respectivement par les épaisseurs d_{111} , d_{220} , d_{220} , d_{020} , d_{002} . Ces tranches sont des couches car elles contiennent au moins deux p.b.c. de directions différentes parmi ceux que nous avons dénombrés: $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $[001]$, $[100]$. Réservant à une publication ultérieure les détails de cette étude nous mentionnons simplement ici les conclusions auxquelles elle nous a conduit, à savoir: (i) le p.b.c. $\langle 110 \rangle$ est le seul dans lequel tous les maillons sont liés par des liaisons autres que hydrogène, (ii) les couches d_{002}

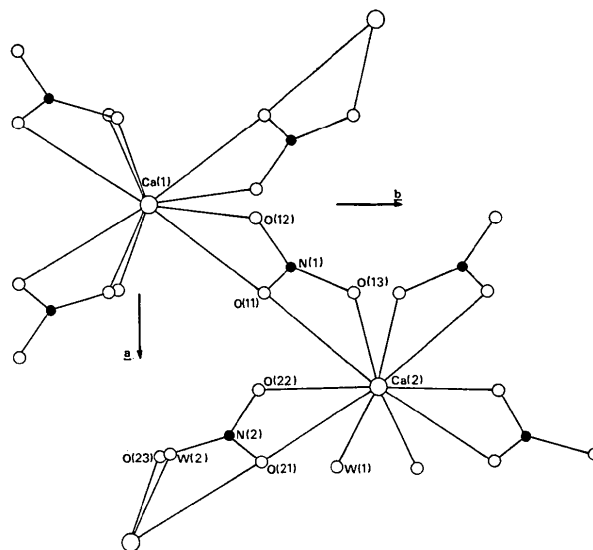


Fig. 1. Projection sur le plan ab . W caractérise les atomes d'oxygène des molécules d'eau.

Tableau 4. Caractéristiques des ions nitrates

$\text{N}(1)-\text{O}(11)$	1,248 (8) Å	$\text{O}(21)-\text{O}(22)$	2,153 (8) Å	} $\Sigma = 360^\circ$								
$\text{N}(1)-\text{O}(12)$	1,214 (8)	$\text{O}(21)-\text{O}(23)$	2,162 (8)		} $\Sigma = 360^\circ$							
$\text{N}(1)-\text{O}(13)$	1,250 (8)	$\text{O}(22)-\text{O}(23)$	2,180 (8)			} $\Sigma = 360^\circ$						
$\text{N}(2)-\text{O}(21)$	1,269 (9)	$\text{O}(11)-\text{N}(1)-\text{O}(12)$	122,2 (6)°				} $\Sigma = 360^\circ$					
$\text{N}(2)-\text{O}(22)$	1,216 (9)	$\text{O}(11)-\text{N}(1)-\text{O}(13)$	116,2 (6)					} $\Sigma = 360^\circ$				
$\text{N}(2)-\text{O}(23)$	1,266 (9)	$\text{O}(12)-\text{N}(1)-\text{O}(13)$	121,6 (6)						} $\Sigma = 360^\circ$			
$\text{O}(11)-\text{O}(12)$	2,156 (8)	$\text{O}(21)-\text{N}(2)-\text{O}(22)$	120,1 (7)							} $\Sigma = 360^\circ$		
$\text{O}(11)-\text{O}(13)$	2,121 (8)	$\text{O}(21)-\text{N}(2)-\text{O}(23)$	117,0 (6)								} $\Sigma = 360^\circ$	
$\text{O}(12)-\text{O}(13)$	2,150 (7)	$\text{O}(22)-\text{N}(2)-\text{O}(23)$	122,9 (7)									} $\Sigma = 360^\circ$

