

La struttura cristallina della calclacite

RIASSUNTO. — Le costanti reticolari della calclacite, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, sono $a = 6.82$, $b = 13.72$, $c = 11.51 \text{ \AA}$, $\beta = 116^\circ 42'$; il gruppo spaziale è $P 2_1/c$ e $Z = 4$; il fattore di discordanza finale è 0.072. Nella struttura sono presenti poliedri $\text{Ca}-\text{O}_8$ assai irregolari collegati attraverso spigoli a formare catene pressoché parallele a $[100]$; tali catene sono collegate tra loro dagli atomi di cloro mediante una fitta rete di legami a idrogeno.

ABSTRACT. — Calclacite, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, is monoclinic, $P 2_1/c$, with $a = 6.82$, $b = 13.72$, $c = 11.51 \text{ \AA}$, $\beta = 116^\circ 42'$ and $Z = 4$; the final R value is 0.072. In the crystal structure $\text{Ca}-\text{O}_8$ very irregular polyhedra are present; they are linked through edges and give rise to chains nearly parallel to $[100]$; the $\text{Ca}-\text{O}_8$ chains are connected by chlorine atoms with several hydrogen bond.

INTRODUZIONE.

La calclacite, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, è uno dei pochissimi composti metallorganici naturali finora ritrovati. Questo fatto, unito all'esiguo numero di lavori cristallografici concernenti tali composti, ci ha indotto ad affrontarne lo studio strutturale.

RICERCHE SPERIMENTALI.

Lo studio strutturale della calclacite è stato condotto usando un cristallo sintetico per la cui preparazione si rimanda alla nota di Van Tassel [1]. Numerose cristalliz-

zazioni hanno permesso di separare una serie di composti chimicamente analoghi ma appartenenti a fasi cristalline diverse; solamente da una di esse si è riusciti ad isolare dalla massa dei cristalli alcuni individui chimicamente e cristallograficamente identici alla calcite. È nostro intendimento intraprendere anche lo studio strutturale delle altre fasi isolate, ottenibili tutte per lenta evaporazione della soluzione equimolecolare $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Vengono riportati qui di seguito alcuni dati, ottenuti da Van Tassel e da noi confermati, necessari per la discussione che segue:

$$a = 6.82 \text{ \AA} \quad b = 13.72 \text{ \AA} \quad c = 11.51 \text{ \AA} \quad \beta = 116^\circ 42'$$

gruppo spaziale $P2_1/c$; $Z = 4$; densità sperimentale: 1.52 gr/cm^3 , densità roentgenografica: 1.55 gr/cm^3 . I lati a e c della cella elementare risultano invertiti rispetto a quelli riportati da Van Tassel al fine di adeguarsi all'orientamento convenzionale delle Tabelle Internazionali.

Il cristallo scelto per lo studio strutturale consiste in un piccolo frammento di forma quasi cilindrica, allungato secondo a ed avente diametro di circa 0.035 cm .

I riflessi tridimensionali sono stati ottenuti mediante fotogrammi di Weissenberg equi-inclinati ed integrati, con indice di livello h variabile da 0 a 6, utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$. In totale sono state registrate 1864 riflessioni indipendenti pari all'85 % della sfera limite del rame; di queste 1231 sono state valutate fotometricamente con un microdensitometro; le rimanenti 633 erano troppo deboli per essere misurate. Ai valori delle intensità sono state applicate le consuete correzioni per lo sdoppiamento $\alpha_1 - \alpha_2$, per i fattori di Lorentz-polarizzazione, ed infine per l'assorbimento ($\mu = 80.41 \text{ cm}^{-1}$).

L'analisi strutturale è stata iniziata calcolando una sintesi di Patterson tridimensionale dalla quale è stato possibile ricavare le coordinate approssimate del calcio e di qualche ossigeno ad esso collegato. Con le coordinate di questi atomi

sono state eseguite alcune sintesi di Fourier tridimensionali, l'esame delle quali ci ha permesso di individuare le posizioni degli altri ossigeni nella cella, quelle dell'atomo di cloro e dei due atomi di carbonio.

