

- COREY, E. J. & BAILAR, J. C. JR (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2620.
- COREY, E. J. & SNEEN, R. A. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2505.
- DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 841.
- HÖNL, H. (1933a). *Z. Phys.* **84**, 1.
- HÖNL, H. (1933b). *Ann. Phys.* **10**, 625.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- ITO, M., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1969). *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **5**, 377.
- IWASAKI, H. & SAITO, Y. (1966). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 92.
- JAEGER, F. M. & BIJKERK, L. (1937). *Z. anorg. allgem. Chem.* **233**, 97.
- JAMES, R. W. (1954). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. Appendix III, pp. 608–610. London: Bell.
- MCCAFFERY, A. J., MASON, S. F. & NORMAN, B. J. (1965a). *J. Chem. Soc.* p. 5094.
- MCCAFFERY, A. J., MASON, S. F. & NORMAN, B. J. (1965b). *Chem. Comm.* (3) p. 49.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithica: Cornell Univ. Press.
- PEERDEMAN, A. F. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 824.
- PEERDEMAN, A. F. & BIJVOET, J. M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1012.
- PEERDEMAN, A. F., VAN BOMMEL, A. J. & BIJVOET, J. M. (1951a). *Proc. Roy. Soc. Amsterdam*, (B) **54**, 16.
- PEERDEMAN, A. F., VAN BOMMEL, A. J. & BIJVOET, J. M. (1951b). *Nature, Lond.* **168**, 271.
- SAITO, Y. & IWASAKI, M. (1962). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1131.
- SAITO, Y., NAKATSU, K., SHIRO, M. & KUROYA, H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 729.
- SAITO, Y., NAKATSU, K., SHIRO, M. & KUROYA, H. (1957). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 795.
- SAITO, Y. (1969). Private communication.
- TANITO, Y., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1952). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 188.
- TANITO, Y., SAITO, Y. & KUROYA, H. (1953). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 420.
- TROMMEL, J. & BIJVOET, J. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 703.

Acta Cryst. 1970. **B26**, 1567

Structure Cristalline de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR Y. DUSAUSOY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de recherche associée au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 94 avenue du Maréchal de Lattre de Tassigny, 54 Nancy, France

ET J. C. MUTIN ET G. WATELLE

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6 boulevard Gabriel, 21 Dijon, France

(Reçu le 16 octobre 1969)

The crystal structure of $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been determined and refined by three-dimensional least-squares techniques. The crystals are monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 14,45$, $b = 5,40$, $c = 12,45$ Å and $\beta = 116^\circ$. The final R value for 630 reflexions is 0.108. The structure consists of chains of oxalic acid molecules held together by hydrogen bonds. These chains form layers which are parallel to the (001) plane and packed together by means of O–Ba–O bonds. The molecule of water is very weakly bonded. This explains the dehydration curve, and at a higher temperature, the decomposition of this salt with formation of oxalic acid.

Introduction

La détermination de la structure du sel hydraté de formule $\text{BaH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fut entreprise dans le but d'expliquer, grâce à la connaissance des distances interatomiques et de la cohésion de l'édifice cristallin, son comportement thermique exposé ci-après.

L'étude de la dissociation de cet oxalate effectuée en thermobalance MacBain, sous pression de vapeur d'eau contrôlée, révèle tout d'abord la présence d'eau 'non stoechiométrique' en ce sens qu'une fraction quelconque de mole x , par mole de sel, peut être éliminée puis

réintégrée dans le réseau. On aboutit donc en deshydratant le sel initial par élévation de température à une infinité d'hydrates, de formule $\text{BaH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (2-x)\text{H}_2\text{O}$, stables dans des conditions de pression et de température précisées par l'expérience. Aucune modification de la position des raies de diffraction X caractérisant ces oxalates ne fut observée au moins en première approximation par rapport à celles fournies par l'oxalate initial.