sont les seules entre lesquelles n'existent que des liaisons hydrogènes, c'est aussi selon le plan (001) que se produit un clivage très facile, (iii) toutes les formes que nous avons observées sur ces cristaux, à savoir la bipyramide {111}, le prisme {110} et les pinacoïdes {100}, {010}, {001}, sont composées de faces F , (iv) le paramètre de la rangée [110] de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \alpha$ est très voisin du double paramètre de la rangée [110] de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \beta$: $[110]_\alpha = 5,08$; $2[110]_\beta = 5,20 \text{ \AA}$; en plus les épaisseurs des couches (d_{220}) $_\alpha = 4,81$ et (d_{110}) $_\beta = 5,16 \text{ \AA}$ ont des valeurs proches; enfin la comparaison des p.b.c. $\langle 110 \rangle$ figurant dans deux couches respectives d_{220} et d_{110} des espèces α et β révèle entre chacun d'eux une similitude remarquable des positions relatives de tous les groupements NO_3^- , des atomes de calcium et des trois quarts des oxygènes des molécules d'eau. Cette analogie structurale peut être à l'origine de la croissance orientée de cristaux de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \alpha$ par rapport à la matrice des cristaux de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \beta$ au dépend desquels ils se développent.

Les auteurs remercient M le Professeur R. Weiss, Directeur du Laboratoire de Cristallographie, Université Louis Pasteur de Strasbourg qui leur a permis de réaliser l'enregistrement du spectre de rayons X sur le diffractomètre de ce Laboratoire.

Références

- BASSETT, H. & TAYLOR, H. S. (1912). *J. Chem. Soc.* pp. 576–585.
 BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
 BAUR, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1456–1465.
 BRADLEY, A. J. (1935). *Proc. Phys. Soc.* **47**, 879.
 EWING, W. W., KREY, N. L., LAW, H. & LANG, E. (1927). *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1958–1962.
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
 FRAZIER, W., MULLINS, R. C. & SMITH, J. P. (1964). *J. Agric. Food Chem.* **12**, 478–479.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 HARTMAN, P. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 65–78.
 HARTMAN, P. & PERDOK, W. G. (1955a). *Acta Cryst.* **8**, 49–52.
 HARTMAN, P. & PERDOK, W. G. (1955b). *Acta Cryst.* **8**, 521–529.
 JENKINS, H. D. B. & WADDINGTON, T. C. (1972). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2465–2473.
 LECLAIRE, A. (1973). Rapports au CNRS.
 LECLAIRE, A. (1974a). *Acta Cryst.* **B30**, 605–607.
 LECLAIRE, A. (1974b). *Acta Cryst.* **B30**, 2259–2260.
 LECLAIRE, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 235–238.
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 1555–1557.
 PATTERSON, A. L. (1935). *Z. Kristallogr.* **A90**, 517–542.
 SIEVERTS, A. & PETZOLD, W. Z. (1933). *Z. anorg. allgem. Chem.* **212**, 233–241.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1499

High-Pressure Phases with Ordered Defect PbFCl Type Structures in the Systems V–P and Nb–P

BY W. JEITSCHKO,* P. C. DONOHUE AND V. JOHNSON

Central Research and Development Department,† E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 19898, U.S.A.

(Received 20 October 1975; accepted 6 November 1975)

The new compounds $\text{VP}_{1.75}$ and $\text{NbP}_{1.7}$ were prepared from the elemental components at pressures of 35–55 kbar. They are metallic conductors and crystallize with PbFCl type subcells. The structure of $\text{VP}_{1.75}$ was determined from single-crystal counter data and refined to an R of 0.044 for 788 independent structure factors. The space group is $P4m2$ with $a = 6.3237(4)$, $c = 7.2671(7) \text{ \AA}$, $Z = 8$. The superstructure arises from the ordered arrangement of vacancies on the F site of the PbFCl type subcell. Some P positions were found with partial occupancies and a model for further short-range order is proposed on the basis of an analysis of the P–P bonding.

Introduction

The P-rich section of the systems V–P and Nb–P has been repeatedly investigated under pressures no higher than can be sustained in unsupported hot quartz tubes

(Chêne, 1941; Zumbusch, Biltz, Reinecke & Wiechmann, 1942; Schäfer & Fuhr, 1965). These reports agree on the existence of the phases VP, NbP, VP_2 , and NbP_2 . No indications for compounds with compositions between the mono- and the diphosphide were found. We have investigated these systems at high pressure and, in addition to the ambient pressure compounds, we found phases with intermediate composition which are described here.

* Present address: University of Giessen, 63 Giessen, West Germany.

† Contribution No. 2311.