

- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- ICHIKAWA, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2074–2080.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3859–3871.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- LUNDGREN, J. O. (1974). *Acta Univ. Ups.* n° 271.
- MACDONALD, A. L., SPEAKMAN, J. C. & HADŽI, D. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, pp. 825–832.
- OLOVSSON, I. & JÖNSSON, P. G. (1976). *The Hydrogen Bond*. Tome II, ch. 8. Edité par P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY. Amsterdam: North-Holland.
- SPEAKMAN, J. C. (1973). *Molecular Structure by Diffraction Methods*. Tome I, partie II, *Neutron Diffraction*. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2757–2759

La Forme γ du Dichlorure de Calcium Tétrahydraté

PAR A. LECLAIRE, M. M. BOREL ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide associé au CNRS n° 251, Laboratoires de Cristallographie-Minéralogie et de Chimie Minérale B, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 24 janvier 1980, accepté le 20 juin 1980)

Abstract. γ -CaCl₂·4H₂O, $P2_1/c$, $a = 6.1387(9)$, $b = 7.6669(12)$, $c = 8.9014(37)$ Å, $\beta = 111.00(3)^\circ$, $V = 391$ Å³, $Z = 2$, $d_x = 1.55$ Mg m⁻³. The Ca atoms are surrounded by two Cl atoms and four water molecules. The cohesion between the CaCl₂·4H₂O octahedra is achieved by hydrogen bonds. The final R value is 0.046.

Introduction. Bassett, Barton, Foster & Pateman (1933) ont observé que le dichlorure de calcium tétrahydraté se présentait sous trois formes cristallines différentes. Plus tard, Bassett, Gordon & Henshall (1937) donnèrent une description plus complète des trois formes qu'ils nommèrent respectivement α , β et γ .

Après avoir déterminé la structure de la forme β (Leclaire & Borel, 1978) et complété celle de la forme stable α (Leclaire & Borel, 1979), nous avons entrepris l'étude de la forme instable γ du dichlorure de calcium tétrahydraté.

Les cristaux ont été obtenus en laissant refroidir lentement jusqu'à 298 K, une solution obtenue par dissolution à chaud de 52 g de CaCl₂ dans 48 g d'eau (Bassett *et al.*, 1933).

La formule pondérale a été vérifiée en dosant le calcium par l'EDTA et le chlore par le nitrate d'argent. La forme des cristaux obtenus correspond à celle décrite par Shepelev, Lyashenko & Druzhinin (1950) pour la forme γ du dichlorure de calcium tétrahydraté.

Les échantillons utilisés pour les différentes études aux rayons X étaient des éclats de cristaux ayant chacun la forme d'une plaquette (100); ils étaient enrobés d'huile de paraffine et scellés dans des tubes

capillaires en verre de Lindemann afin d'éviter la transformation en variété α stable ou la décomposition par l'humidité ambiante.

Les clichés de Laue et les extinctions systématiques du spectre de diffraction des rayons X conduisent au groupe spatial $P2_1/c$.

Les paramètres de maille ont été calculés à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions soigneusement déterminées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius.

L'enregistrement du spectre de diffraction a été réalisé avec un cristal de dimensions 0,08 × 0,50 × 1,20 mm, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 41^\circ$ avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $(1,05 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(3,10 + 0,90 \text{ tg } \theta)$ mm.

Les réflexions avec $\sigma(I)/I > 0,018$ ont été remesurées avec une vitesse de balayage plus faible, ajustée de façon à avoir $\sigma(I)/I \leq 0,018$ 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 de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 8000 s a permis de constater que le cristal utilisé ne s'était pas altéré sous le rayonnement X.

1481 réflexions répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 0,15$ et corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation furent utilisées pour résoudre et affiner la structure.

L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de localiser tous les atomes sauf ceux d'hydrogène.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^5$; $\times 10^3$ pour H)

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Ca	0	0	0	2,54 (1)
Cl	29901 (10)	27899 (10)	7381 (6)	3,28 (1)
O(1)	31106 (41)	-19653 (46)	7661 (27)	4,53 (6)
O(2)	429 (51)	-152 (40)	26223 (23)	4,48 (6)
H(11)	413 (13)	-218 (10)	170 (9)	3,2 (1,1)
H(12)	407 (14)	-220 (11)	14 (10)	3,6 (1,3)
H(21)	96 (13)	57 (10)	334 (9)	3,1 (1,1)
H(22)	-103 (16)	-37 (12)	302 (11)	4,3 (1,5)