Bien que le comportement thermique de ce sel rappelle celui des zéolites, tous les critères d'identification ne sont pas satisfaits, entre autres le domaine d'existence pression-température du système divariant, for-

Tableau 1. Facteurs de structure calculés et observés

h	k	l	F _c	F _o	F _c /F _o	8	0	-6	-117.25	-102.95	14.30	10	0	-2	-139.57	-116.66	22.91	1	1	2	-135.96	-132.41	3.57
0	0	0	-97.39	-100.18	-0.99	10	0	-6	-100.24	-100.95	-0.71	12	0	-2	-101.53	-92.83	6.70	3	1	2	-97.21	-112.31	-5.10
0	0	10	-43.54	-44.15	-1.01	11	0	-6	-96.70	-96.75	-1.00	14	0	-2	-114.20	-100.09	10.62	2	1	2	-114.18	-120.16	-15.00
0	0	20	-71.84	-71.87	-1.00	13	0	-6	-78.43	-69.72	8.71	16	0	-2	-49.27	-47.45	1.62	7	1	2	-87.94	-85.85	-2.09
0	0	30	-78.55	-72.54	6.31	1	1	-6	-64.06	-70.18	-6.12	1	1	-2	-73.95	-69.52	4.43	0	1	2	-36.76	-40.09	-3.33
0	0	40	-51.30	-50.94	0.94	2	1	-6	-78.47	-70.32	-8.79	3	1	-2	-142.47	-147.43	-4.96	0	2	2	54.21	45.63	-8.25
0	0	50	-94.40	-94.40	-1.00	3	1	-6	-59.36	-41.13	-11.77	4	1	-2	-47.21	-44.11	3.10	1	2	2	-114.18	-120.16	-15.00
0	0	60	-36.89	-28.01	14.66	11	1	-6	-67.29	-71.24	-3.20	9	1	-2	-42.13	-47.24	-5.11	4	2	2	62.66	59.57	-3.15
0	0	70	-29.71	-36.28	-6.93	2	2	-6	-39.19	-43.03	-3.47	7	1	-2	-47.74	-50.97	-3.23	6	2	2	20.49	75.94	-4.95
0	0	80	-62.07	-56.02	9.12	4	2	-6	-39.19	-43.03	-3.47	11	1	-2	-47.21	-44.11	3.10	2	2	2	-13.74	-15.56	-1.82
0	0	90	-30.90	-31.44	-0.54	6	2	-6	-44.26	-49.11	-4.85	17	1	-2	-13.86	-11.91	1.95	3	3	2	127.27	95.75	-31.52
0	0	100	-37.63	-41.04	-3.41	8	2	-6	-39.49	-44.26	-4.85	2	2	-2	-45.23	-43.35	1.88	3	3	2	120.97	97.26	-23.69
0	0	110	-21.06	-24.18	-1.12	10	2	-6	-39.49	-44.26	-4.85	4	2	-2	-65.73	-62.28	3.45	5	3	2	109.99	92.10	-17.89
0	0	120	-26.95	-27.27	-0.32	12	2	-6	-40.94	-50.84	-9.90	6	2	-2	-63.03	-57.81	-5.22	7	3	2	81.68	74.49	-7.39
0	0	130	-12.06	-10.63	1.43	14	2	-6	-36.04	-36.04	0.00	8	2	-2	-85.39	-76.67	-8.71	9	3	2	-29.50	-35.43	-6.03
0	0	140	-17.13	-14.58	2.55	16	2	-6	-29.49	-29.49	0.00	10	2	-2	-47.96	-46.28	1.68	11	3	2	53.67	55.95	-2.28
0	0	150	-35.77	-38.41	-1.36	1	3	-6	-110.90	-110.90	-0.00	12	2	-2	-26.35	-26.28	0.07	0	4	2	36.06	41.66	-5.60
0	0	160	-46.11	-46.13	-1.98	2	3	-6	-62.33	-77.69	-15.36	14	2	-2	-24.14	-23.31	-0.83	10	4	2	29.04	34.71	-5.67
0	0	170	-33.39	-26.84	-6.65	3	3	-6	-32.63	-32.63	0.00	16	2	-2	-13.29	-11.60	-1.69	12	4	2	-21.86	-20.72	-1.14