Un primo calcolo di fattori di struttura condotto con le coordinate di tutti gli atomi presenti nella cella, ad eccezione degli idrogeni, portava ad un indice di discordanza $R = 0.289$. A questo punto è stato iniziato il raffinamento della struttura applicando il metodo dei minimi quadrati a matrice completa, con fattori termici isotropi; dopo tre cicli l'indice di discordanza scendeva al valore di 0.091 per i soli riflessi osservati. Si è continuato il raffinamento applicando fattori termici anisotropi a tutti gli atomi ottenendo così, dopo due cicli, un valore dell'indice $R = 0.072$ per i soli riflessi osservati ed $R = 0.11$ per tutti i riflessi.

L'elenco dei riflessi con il confronto $F_o - F_c$ viene riportato nella Tabella I. Le coordinate finali degli atomi sono riportate nella Tabella II; i parametri termici anisotropi e l'analisi degli stessi sono riportati nelle Tabelle III e IV.

DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA.

Nella struttura della calclacite (fig. 1) sono presenti poliedri $\text{Ca}-\text{O}_8$ assai irregolari; tali poliedri potrebbero essere assimilati a degli antiprismi, distorti per la presenza di due ossigeni adiacenti $\text{O}(1)$, $\text{O}(2'')$ appartenenti al radicale acetico, assai più vicini tra loro (2.191 \AA) di quanto non lo siano gli altri (distanza minima 2.771 \AA).

I poliedri $\text{Ca}-\text{O}_8$ si collegano fra loro attraverso i due spigoli $[\text{O}(1)-\text{O}(1')]$ e $[\text{O}(2)-\text{O}(2')]$ a formare catene pressoché parallele a $[100]$. Tali catene, distanziate di mezzo periodo lungo b e lungo c , non sono direttamente collegate tra loro; il collegamento è assicurato dagli atomi di cloro che si legano con legami a idrogeno a sei molecole d'acqua appartenenti tutte, tranne una $[\text{O}(7)]$ ai poliedri $\text{Ca}-\text{O}_8$.

TABELLA I.

Fattori di struttura ($\times 10$).

Per i riflessi marcati con un asterisco, troppo deboli per essere misurati,
 F_0 deriva da $1/2$ o $1/4$ dell'intensità minima misurata.

