

Nouvelle Détermination de la Structure Cristalline de l'Acétate de Lithium Dihydraté, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR J. L. GALIGNÉ, M. MOUVET ET J. FALGUEIRETTES

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Montpellier, France

(Reçu le 25 mars 1969)

A solution of the structure of lithium acetate dihydrate, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, has been published by Amirthalingam & Padmanabhan but contested by Clark and Cadène. The results of the present work show that the proposed structure was inexact. The structure has been determined from X-ray diffraction data collected on a single-crystal semi-automatic diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. The crystals are orthorhombic with $a=6.820 \pm 0.007$, $b=10.88 \pm 0.01$, $c=6.620 \pm 0.007$ Å; space group: *Cmmm* (not *Cmm2*). The structure has been refined by least-squares methods and the final *R* is 0.052. The coordination number of the lithium ion is 4: two oxygen atoms of two different acetate ions and two oxygen atoms of water molecules form a tetrahedron around the Li^+ ion, with Li–O distances of 1.89₅ and 2.04₅ Å. The structure contains two different water molecules; the first is hydrogen-bonded with two oxygen atoms of two acetate ions ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=2.77$ Å) and the second is in contact with two water molecules of the first kind.

La solution de la structure de l'acétate de lithium dihydraté, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, proposée par Amirthalingam & Padmanabhan (1958) a été mise en doute par Clark (1964) et elle est incompatible avec les résultats obtenus au cours de l'étude par spectrométrie infrarouge et par effet Raman par Cadène (1968) et Cadène, Abenoza & Martin (1968).

Nous avons repris entièrement la détermination de cette structure par diffraction de rayons X. Nos résultats sont notablement différents de ceux de Amirthalingam & Padmanabhan, ils nous ont amené à adopter le groupe *Cmmm* (au lieu de *Cmm2*).

Etude expérimentale

Données cristallographiques

Les résultats cités entre parenthèses sont ceux de Amirthalingam & Padmanabhan.

$$a = 6,820 \pm 0,007 \text{ \AA} \text{ (6,86)}$$

$$b = 10,88 \pm 0,01 \text{ (11,49)}$$

$$c = 6,620 \pm 0,007 \text{ (6,59)}$$

$$\text{Densité mesurée} = 1,37 \text{ (1,30) g.cm}^{-3}$$

$$\text{Densité calculée} = 1,38 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$Z = 4$$

$$\text{Lois d'extinctions } h+k = 2n+1$$

Groupes spatiaux possibles: *Cmmm*, *Cmm2*, *C222*

Groupe spatial *Cmmm* (*Cmm2*)

$$\text{Coefficient linéaire d'absorption } \mu_l = 11,55.$$

Le choix du groupe *Cmmm* s'est imposé au cours de la détermination de la structure.

La plupart des cristaux obtenus à partir de la solution aqueuse sont maclés; ceux qui ne le sont pas ont la forme de plaquettes perpendiculaires à *c* et limitées par les formes $\{110\}$ et $\{100\}$, ces dernières étant très

peu développées. Nous avons pu tailler dans une de ces plaquettes un cristal de $0,5 \times 1 \times 0,4$ mm, ces dimensions correspondant respectivement à *a*, *b*, *c*. La densité a été mesurée par 'flottation' dans un mélange de chloroforme et de benzène.

Les lois d'extinctions ont été vérifiées sur des clichés de retigraphe et les paramètres précisés à l'aide du diffractomètre semi-automatique Enraf-Nonius qui a servi à la mesure des intensités de réflexion. Ces mesures ont été faites à la température ambiante avec la radiation $K\alpha$ du cuivre, par la méthode de balayage $\theta/2\theta$. Les 271 réflexions de $\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0,6$ (limite mécanique de l'appareil pour Cu $K\alpha$) ont été explorées; 11 d'entre elles avaient une intensité nulle.

Les corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption ont été effectuées, ces dernières au moyen d'un programme permettant de traiter des cristaux prismatiques.

Détermination de la structure

La structure a été déterminée par l'étude tridimensionnelle de fonctions de Patterson ponctualisées, de synthèses de Fourier et de série-différences et par des considérations d'encombrement.

Tous les calculs nécessaires à la détermination, l'affinement et l'interprétation de la structure ont été effectués sur IBM 360-40. Les programmes d'affinement par la méthode des moindres carrés utilisent la matrice complète des équations normales. Les facteurs de diffusion utilisés (C, O, H, Li^+) sont ceux donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

La solution proposée par Amirthalingam & Padmanabhan donne un facteur $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum F_o}$ de 60%. Quel que soit le groupe spatial envisagé parmi les trois possibles les ions acétates doivent être en position particulière. *Cmm2* est compatible avec la symétrie du

motif, $C222$ ou $Cmmm$ sont possibles si l'on suppose que les hydrogènes du groupe méthyle ne sont pas localisés. Avec Amirthalingham & Padmanabhan nous avons d'abord choisi le groupe $Cmm2$, ce choix s'est révélé inexact par la suite.