0	0	180	-36.83	-28.18	-1.65	4	3	-6	-79.74	-79.74	-0.00	18	2	-2	-34.18	-33.27	0.91	14	4	2	-17.54	-22.15	-4.61
0	0	190	-19.43	-20.12	-0.69	11	3	-6	-72.61	-66.91	-5.70	3	3	-2	-104.53	-65.31	-39.22	0	6	2	-36.76	-40.09	-3.33
0	0	200	-23.52	-24.47	-0.93	13	3	-6	-71.80	-67.85	-3.95	5	3	-2	-104.53	-65.31	-39.22	2	6	2	62.66	59.57	-3.15
0	0	210	-29.21	-28.24	-1.03	15	3	-6	-50.57	-56.65	-6.08	7	3	-2	-96.79	-86.99	-9.80	4	6	2	20.49	75.94	-4.95
0	0	220	-19.53	-19.95	-0.42	17	3	-6	-65.05	-48.75	-16.30	11	3	-2	-65.30	-73.66	-8.36	6	6	2	-91.10	-60.19	-30.91
0	0	230	-34.82	-46.70	-1.72	19	3	-6	-35.28	-41.40	-6.12	13	3	-2	-80.84	-44.76	-36.08	8	6	2	-29.50	-35.43	-6.03
0	0	240	-29.21	-28.24	-1.03	21	3	-6	-62.42	-56.62	-5.80	15	3	-2	-34.18	-33.27	0.91	10	6	2	-17.54	-22.15	-4.61
0	0	250	-30.90	-31.44	-0.54	23	3	-6	-25.37	-23.24	-2.13	17	3	-2	-63.32	-65.89	-2.57	12	6	2	-91.10	-60.19	-30.91
0	0	260	-56.83	-46.07	-0.76	25	3	-6	-24.13	-29.60	-5.47	19	3	-2	-45.40	-46.59	-1.19	14	6	2	100.46	102.95	2.49
0	0	270	-33.03	-41.73	-11.30	27	3	-6	-17.68	-21.68	-4.00	21	3	-2	-10.38	-10.38	0.00	16	6	2	98.49	84.77	-13.72
0	0	280	-44.03	-40.82	3.21	29	3	-6	-24.10	-29.60	-5.50	23	3	-2	-33.02	-37.61	-4.59	18	6	2	-87.94	-85.85	-2.09
0	0	290	-40.47	-30.50	-10.97	31	3	-6	-29.30	-21.15	-8.15	25	3	-2	-31.06	-41.75	-10.67	20	6	2	66.64	59.57	-7.07
0	0	300	-30.54	-21.59	-13.59	33	3	-6	-22.50	-24.85	-2.35	27	3	-2	-18.56	-22.11	-3.55	22	6	2	74.96	67.21	-7.75
0	0	310	-21.50	-22.49	-0.57	35	3	-6	-29.76	-26.87	-3.11	29	3	-2	-18.56	-22.11	-3.55	24	6	2	69.02	67.21	-1.81
0	0	320	-24.15	-26.52	-2.37	37	3	-6	-14.33	-14.53	-0.20	31	3	-2	-34.69	-44.76	-10.07	26	6	2	13.35	34.24	-20.89
0	0	330	-22.73	-24.64	-1.91	39	3	-6	-35.28	-41.40	-6.12	33	3	-2	-29.71	-29.42	-0.29	28	6	2	42.21	44.21	-2.00
0	0	340	-17.33	-16.38	0.95	41	3	-6	-130.21	-130.21	0.00	35	3	-2	-10.09	-9.99	0.10	30	6	2	-47.37	-35.41	-11.96
0	0	350	-29.45	-33.33	-3.88	43	3	-6	-40.00	-33.32	-6.68	37	3	-2	-51.14	-58.85	-7.71	32	6	2	-72.29	-66.90	-5.39
0	0	360	-26.84	-26.58	-0.26	45	3	-6	-137.21	-137.21	0.00	39	3	-2	-44.59	-50.97	-6.38	34	6	2	-54.12	-46.55	-7.57
0	0	370	-11.23	-11.03	0.20	47	3	-6	-197.10	-197.10	0.00	41	3	-2	-35.34	-37.40	-2.06	36	6	2	-72.29	-66.90	-5.39
0	0	380	-22.31	-26.81	-4.50	49	3	-6	-96.68	-100.94	-4.26	43	3	-2	-119.76	-147.02	-27.26	38	6	2	-42.56	-40.83	-1.73