k l	10F0	10FC	k l	10F0	10FC	k l	10F0	10FC	k l	10F0	10FC	k l	10F0	10FC	k l	10F0	10FC
0 k l			8 11*			1 -8			5 -10*			10 5			2 k l		
0 2			9 1*			1 9*			5 -11*			10 -5			0 0		
0 4			9 2			1 -9			5 -12*			10 6			0 2		
0 6			9 3			1 10*			5 -13*			10 -6*			0 4		
0 8			9 4			1 -10			6 0			10 7*			0 -4		
0 10			9 5			1 11			6 0			10 -7			0 6		
0 12*			9 6			1 -11*			6 1			10 8*			0 -6		
1 2			9 7			1 12*			6 -1			10 -8			0 8		
1 3			9 8			1 -12			6 2			10 9			0 -8		
1 4			9 9*			2 0*			6 -2			10 -9			0 10		
1 5			9 10			2 1			6 3			10 -10*			0 -10		
1 6			9 11*			2 -2			6 -3*			10 -11			0 -12*		
1 7			10 0			2 2			6 4			11 0			1 0		
1 8			10 1			2 -2			6 -4			11 1*			1 1*		
1 9			10 2			2 3			6 5			11 -1			1 2		
1 10			10 3			2 -3			6 -5			11 2			1 -2		
1 11			10 4			2 4			6 6			11 -2			1 3		
1 12			10 5			2 -4			6 -6			11 3			1 -3*		
2 0			10 6*			2 5			6 7*			11 -3*			1 4		
2 1			10 7			2 -5			6 -7			11 4*			1 -4		
2 2			10 8*			2 6*			6 8			11 -4			1 5		
2 3			10 9			2 -6			6 -8			11 5*			1 -5*		
2 4			10 10*			2 7*			6 9			11 -5			1 6*		
2 5			11 1			2 -7			6 -9*			11 6*			1 -6		
2 6			11 2			2 8			6 10*			11 -6			1 7		
2 7			11 3			2 -8*			6 -10			11 7*			1 -7		
2 8			11 4			2 9			6 -11			11 -7			1 8*		
2 9			11 5			2 -9			6 -12*			11 8			1 -8*		
2 10			11 6			2 10*			7 0			11 -8*			1 9		
2 11*			11 7*			2 -10*			7 1*			11 -9*			1 -9		
2 12			11 8			2 11*			7 -1			11 -10*			1 10*		
3 1			11 9*			2 -11			7 2			12 0*			1 -10		
3 2			11 10			2 12			7 -2			12 1			1 11		
3 3			12 0			2 -12*			7 3			12 -1			1 -11		
3 4			12 1			2 -13*			7 -3			12 2*			1 -12*		
3 5			12 2			3 0			7 4			12 -2			1 -13		
3 6			12 3			3 1			7 -4			12 3			2 0		
3 7*			12 4			3 -1			7 5*			12 -3*			2 1		
3 8			12 5*			3 2*			7 -5			12 4			2 -1		
3 9			12 6			3 -2			7 6			12 -4			2 2		
3 10*			12 7			3 3			7 -6			12 5			2 -2		
3 11			12 8*			3 4			7 7			12 -5			2 3*		
3 12			12 9			3 -4*			7 8*			12 6			2 -3		
4 0			12 10			3 5			7 -8			12 -6			2 4		
4 1*			13 0			3 -5			7 9*			12 7*			2 -4		
4 2			13 1			3 6			7 -9*			12 -7			2 5		
4 3			13 2			3 -6			7 10			12 8			2 -5		
4 4			13 3*			3 7			7 -10			12 -10*			2 6		
4 5			13 4			3 -7			8 0			13 0			2 -6		
4 6			13 5*			3 8*			8 1			13 1			2 7		
4 7*			13 6*			3 -8			8 -1			13 -1*			2 -7*		
4 8*			13 7*			3 9			8 2			13 2			2 8		
4 9*			13 8			3 -9			8 -2			13 -2			2 -8*		
4 10			13 9			3 10*			8 -3			13 3*			2 9*		
4 11			13 10			3 -10*			8 4*			13 -3*			2 -9*		
4 12			14 0			3 11			8 -4			13 4			2 10		
5 1			14 1			3 -11			8 5			13 -4			2 -10*		
5 2			14 2			3 12*			8 -5			13 5*			2 11*		
5 3			14 3			3 -12			8 6*			13 -5*			2 -11		
5 4			14 4			4 0			8 -6*			13 6			2 -12		
5 5			14 5*			4 -1			8 7*			13 -6*			2 -13		
5 6			14 6			4 2			8 -7*			13 7			3 0		
5 7			14 7*			4 -2			8 8*			13 -7*			3 -1		
5 8			14 8			4 3			8 -8			13 8			3 2		
5 9			14 9			4 -4			8 9			13 -8*			3 -2		
5 10			14 10			4 4			8 -9			13 9			3 3		
5 11			14 11			4 -4			8 10*			14 0			3 -3*		
5 12*			14 12			4 5			8 -10*			14 -1			3 4*		
6 0			14 13			4 -5			8 11*			14 2*			3 5		
6 1			14 14			4 6*			8 -12*			14 -2*			3 -4		
6 2			14 15			4 -6			9 0			14 3*			3 5		
6 3			14 16			4 7*			9 1			14 -3*			3 -5		
6 4*			14 17			4 -7			9 2			14 4*			3 6*		
6 5			14 18			4 8			9 -1			14 -4*			3 -6		
6 6*			14 19			4 -8			9 2*			14 5			3 7		
6 7			14 20			4 9*			9 -2			14 -5			3 8		
6 8*			14 21			4 -9			9 3			14 6			3 -8*		
6 9			14 22			4 10*			9 -3			14 -6*			3 9		
6 10*			14 23			4 -10*			9 4			14 7			3 -9*		
6 11*			14 24			4 11			9 -4			14 -7			3 10*		
6 12*			14 25			4 -11			9 5*			14 8			3 -10*		
7 1*			14 26			4 12*			9 -5			14 -8			3 11		
7 2			14 27			4 -12*			9 6			14 9			3 -11*		
7 3*			14 28			4 13			9 -6			14 -9			3 12*		
7 4*			14 29			4 -13			9 7*			14 10			4 0		
7 5			14 30			4 14			9 -7*			14 -10*			4 1		
7 6*			14 31			4 -14			9 8*			14 11			4 -1		
7 7			14 32			4 15			9 -8*			14 -11			4 2		
7 8			14 33			4 -15			9 9			14 12			4 -2		
7 9			14 34			4 16			9 -9*			14 -12			4 3		
7 10*			14 35			4 -16			9 10*			14 13			4 -3		
7 11*			14 36			4 17			9 -10*			14 -13			4 4*		
7 12			14 37			4 -17			9 11			14 14			4 -4*		
8 0			14 38			4 18			9 -11			14 -14			4 5		
8 1*			14 39			4 -18			9 12			14 15			4 -5		
8 2			14 40			4 19			9 -12			14 -15			4 6		
8 3			14 41			4 -19			10 0*			14 16			4 -6		
8 4			14 42			4 20			10 1*			14 -16			4 7		
8 5			14 43			4 -20			10 2			14 17			4 -7		
8 6*			14 44			4 21			10 -2			14 -17			4 8*		
8 7			14 45			4 -21			10 3			14 18			4 -8*		
8 8*			14 46			4 22			10 -3*			14 -18			4 9		
8 9			14 47			4 -22			10 4*			14 19			4 -9		
8 10*			14 48			4 23			10 -4			14 -19			4 10		