Tableau 2. Environnement du calcium

Ca-Cl	2,741 (1) $\text{\AA} \times 2$	Cl-Ca-O(1)	88,49 (7) $^\circ$
Ca-O(1)	2,334 (3) $\times 2$	Cl-Ca-O(1 ¹)	91,51 (7)
Ca-O(2)	2,325 (2) $\times 2$	Cl-Ca-O(2)	90,14 (6)
		Cl-Ca-O(2 ¹)	89,86 (6)
O(1)-Ca-O(2)	89,41 (10) $^\circ$		
O(1)-Ca-O(2 ¹)	90,59 (10)		

Code de symétrie: (i) $-x, -y, -z$.

L'affinement, par moindres carrés avec une matrice complète, des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes nous a conduit à $R = 0,105$ et $R_w = 0,154$.

Nous avons fait ensuite les corrections d'absorption ($\mu_{\text{MoK}\alpha} = 1,38 \text{ mm}^{-1}$) à l'aide du programme *AGNOSTC* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965) mais elles n'ont pas amélioré les résultats ($R = 0,107$ et $R_w = 0,152$). L'examen des F_o et F_c nous a montré que de très nombreuses réflexions devaient être fortement affectées par le phénomène d'extinction secondaire. Nous avons alors utilisé les résultats fournis par le programme *AGNOSTC* pour effectuer les corrections d'extinction secondaire (Coppens & Hamilton, 1970).

L'affinement des paramètres atomiques et du facteur d'extinction secondaire g a amené les indices résiduels aux valeurs $R = 0,053$ et $R_w = 0,080$.

Nous avons recherché la localisation probable des atomes d'hydrogène en effectuant des calculs d'énergie électrostatique à l'aide du programme *MANIOC* de Baur (1965). Ces calculs ont été conduits en prenant $\text{O-H} = 0,83 \text{ \AA}$ qui correspond à la valeur moyenne des distances O-H déterminées aux rayons X dans $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$ (Leclaire & Borel, 1979) et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$ (Leclaire & Monier, 1977), et $\text{H-O-H} = 109,40^\circ$. L'affinement de l'ensemble des paramètres de tous les atomes, hydrogène compris, et du facteur g , avec une pondération en fonction de $\sin \theta/\lambda$ déterminée à l'aide du programme *NANOVA* de W. C. Hamilton (non publié) conduit à $R = 0,046$, $R_w = 0,055$, $S = 1,37$ et $g = 3,9 (2) \times 10^4$. La pondération est déduite de $\sin \theta/\lambda \leq 0,30 \text{ \AA}^{-1}$: $\sigma = 2,215$; $0,30 < \sin \theta/\lambda \leq 0,55 \text{ \AA}^{-1}$: $\sigma = 2,06 - 3,20(\sin \theta/\lambda)$; $\sin \theta/\lambda > 0,55 \text{ \AA}^{-1}$: $\sigma = 0,29$; avec $w = 1/\sigma^2$. Les coordonnées atomiques obtenues en fin d'affinement sont consignées dans le Tableau 1.*

Discussion. L'atome de calcium est au centre d'un octaèdre formé par deux ions chlore et quatre molé-

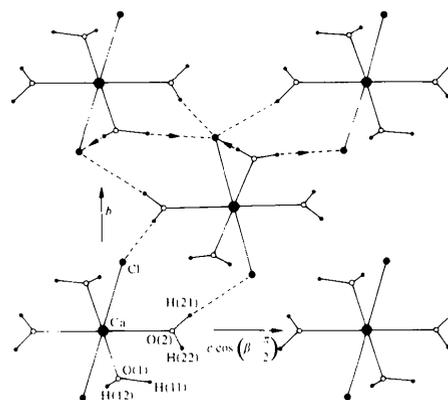


Fig. 1. Projection de la structure selon a . Les atomes affectés d'un symbole ont pour coordonnées celles du Tableau 1. Les liaisons hydrogène sont représentées par des tirets et les tirets fléchés impliquent des atomes se projetant sur ceux de la figure.