0	0	390	-21.06	-21.06	-1.00	51	3	-6	-94.12	-94.12	0.00	45	3	-2	-100.74	-100.74	0.00	40	6	2	-70.26	-66.90	-3.36
0	0	400	-16.04	-16.23	-0.19	53	3	-6	-101.11	-99.99	-1.12	47	3	-2	-60.53	-61.26	-0.73	42	6	2	-70.26	-66.90	-3.36
0	0	410	-71.95	-55.68	-16.27	55	3	-6	-72.18	-74.97	-2.79	49	3	-2	-70.94	-71.46	0.52	44	6	2	-47.83	-51.24	-3.41
0	0	420	-80.04	-54.35	-25.73	57	3	-6	-71.57	-74.97	-3.40	51	3	-2	-100.74	-100.74	0.00	46	6	2	-32.23	-30.30	1.93
0	0	430	-78.94	-76.97	-1.97	59	3	-6	-29.49	-24.96	-4.53	53	3	-2	-84.46	-81.75	-2.71	48	6	2	161.48	167.97	6.49
0	0	440	-62.93	-72.44	-11.51	61	3	-6	-94.05	-85.78	-8.27	55	3	-2	-104.60	-103.22	-1.38	50	6	2	101.49	92.03	-9.46
0	0	450	-54.82	-55.92	-1.10	63	3	-6	-73.96	-73.96	-0.00	57	3	-2	-97.32	-99.65	-2.33	52	6	2	108.80	106.91	1.89
0	0	460	-39.59	-39.59	-1.00	65	3	-6	-39.59	-39.59	0.00	59	3	-2	-114.54	-114.54	0.00	54	6	2	96.57	102.43	5.86
0	0	470	-59.67	-57.72	1.95	67	3	-6	-39.07	-35.84	-3.23	61	3	-2	-95.02	-101.05	-6.03	56	6	2	11.48	11.21	0.27
0	0	480	-17.44	-16.45	-0.99	69	3	-6	-24.86	-30.31	-5.45	63	3	-2	-14.52	-26.49	-11.97	58	6	2	72.79	70.68	2.11
0	0	490	-65.13	-60.68	-5.45	71	3	-6	-24.86	-30.31	-5.45	65	3	-2	-14.52	-26.49	-11.97	60	6	2	42.48	38.17	-4.31
0	0	500	-79.79	-79.79	-1.00	73	3	-6	-36.21	-47.17	-10.96	67	3	-2	-41.81	-48.81	-7.00	62	6	2	-46.46	-53.06	-6.60
0	0	510	-80.21	-80.21	-1.00	75	3	-6	-36.21	-47.17	-10.96	69	3	-2	-41.81	-48.81	-7.00	64	6	2	-31.05	-29.26	-1.77
0	0	520	-78.38	-62.34	-16.04	77	3	-6	-59.21	-44.27	-15.76	71	3	-2	-53.11	-56.85	-3.74	66	6	2	-40.53	-41.30	-0.77
0	0	530	-51.79	-66.02	-14.27	79	3	-6	-71.73	-73.87	-2.14	73	3	-2	-38.93	-38.93	0.00	68	6	2	-42.56	-40.83	-1.73
0	0	540	-80.21	-80.21	-1.00	81	3	-6	-59.21	-44.27	-15.76	75	3	-2	-45.91	-46.07	-0.16	70	6	2	-37.03	-43.47	-6.44
0	0	550	-18.64	-30.62	-11.98	83	3	-6	-44.35	-66.72	-22.37	77	3	-2	-35.64	-44.87	-9.23	72	6	2	-106.46	-111.20	-4.74
0	0	560	-13.28	-19.89	-6.61	85	3	-6	-40.38	-48.76	-8.38	79	3	-2	-51.11	-59.77	-8.66	74	6	2	-106.46	-111.20	-4.74
0	0	570	-20.75	-20.75	-1.00	87	3	-6	-40.38	-48.76	-8.38	81	3	-2	-47.83	-47.83	0.00	76	6	2	-50.40	-52.11	-1.71
0	0	580	-41.23	-44.25	-3.02	89	3	-6	-42.04	-45.00	-2.96	83	3	-2	-55.07	-50.57	-4.50	78	6	2	-50.12	-47.87	-2.25
0	0	590	-34.34	-34.34	-1.00	91	3	-6	-42.04	-45.00	-2.96	85	3	-2	-41.26	-40.88	0.38	80	6	2	-70.49	-69.52	-0.97
0	0																						