Des considérations d'encombrement conduisent à placer un ion acetate dans le plan $x=0$; une section par ce plan de la fonction de Patterson ponctualisée montre entre autre que l'un des trois vecteurs interatomiques impliquant le carbone central C(1) est parallèle à Oy ; on ne peut cependant déterminer avec certitude s'il s'agit de C-C ou de C-O et nous avons au début supposé que les trois atomes liés à C(1) étaient trois oxygènes. D'autre part l'origine du groupe $Cmm2$ étant libre suivant z , la coordonnée z de C(1) sera maintenue égale à zero; de plus la présence de plans de symétrie vraie permet de déterminer approximativement la position de cet atome sur Oy .

Plusieurs essais infructueux et une section par le plan $z=\frac{1}{2}$ de la fonction de Patterson ponctualisée ont montré que la molécule d'eau ne pouvait être en position générale et qu'il y avait par conséquent 2 molécules différentes placées dans des positions particulières. Des considérations d'encombrement permettent d'envisager seulement trois positions: $(0,25,0,0,5)$, $(0,0,190,0,5)$, $(0,25,0,25,0,5)$; la dernière est incompatible avec les résultats de la fonction de Patterson. Les facteurs de structure calculés avec ces positions et un facteur d'agitation thermique isotrope $B=3 \text{ \AA}^2$ pour tous les atomes donne $R=0,40$. (Les atomes de lithium et d'hydrogène sont ignorés pour l'instant.)

Il devient alors évident que certaines intensités sont fortement affectées par des phénomènes d'extinction et nous avons en un premier temps retiré les 25 facteurs observés les plus intenses ($KF_o > 25$).

Nous avons jusqu'à présent supposé les trois atomes liés à C(1) identiques (oxygène); un affinement par la méthode des moindres carrés permet de distinguer le carbone du méthyle au voisinage de Oy , en effet, le coefficient d'agitation de cet atome devient nettement plus grand que ceux des deux autres. L'affinement des paramètres des atomes de carbone et d'oxygène peut alors être poursuivi jusqu'à $R=0,23$.

Une section de la densité électronique par le plan $x=0$ révèle la présence des atomes de lithium en position mm . Si le groupe $Cmm2$ était exact, on devrait trouver deux atomes indépendants or nous constatons que leurs coordonnées sont $x=0, y=\frac{1}{2}, z \approx \pm 0,280$. Les atomes de lithium, oxygène et carbone permettent l'introduction d'un plan supplémentaire et conduit au groupe spatial $Cmmm$ que nous utiliserons dorénavant. Deux cycles d'affinement avec agitations thermique isotrope permettent d'abaisser R jusqu'à 0,16.

Corrections d'extinction

Lorsque les intensités sont affectées par l'extinction secondaire, I_o/I varie en fonction de I_o et si l'on trace $\log(I_o/I_c)$ en fonction de I_o on obtient une droite de pente négative. La correction consiste en général à multiplier les intensités observées de façon que cette droite soit horizontale et passe par l'origine. Nous avons ici opéré différemment: les intensités observées dont les valeurs sont comprises entre 0 et I_{\max} ont été réparties en groupes en fonction de $\sqrt{I_o}$, les limites de ces groupes étant définies au moyen d'un pas égal à I_{\max}/n . Les valeurs de I_{\max} et de n sont choisies de façon que chaque groupe contiennent un nombre suffisant de termes; pour la même raison, le découpage a été effectué en fonction de $\sqrt{I_o}$ et non de I_o . Un facteur échelle est affecté à chacun de ces groupes; les n facteurs échelles, égaux au départ sont affinés avec les autres paramètres par la méthode des moindres carrés.

Dans le cas présent nous avons défini 5 groupes et utilisé en fin d'affinement tous les facteurs de structure correspondant à des intensités observées inférieures à 600 (20 réflexions seulement ont des intensités supérieures). Après affinement, les facteurs d'échelles varient de 1 à 0,81. Sur la Fig. 1 nous avons reporté les $\log K^2$, c'est à dire $\log(I_o/I_c)$ en fonction des I_o moyens de chaque groupe; on peut constater que les 5 points définissent bien une droite.