TABELLA II.

Parametri atomici e loro deviazioni standard.

B_H rappresenta il fattore di temperatura equivalente isotropo secondo Hamilton [5]. La lettera w indica gli atomi di ossigeno appartenenti a molecole d'acqua.

	x/a	y/b	z/c	$B_H(\text{\AA}^2)$
Ca	0.1790 (2)	0.0281 (1)	0.4078 (1)	1.65
O(1)	0.4953 (8)	0.0266 (4)	0.3781 (5)	3.18
O(2)	0.1769 (8)	—0.0398 (3)	0.6114 (5)	2.84
O(3) w	0.0338 (8)	0.0162 (4)	—0.1694 (5)	3.53
O(4) w	0.0967 (10)	0.1791 (4)	0.2883 (5)	4.53
O(5) w	0.2763 (10)	0.1695 (4)	0.5571 (5)	4.04
O(6) w	0.2256 (10)	—0.1478 (4)	0.3849 (6)	4.16
O(7) w	0.3421 (10)	0.1536 (4)	0.8156 (6)	4.23
Cl	0.1424 (4)	—0.1659 (1)	0.0305 (2)	3.74
C(1)	0.6191 (10)	0.0542 (4)	0.3282 (6)	2.09
C(2)	0.5244 (14)	0.1029 (7)	0.1987 (7)	4.16

TABELLA III.

Parametri termici anisotropi ($\times 10^4$) e loro deviazioni standard.

I fattori termici anisotropi sono nella forma:

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

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ca	107 (3)	22 (1)	46 (1)	1 (1)	40 (1)	3 (1)
O(1)	163 (14)	56 (3)	78 (5)	—3 (6)	65 (7)	15 (4)
O(2)	218 (16)	34 (3)	65 (4)	4 (5)	55 (7)	9 (3)
O(3)	244 (17)	49 (3)	83 (5)	11 (6)	72 (8)	—6 (4)
O(4)	370 (22)	40 (3)	89 (6)	—10 (7)	36 (9)	23 (4)
O(5)	351 (21)	36 (3)	94 (6)	—15 (6)	75 (9)	—9 (3)
O(6)	377 (22)	28 (3)	121 (7)	—6 (6)	108 (10)	—9 (4)
O(7)	301 (20)	41 (3)	109 (7)	6 (7)	63 (9)	—8 (4)
Cl	273 (7)	42 (1)	87 (2)	11 (2)	58 (3)	—10 (1)
C(1)	106 (18)	30 (3)	61 (6)	3 (6)	42 (8)	6 (3)
C(2)	251 (24)	76 (6)	73 (7)	26 (9)	63 (11)	40 (6)

TABELLA IV.