mé par l'infinité des isostères signalées précédemment est limité à la température d'environ 95°C, quelle que soit la pression de vapeur d'eau à laquelle l'échantillon est soumis. A cette température, l'élimination de l'eau encore présente dans le cristal s'effectue totalement et conduit à la phase anhydre, cristallographiquement différente de la précédente.

L'oxalate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auquel on aboutit demeure stable dans le domaine des pressions explorées (10^{-3} –200 torr) jusqu'à 157°C, température à laquelle l'acide oxalique quitte, sans se décomposer, l'édifice cristallin, abandonnant la phase BaC_2O_4 .

Un compte-rendu détaillé de cette étude fera l'objet d'une prochaine publication (Mutin, Watelle, Protas & Dusausoy, 1970); toutefois, le résumé qui précède suffit à susciter diverses questions, à savoir: les molécules d'eau appartiennent-elles à un ou plusieurs types? Quelle est la nature des liaisons de l'eau dans l'édifice et son rôle dans la cohésion du cristal? Les groupements oxalates C_2O_4 sont-ils différenciés en molécules $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et en ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ou existent-ils sans distinction à l'état

d'ions acides HC_2O_4^- ? La détermination de la structure cristalline répond à ces questions.

Enregistrement des données

L'oxalate acide de baryum dihydraté cristallise dans l'holoèdrie du système monoclinique avec les paramètres suivants:

$$a = 14.45 \pm 0.03, \quad b = 5.40 \pm 0.02, \quad c = 12.45 \pm 0.05 \text{ \AA}, \\ \beta = 116^\circ; \quad V = 873 \text{ \AA}^3$$

$$\bar{d}_{\text{mes}} = 2.60, \quad d_{\text{cal}} = 2.66 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Groupe spatial $C2/c$ (No. 15 des *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Quatre motifs formulaires sont contenus dans la maille.

Les cristaux sont de fines aiguilles allongées suivant [001] de 1 cm de long et de 1/10 de mm de diamètre moyen. L'enregistrement des taches de diffraction a été réalisé avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, sur une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration; 612 réflexions, relevées sur douze strates du réseau ré-

Tableau 2. Coordonnées atomiques fractionnaires, facteur d'agitation thermique et écarts types

	x	$10^4 \sigma(x)$	y	$10^4 \sigma(y)$	z	$10^4 \sigma(z)$	B	$\sigma(B)$
Ba	0,5000	0	0,6661	4	0,2500	0	2,91 Å ²	0,03 Å ²
O(I)	0,4889	22	0,1275	52	0,1219	31	5,05	0,63
O(II)	0,3026	22	0,9179	64	0,1352	25	4,53	0,44
O(III)	0,5772	22	0,7421	63	0,0747	28	4,48	0,49
O(IV)	0,3615	21	0,6001	54	0,0071	25	4,28	0,49
H ₂ O	0,3153	25	0,4031	75	0,2115	29	5,85	0,68
C(I)	0,2349	32	0,8453	71	0,0038	50	4,55	0,67
C(II)	0,4752	28	0,1032	68	0,0195	33	3,61	0,55

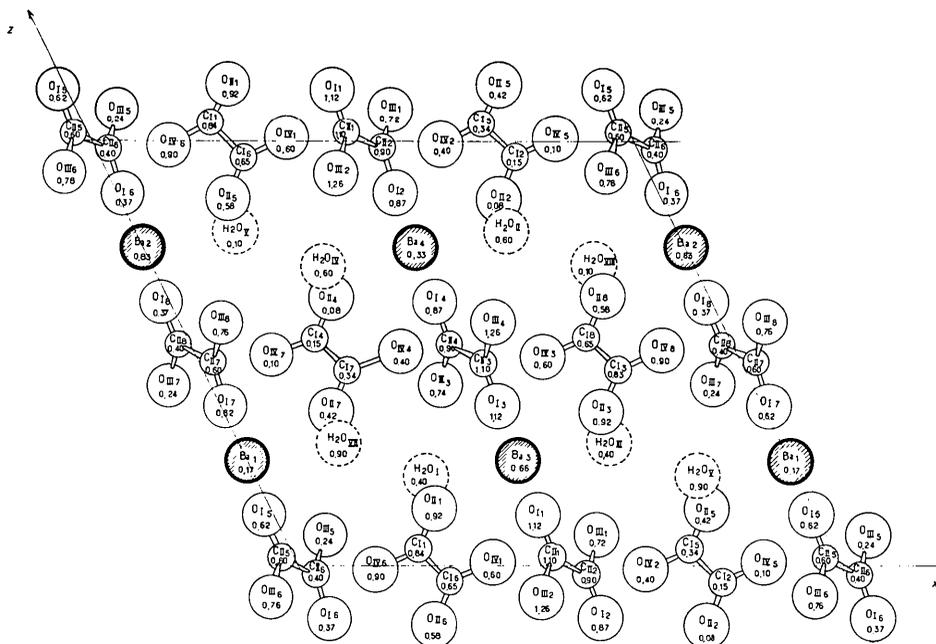


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (xOz).