Après utilisation de cette procédure, le facteur d'accord est égal à 0,12. Les poids W , utilisés dans la méthode des moindres carrés, jusqu'ici égaux à 1 seront par la suite de la forme:

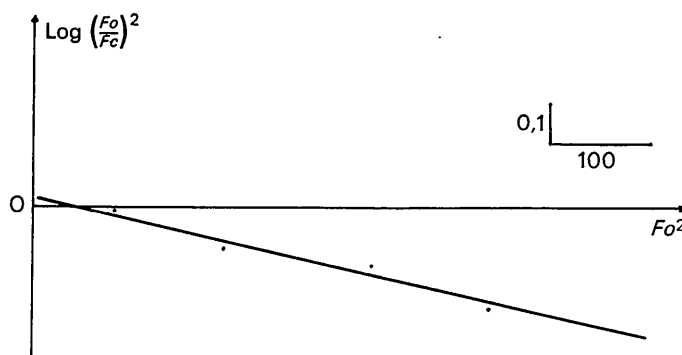


Fig. 1. $\log(I_o/I_c)$ en fonction de I_o , après affinement des valeurs des 5 facteurs échelle.

$$W = 1/a \text{ pour } F_o < F_m$$

$$W = 1/a + b(F_o - F_m) + c(F_o - F_m)^2;$$

a, b, c, et F_m étant déterminés de façon que les moyennés de $W(F_o - |F_c|)^2$ soient égales pour des groupes de facteurs de structure classés en fonction de *F_o* (Cruickshank, 1961).

Position des atomes d'hydrogène

L'oxygène de OH₂(1) est en contact avec deux atomes de lithium (voir plus loin description de la structure) et les directions de ces contacts font un angle de 90° environ. Dans les directions définissant avec les précédentes un tétraèdre, se trouvent les oxygènes de deux molécules d'eau, déduites de OH₂(2) et situées à $x = \frac{1}{2}$, avec lesquels peuvent s'établir des liaisons hydrogène (Fig. 2).

On voit sur cette Figure que chaque oxygène de OH₂(2) participe à deux liaisons hydrogène avec des oxygènes des molécules se déduisant de OH₂(1). Les directions de ces liaisons font entre elles un angle de 90° environ et sont symétriques par rapport au plan $x = 0$. Les hydrogènes de OH₂(2) se placent donc dans ce plan et établissent avec deux oxygènes des acetates deux nouvelles liaisons hydrogène (Fig. 3). L'étude de la fonction différence montre effectivement des maxima situés approximativement dans les positions prévues.

Les hydrogènes des deux molécules d'eau ont été placés à 1 Å des oxygènes, dans les directions prévues ci-dessus pour des liaisons hydrogène, et leurs positions affinées par la méthode des moindres carrés.

L'étude de la série différence dans la région du groupe méthyle montre que les hydrogènes du CH₃ ne sont pas localisés; cependant une section par le plan devant contenir les hydrogènes (Fig. 4) semble indiquer que la densité électronique n'a pas une symétrie de révolution

parfaite et qu'elle est légèrement plus élevée au voisinage du plan perpendiculaire à *a*. Bien que les atomes fixes ne puissent représenter correctement cette densité, nous avons introduit six demi-atomes d'hydrogène dans les positions indiquées par la Fig. 4; les positions de ces hydrogènes ne seront pas affinées.

Un nouvel affinement avec agitation thermique isotrope conduit à *R*=0,10. Enfin un affinement avec agitation thermique anisotrope pour les atomes de carbone, oxygène et lithium donne un *R* final de 0,052.

Le Tableau 1 donne la liste des facteurs de structure observés et calculés. Les paramètres de position et d'agitation thermique sont reportés dans le Tableau 2, ainsi que les écarts types obtenus à partir des équations

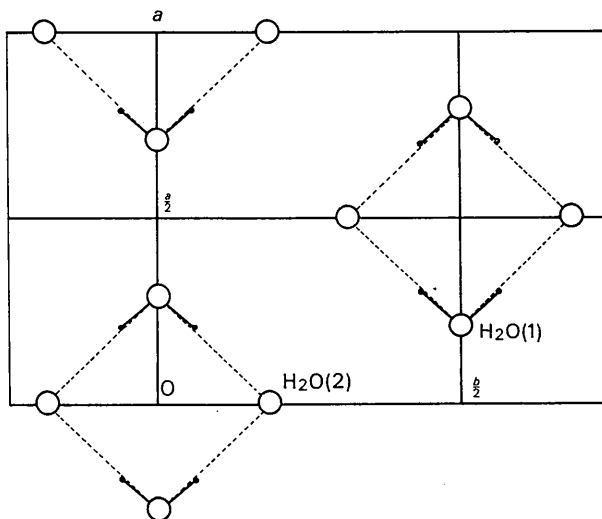


Fig. 2. Liaison hydrogène entre molécules d'eau dans le plan $z = 0,5$.