Analisi dei parametri termici anisotropi.

Spostamenti quadratici medi lungo i semiassi dell'ellissoide (\AA), valori dei semiassi (\AA^2) e angoli ($^\circ$) tra questi semiassi e gli assi della terna cristallografica.

	s.q.m.	B	α	β	γ
Ca	0.14	1.63	112	29	97
	0.16	2.03	81	66	43
	0.13	1.29	24	74	132
O(1)	0.19	2.97	68	113	55
	0.25	4.76	98	30	61
	0.15	1.80	24	73	131
O(2)	0.20	3.17	125	53	41
	0.20	3.26	37	75	83
	0.16	2.09	80	41	130
O(3)	0.22	3.71	60	97	57
	0.23	4.15	57	35	115
	0.18	2.71	133	55	44
O(4)	0.23	4.13	65	61	60
	0.31	7.33	155	72	47
	0.16	1.99	85	35	123
O(5)	0.23	4.15	98	108	26
	0.26	5.48	9	97	111
	0.18	2.49	85	19	76
O(6)	0.24	4.75	133	98	18
	0.27	5.69	43	95	74
	0.16	2.02	91	9	81
O(7)	0.23	4.23	53	95	64
	0.26	5.54	141	105	30
	0.19	2.89	99	16	75
Cl	0.22	3.69	60	103	59
	0.25	4.87	144	117	46
	0.18	2.63	108	30	60
C(1)	0.16	2.05	88	33	120
	0.19	2.81	95	57	38
	0.13	1.42	5	89	111
C(2)	0.22	3.71	8	94	109
	0.30	7.02	91	30	63
	0.20	1.75	98	120	34

Le distanze Ca—O (Tabella V) variano da un minimo di 2.331 Å ad un massimo di 2.578 Å con un valore medio di 2.458 Å in pieno accordo con numerose altre determinazioni riportate in letteratura. Si può notare che ciascun ossigeno del radicale acetico collega due atomi di calcio centrosimmetrici con distanze di legame che sono la più lunga e la più corta fra quelle qui presenti [rispettivamente 2.578 Å e 2.331 Å per O(1), 2.528 Å e 2.342 Å per O(2)]; in tal modo il radicale acetico collega, mediante i legami Ca—O più corti due atomi di calcio equivalenti per traslazione di un periodo a , mediante quelli più lunghi un altro atomo di calcio centrosimmetrico rispetto ai precedenti.

TABELLA V.

Distanze di legame (Å), angoli e loro deviazioni standard (in parentesi).

Ca—O(1)	2.331 (6)	C(1)—C(2)	1.490 (10)
Ca—O(2')	2.342 (6)	C(1)—O(1)	1.274 (10)
Ca—O(1')	2.578 (4)	C(1)—O(2'')	1.260 (8)
Ca—O(2)	2.528 (6)		
Ca—O(3')	2.535 (5)		
Ca—O(4)	2.409 (6)	C(2)—C(1)—O(1)	120° 35' (36')
Ca—O(5)	2.476 (6)	C(2)—C(1)—O(2'')	119° 47' (45')
Ca—O(6)	2.464 (5)	O(1)—C(1)—O(2'')	119° 42' (35')

Le distanze Cl—O variano tra 3.154 Å e 3.418 Å; questo ultimo valore potrebbe sembrare eccessivo essendo 3.20 Å la somma dei raggi di Van der Waals del cloro e dell'ossigeno. D'altra parte nel caso dei legami a idrogeno O—H—O è stata dimostrata spettroscopicamente una certa interazione anche per valori intorno a 3.25 Å contro una somma dei raggi di Van der Waals degli ossigeni di 2.80 Å. In conclusione si potrebbe anche qui parlare di un sia pur debole legame a idrogeno O(5)—H—Cl; senza considerare quest'ultimo (3.418 Å) la media delle distanze Cl—O risulta 3.216 Å.