ci-proque normales à l'axe c , ont été mesurées par la méthode des films multiples à l'aide d'une échelle d'intensités connues. Après correction des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption, les réflexions $h0l$ enregistrées sur chambre de précession ont permis de normaliser les différentes strates entre elles de façon approchée.

Détermination de la structure

L'atome de baryum occupant une position spéciale du groupe $C2/c$, ses coordonnées approchées ont été déterminées en calculant les sections de la fonction de Patterson aux niveaux $w=0$ et $w=\frac{1}{2}$. Le calcul des facteurs de structure correspondant à la contribution des deux atomes de baryum conduit à un facteur résiduel $R=0,226$ sur l'ensemble des réflexions observées.

Nous avons alors affecté aux facteurs de structure observés les signes des facteurs de structure calculés puis réalisé des sections de la densité électronique et des sections 'différence'. A l'exception des atomes d'hydrogène, ces sections ont permis de placer les huit atomes indépendants correspondant à la composition moléculaire.

L'affinement, par méthode de moindres carrés, des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes et individuels, conduit au facteur final $R=0,108$. Le Tableau 1 liste les facteurs de structure calculés et observés. Le Tableau 2 donne les valeurs des coordonnées fractionnaires de chaque atome, les facteurs d'agitation thermique et les écarts type correspondants.*

* Les calculs ont été réalisés sur ordinateur CAE-510-8K-1URM, de l'Institut Universitaire de Calcul Automatique de Nancy.

La notation pour les atomes est expliquée dans le Tableau 3.

Tableau 3. Coordonnées d'atomes équivalents

Ba	1	0,00000	0,16612	0,25000
	2	0,00000	0,83388	0,75000
	3	0,50000	0,66612	0,25000
O(I)	4	0,50000	0,33388	0,75000
	1	0,48891	0,12753	0,12191
	2	0,51109	0,87247	0,87809
	3	0,51109	0,12753	0,37809
	4	0,48891	0,87247	0,62191
	5	0,98891	0,62753	0,12191
	6	0,01109	0,37247	0,87809
O(II)	7	0,01109	0,62753	0,37809
	8	0,98891	0,37247	0,62191
	1	0,30257	0,91794	0,13522
	2	0,69743	0,08206	0,86478
	3	0,69743	0,91794	0,36478
	4	0,30257	0,08206	0,63522
	5	0,80257	0,41794	0,13522
	6	0,19743	0,58206	0,86478
O(III)	7	0,19743	0,41794	0,36478
	8	0,80257	0,58206	0,63522
	1	0,57720	0,74210	0,07469
	2	0,42280	0,25790	0,92531
	3	0,42280	0,74210	0,42531
	4	0,57720	0,25790	0,57469
	5	0,07720	0,24210	0,07469
	6	0,92280	0,75790	0,92531
O(IV)	7	0,92280	0,24210	0,42531
	8	0,07720	0,75790	0,57469
	1	0,36153	0,60012	0,00709
	2	0,63847	0,39988	0,99291
	3	0,63847	0,60012	0,49291
	4	0,36153	0,39988	0,50709
	5	0,86153	0,10012	0,00709
	6	0,13847	0,89988	0,99291
7	0,13847	0,10012	0,49291	
8	0,86153	0,89988	0,50709	