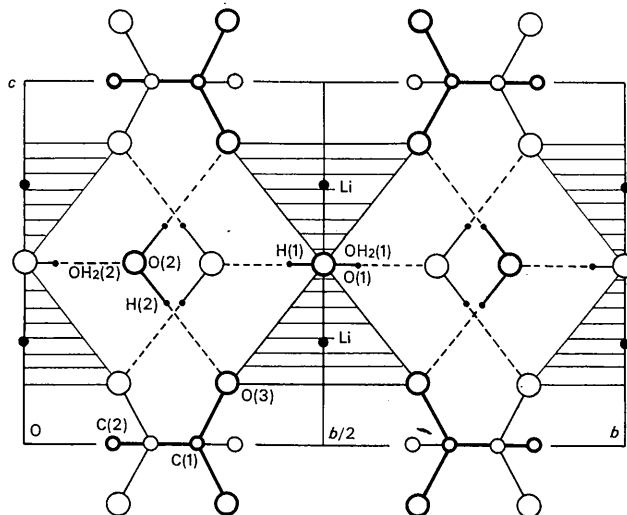


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan yOz . Les régions hachurées correspondent aux projections des tétraèdres formés par les oxygènes autour des atomes de lithium.

Tableau 3. Distances interatomiques, angles de liaison, et leurs écarts types

Les positions équivalentes sont définies par:

I	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$
II	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$
III	$x, y, 1-z$
IV	\bar{x}, y, z
V	x, y, \bar{z}
VI	$x, 1-y, z$

	Distances (Å)		Angles (°)
C(1) —C(2)	1,525 (6)	C(2) —C(1)—O(3)	117,2 (2)
C(1) —O(3)	1,245 (5)	O(3) —C(1)—O(3,V)	125,7 (3)
Li —O(3)	1,895 (6)		
Li —O(1)	2,045 (6)	Li —O(2)—Li(III)	90,8 (3)
O(1) —O(1,IV)	2,920 (6)		
O(3) —O(3,VI)	3,465 (6)		
O(1) —H(1)	0,87 (7)	H —O(1)—H	95,8 (2,5)
O(2,I)—H···O(1)	2,813 (6)	O(2,I)—O(1)—O(2,II)	92,2 (3)
O(2) —H(2)	0,90 (7)	H —O(2)—H	105,9 (2,5)
O(2) —H···O(3)	2,770 (6)	O(3) —O(2)—O(3,III)	105,3 (3)

molécules d'eau formant avec les deux premiers un tétraèdre de symétrie *mm*. Les distances Li—O sont respectivement 1,89 et 2,04 Å. Les molécules d'eau sont communes à deux de ces tétraèdres et par conséquent en contact avec deux lithiums.

Liaisons hydrogène

Le schéma des liaisons hydrogène a été décrit au moment de la détermination des positions des hydrogènes; il est représenté sur les Figs. 2 et 3. Ces liaisons correspondent à des distances O—H...O de 2,81 et 2,77 Å. Les angles H—OH valent respectivement 102° et 106°.

Organisation de la structure — cohésion

La structure est essentiellement formée par des ensembles plans d'ions acetates situés dans les plans $x=0$ et $x=\frac{1}{2}$. Chaque groupe de deux acetates est relié aux groupes identiques obtenus par des translations $\pm c$ par l'intermédiaire de deux tétraèdres d'atomes d'oxygène entourant les atomes de lithium liés par une arête (OH₂—OH₂). Ces groupes sont aussi liés grâce aux liaisons hydrogène échangées avec OH₂(2) (Fig. 3). Il se forme ainsi des chaînes infinies parallèles à *c*.

Des ensembles identiques sont obtenus au moyen des translations $(a+b)/2$ et la cohésion entre eux est essentiellement assurée par les liaisons hydrogènes entre molécules d'eau (Fig. 2).

On voit donc qu'une bonne cohésion est assurée à l'intérieur d'une chaîne par des liaisons ioniques Li—O, alors que les différentes chaînes sont liées entre elles seulement par des ponts hydrogènes. Ceci pourrait ex-

pliquer la fragilité du cristal, en particulier les clivages (110) très faciles.

Les hypothèses de Cadène (1968) concernant l'orientation de l'ion acetate et la rotation possible du CH₃ se trouvent confirmées. L'existence des deux molécules d'eau distinctes que nous avons introduites dans la structure a permis à Cadène d'interpréter le doublement des bandes d'absorption qu'il avait observé sur des spectres infrarouge pris à basse température (Cadène, 1969).

Nous remercions Monsieur Cadène et Mademoiselle le professeur Vergnoux de nous avoir suggéré cette étude et pour l'intérêt qu'ils ont apporté aux résultats que nous avons obtenus.

Références

- AMIRTHALINGAM, V. & PADMANABHAN, V. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 896.
 CADÈNE, M. (1968). *J. Mol. Struct.* **2**, 193.
 CADÈNE, M., ABENOZA, M. & MARTIN, L. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 1161.
 CADÈNE, M. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268B**, 1079.
 CLARK, J. R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 459.
 CRUICKSHANK (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in Crystal Structure Analysis*. Oxford: Pergamon Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 PAULING, L. (1966). *The Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.