I tentativi di localizzare gli atomi di idrogeno su una sintesi di Fourier delle differenze sono rimasti infruttuosi; ciò potrebbe dipendere dalla qualità dei dati sperimentali di partenza: il cristallo infatti durante le riprese fotografiche sembrava subire una leggera alterazione dovuta probabilmente a perdita di molecole d'acqua di cristallizzazione; si noti, al riguardo, l'elevato valore del fattore termico secondo Hamilton [5] relativo agli ossigeni appartenenti alle molecole d'acqua. Si è ritenuto pertanto inutile fare un'approfondita analisi di tutti i possibili legami a idrogeno che le molecole d'acqua formano in questa struttura; si può solamente dire che le possibilità sono risultate numerose e che i valori angolari, misurati fra gli atomi interessati ad eventuali legami a idrogeni, si discostano abbastanza, soprattutto nei casi Cl—O—O, dal valore teorico di $108^{\circ} 2'$, riportato in letteratura [2]. Ciò farebbe pensare ad atomi di idrogeno disposti fuori dalle posizioni lineari; va ricordato che, ad esempio, nel $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [3] è stato riscontrato un angolo di $15^{\circ} 37'$ fra la direzione O—H e la direzione O—Cl.

Si riportano comunque nella Tabella VI le distanze fra gli atomi di ossigeno, appartenenti o meno allo stesso poliedro Ca—O₈, e gli angoli fra gli atomi interessati ad eventuali legami ad idrogeno. Si potrebbe formulare anche l'ipotesi, date le numerose possibilità presenti e alla luce dell'esame della Fourier delle differenze, che i legami ad idrogeno si distribuiscano statisticamente fra diverse posizioni.

Per quanto concerne il radicale acetico nessun legame collega gli idrogeni del metile con ossigeni o clori vicini (distanza minima riscontrata C(2)—O(5') = 3.577 \AA); ciò spiegherebbe perché il fattore termico del C(2) è significativamente più elevato di quello del C(1). La distanza C—C (1.490 \AA) è in perfetto accordo con i valori già determinati in altri composti del tipo C—C=O [4]; le distanze C(1)—O(1) e C(1)—O(2''), rispettivamente di 1.274 \AA e 1.260 \AA , sono più corte della distanza C—O riscontrata negli alcoli alifatici (1.43 \AA) e nello stesso tempo più lunghe della distanza

TABELLA VI.

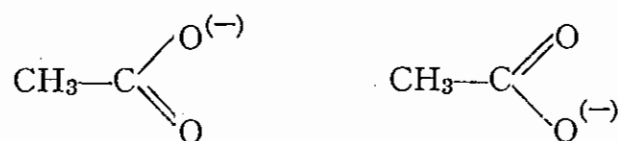
Distanze interatomiche (Å), angoli e loro deviazioni standard (in parentesi).