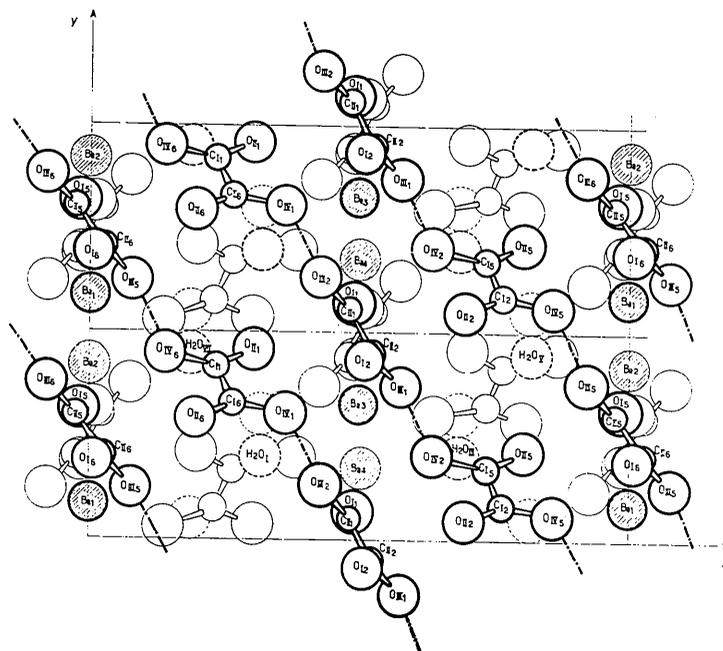


Fig. 2. Projection de la structure le long de Oz .

Tableau 3 (suite)

H ₂ O	1	0,31527	0,40314	0,21152
	2	0,68473	0,59686	0,78848
	3	0,68473	0,40314	0,28848
	4	0,31527	0,59686	0,71152
	5	0,81527	0,90314	0,21152
	6	0,18473	0,09686	0,78848
	7	0,18473	0,90314	0,28848
	8	0,81527	0,09686	0,71152
C(I)	1	0,23490	0,84534	0,03797
	2	0,76510	0,15466	0,96203
	3	0,76510	0,84534	0,46203
	4	0,23490	0,15466	0,53797
	5	0,73490	0,34534	0,03797
	6	0,26510	0,65466	0,96203
	7	0,26510	0,34534	0,46203
	8	0,73490	0,65466	0,53797
C(II)	1	0,47517	0,10321	0,01949
	2	0,52483	0,89679	0,98051
	3	0,52483	0,10321	0,48051
	4	0,47517	0,89679	0,51949
	5	0,97517	0,60321	0,01949
	6	0,02483	0,39679	0,98051
	7	0,02483	0,60321	0,48051
	8	0,97517	0,39679	0,51949

Description et interprétation de la structure

Les molécules d'acide oxalique sont situées dans des couches parallèles au plan (xOy) placées respectivement à l'origine et au milieu de la maille. Chaque couche est

constituée de chaînes parallèles et infinies dont la direction est celle de la rangée [120] pour le plan passant par l'origine, ou de la rangée $[\bar{1}20]$ pour le plan situé en $z = \frac{1}{2}$. Ces chaînes sont composées alternativement d'ions $(C_2O_4)^{2-}$ et de molécules d'acide oxalique, reliés par des liaisons hydrogène O-H...O de longueur 2,45 Å provenant de la molécule d'acide oxalique libre. L'unité de translation le long de la chaîne est constituée de $(C_2O_4H_2 + C_2O_4^{2-})$ les plans de ces deux groupements faisant entre eux un angle d'une soixantaine de degrés. Les atomes de baryum et les molécules d'eau viennent se placer entre les couches (Fig. 1 et 2).

Caractéristiques des groupements C_2O_4

Les centres de symétrie du groupe spatial sont des centres d'inversion pour chacun des deux groupements C_2O_4 , le pôle étant placé au milieu de la liaison C-C, mais les deux distances C-O issues d'un même atome de carbone, ainsi que les deux angles C-C-O correspondants sont très différents pour $(C_2O_4)(I)$ et $(C_2O_4)(II)$.

D'après Hahn (1957), le groupe carboxylique complètement ionisé possède une symétrie supplémentaire par rapport à la liaison C-C. Les longueurs des liaisons C-O sont alors égales à 1,26 Å et font entre elles un angle de 125° tandis que les deux angles C-C-O valent 117° 5. Dans $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, l'ion $(C_2O_4)(I)$