Tableau 3. Géométrie des molécules d'eau et liaisons hydrogène

A	H	B	A-H (\AA)	H-A-H ($^\circ$)	A...B (\AA)	H...B (\AA)	A-H...B ($^\circ$)
O(1)	H(11)	Cl ⁱ	0,86 (7)	98 (7)	3,179 (3)	2,33 (7)	169 (7)
O(1)	H(12)	Cl ⁱⁱ	0,97 (10)		3,197 (3)	2,25 (10)	166 (7)
O(2)	H(21)	Cl ⁱⁱⁱ	0,82 (7)	105 (8)	3,206 (3)	2,40 (7)	167 (7)
O(2)	H(22)	Cl ^{iv}	0,90 (11)		3,221 (3)	2,37 (11)	159 (8)

Code de symétrie

- (i) $1 - x, y, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ (iii) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
(ii) $1 - x, -y, -z$ (iv) $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$

cules d'eau (Tableau 2). Les ions chlore sont de part et d'autre du plan formé par les quatre molécules d'eau (Fig. 1).

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les ions chlore (Tableau 3). Chaque ion chlore reçoit quatre liaisons hydrogène.

Les formes α , β et γ de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont en commun le fait que toutes les molécules d'eau et tous les ions chlore sont coordonnés à des ions calcium. Cette propriété structurale des molécules d'eau a été observée dans les hydrates du nitrate de calcium (Leclaire, 1976)

* 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 35490: 10 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.

et dans les dichlorure de calcium à 6 et $2\text{H}_2\text{O}$ (Leclaire & Borel, 1977*a,b*). Dans le cas de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par contre, les ions chlore sont intercalés entre les polyèdres de coordination des ions calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_9$.

Les trois formes α , β et γ de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se distinguent au niveau de la coordination des ions calcium, et des agencements des polyèdres de coordination. La forme α est composée d'unités dimères centrosymétriques $[\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_2$ reliées par des liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$. Les deux ions calcium présentent une coordination sept avec deux ions chlore communs. La forme β est constituée par des chaînes parallèles à l'axe b , avec une période de composition $[\text{Ca}_3\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, entre lesquelles interviennent des liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$. Deux des trois ions calcium de la période ont une coordination de huit ($7\text{H}_2\text{O}$ et 1Cl), le troisième est coordonné à six ions chlore. La forme γ est composée d'entités $[\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ reliées par des liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$.

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.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- LECLAIRE, A. (1976). Thèse Caen n° CNRS A011727.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977*a*). *Acta Cryst.* **B33**, 1608–1610.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1977*b*). *Acta Cryst.* **B33**, 2938–2940.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 900–902.
- LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 585–588.
- LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1861–1866.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1035–1038.
- SHEPELEV, A. T., LYASHENKO, M. N. & DRUZHININ, I. G. (1950). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **75**, 379–381.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2759–2761

Structure du Phosphore de Cobalt et de Manganèse

PAR DANIEL FRUCHART ET MADELEINE BACMANN

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

ET PAUL CHAUDOUET

ER 155 du CNRS, Section Génie Physique, INP Grenoble, BP 46, 38042 Saint Martin d'Hères, France

(Reçu le 20 décembre 1979, accepté le 29 juillet 1980)

Abstract. CoMnP , orthorhombic, $Pnma$; at 293 K $a = 5.947$ (1), $b = 3.504$ (2), $c = 6.726$ (2) Å, $Z = 4$, $D_x = 6.86$ Mg m⁻³. Final R value is 0.033 for 497 reflections (Ag $K\alpha$ radiation). The structure is of the ordered Co_2P type ($C23$) with tetrahedral and square-pyramidal phosphorus coordination respectively for Co and Mn atoms. No deviation from the centrosymmetric group could be detected.

Introduction. Lors des travaux antérieurs réalisés sur poudre les caractéristiques structurales du composé CoMnP ont été déterminées (Roger, 1970; Fruchart, Martin-Farrugia, Rouault & Sénateur, 1980). CoMnP est orthorhombique de structure type Co_2P alors que Mn_2P est hexagonal de type Fe_2As (Roger, 1970;

Nylund, Roger, Sénateur & Fruchart, 1972). Les paramètres de maille de CoMnP varient peu avec la température.

La diffraction neutronique, qui différencie bien le manganèse et le cobalt, a permis de montrer que l'ordre métallique est complet. Les atomes de cobalt et de manganèse occupent respectivement les sites tétraédriques et pyramidaux (cinq voisins) formés par le motif des atomes de phosphore, les trois éléments Mn, Co et P étant en position 4(c) du groupe $Pnma$.

Au-dessous de $T_c = 583$ K le composé s'ordonne magnétiquement, sa structure essentiellement ferromagnétique sur le manganèse n'est pas en fait colinéaire et ne peut se décrire dans le groupe centrosymétrique $Pnma$ (Fruchart *et al.*, 1980). L'analogie avec