Cl'—O(3)	3.154 (7)	Cl —O(3) —Cl'	99° 11' (11')
Cl'—O(3')	3.249 (6)	O(6) —O(3') —O(4)	103° 0' (12')
Cl'—O(4)	3.284 (6)	Cl' —O(3') —O(2')	108° 49' (12')
Cl'—O(5')	3.418 (6)	Cl'' —O(3'')—O(7')	93° 20' (13')
Cl'—O(6'')	3.243 (7)		
Cl'—O(7'')	3.151 (6)		
O(1) —O(1')	2.872 (8)	O(3') —O(4) —O(5)	111° 19' (15')
O(1') —O(2)	2.191 (8)	Cl' —O(4) —O(1)	104° 19' (13')
O(2) —O(2')	2.834 (6)	Cl' —O(4) —O(2')	106° 54' (10')
O(1) —O(3')	3.368 (6)	Cl' —O(4) —O(7')	98° 13' (14')
O(1) —O(4)	3.211 (8)		
O(1) —O(6)	3.041 (8)		
O(1') —O(5)	3.029 (8)	O(2) —O(5) —O(6')	100' 32° (13')
O(1') —O(6)	3.027 (7)	O(4) —O(5) —O(1')	103° 45' (15')
O(2') —O(3')	3.181 (9)	O(4) —O(5) —O(2)	104° 7' (13')
O(2') —O(4)	3.225 (9)	Cl'' —O(5) —O(7)	94° 29' (14')
O(2') —O(5)	3.330 (7)		
O(2) —O(5)	3.079 (8)		
O(2) —O(6)	3.143 (9)	O(3') —O(6) —O(1')	108° 36' (13')
O(3') —O(4)	2.958 (8)	Cl''' —O(6') —O(1)	98° 44' (13')
O(3') —O(6)	2.933 (7)	Cl''' —O(6') —O(5)	103° 43' (11')
O(4) —O(5)	2.771 (8)		
O(4) —O(6'')	3.241 (7)		
O(4) —O(7')	2.774 (8)		
O(5) —O(6')	3.168 (9)	O(3'') —O(7') —O(5')	109° 52' (13')
O(5) —O(7)	2.811 (9)	Cl''' —O(7') —O(5')	101° 26' (16')
O(7') —O(3'')	2.887 (9)		

Coordinate degli atomi sopra citati

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Ca	0.1790	0.0281	0.4078	O(1)	0.4953	0.0266	0.3781
O(1')	0.5047	—0.0266	0.6219	O(2)	0.1769	—0.0398	0.6114
O(2')	—0.1769	0.0398	0.3886	O(2'')	0.8231	0.0398	0.3886
O(3)	0.0338	0.0162	—0.1694	O(3')	—0.0338	—0.0162	0.1694
O(3'')	0.0338	0.4838	0.3306	O(4)	0.0967	0.1791	0.2883
O(5)	0.2763	0.1695	0.5571	O(5')	0.2763	0.3305	0.0571
O(6)	0.2256	—0.1478	0.3849	O(6')	0.7744	0.1478	0.6151
O(6'')	—0.2256	0.3522	0.1151	O(7)	0.3421	0.1536	0.8156
O(7')	0.3421	0.3464	0.3156	O(7'')	—0.6579	0.1536	—0.1844
Cl	0.1424	—0.1659	0.0305	Cl'	—0.1424	0.1659	—0.0305
Cl''	—0.1424	0.3341	0.4695	Cl'''	0.8576	0.3341	0.4695
C(1)	0.6191	0.0542	0.3282	C(2)	0.5244	0.1029	0.1987

C=O riscontrata nei carbonili (1.14 Å); ciò denoterebbe una risonanza fra le due formule limite:



Dato che le suddette distanze non appaiono significativamente differenti, non si ha ragione di ritenere che una forma di risonanza prevalga sull'altra; a conferma di ciò si può notare come gli angoli attorno a C(1) siano uguali tra loro entro i limiti delle deviazioni standard; se infatti uno dei due legami C—O avesse un carattere di doppio legame più spiccato dell'altro l'angolo ad esso opposto sarebbe minore dell'angolo opposto al secondo. La somma degli angoli attorno al C(1) è inoltre di 360° a conferma della planarità del radicale acetico, come del resto già trovato in numerosi altri acetati riportati in letteratura.

Pavia, *Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università,*
Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R.,
 gennaio 1970.

BIBLIOGRAFIA

- [1] VAN TASSEL R., « Acta Cryst. », **11**, 745 (1958).
 - [2] PIMENTEL G. C. e MCCLELLAN A. I., « The Hydrogen Bond », cap. 9, Freeman, San Francisco 1960.
 - [3] PETERSON S. W. e LEVY H. A., « J. Chem. Phys. », **26**, 220.
 - [4] SUTTON L. E. (editore scientifico), « Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions », London 1958.
 - [5] HAMILTON W. C., « Acta Cryst. », **12**, 609 (1959).
-