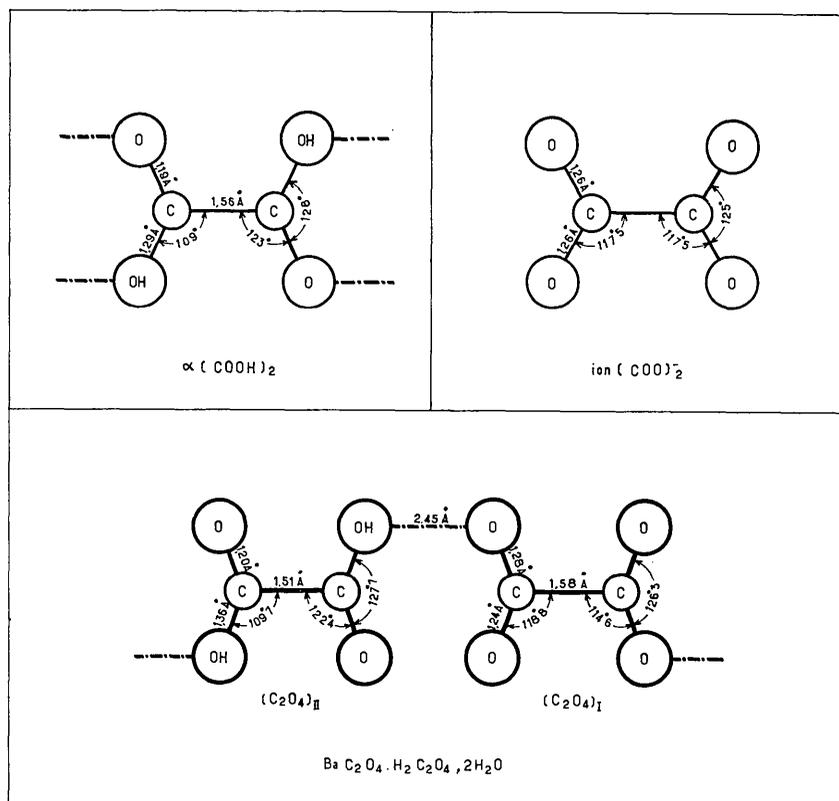


Fig. 3. Comparaison entre les longueurs des liaisons et des angles dans la molécule d'acide oxalique libre, l'ion oxalate et les radicaux observés dans $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

s'approche de cette symétrie. En effet les distances C—O sont respectivement 1,24 et 1,28 Å avec un angle O—C—O de 125° et les angles C—C—O correspondants valent 118 et 115° (Tableau 4, Fig. 3). Les valeurs sont assez proches de celles trouvées par Hahn pour conclure que le groupement $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{I})$ est un ion oxalate. En accord avec les observations de divers auteurs, dont les conclusions sont exposées dans le paragraphe suivant, l'écart à la symétrie parfaite peut s'expliquer par l'existence d'une liaison hydrogène forte entre l'un des oxygènes du groupement avec le radical OH de l'autre (distance C—O(IV-6) égale à 1,28 Å), tandis que le second atome d'oxygène ne réalise qu'une liaison hydrogène extrêmement faible avec l'un des protons de la molécule d'eau (distance C—O(II-1), égale à 1,24 Å).

Tableau 4. Distances et angles dans le radical $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{I})$

	<i>d</i>	$\sigma(d)$
C(I-1) — O(II-1)	1,24 Å	0,05 Å
C(I-1) — O(IV-6)	1,29	0,05
C(I-1) — C(I-6)	1,58	0,08
O(II-1) — C(I-1) — O(IV-6)	126° 20'	
O(II-1) — C(I-1) — C(I-6)	118 50	
O(IV-6) — C(I-1) — C(I-6)	114 36	

Le groupement $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{II})$ présente par contre une différence marquée entre les longueurs des liaisons C—O et les angles C—C—O correspondants. En effet, les valeurs mesurées sont respectivement 1,20 et 1,37 Å pour les liaisons, 122 et 109° pour les angles (Tableau 5, Fig. 3). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Cox, Dougill & Jeffrey (1952), Hahn (1957), Haas (1964) et Hodgson & Ibers (1969), qui montrent que, lorsque l'oxygène est engagé dans un radical OH, la liaison C—O est supérieure à la valeur trouvée dans un groupe carboxylique complètement ionisé et l'angle C—C—O correspondant inférieur à 117° 5. D'autre part les valeurs limites des distances qui séparent les atomes d'oxygène et de carbone sont au minimum de 1,205 Å pour la double liaison C=O, au maximum de 1,395 pour la simple liaison C—O. Le groupement $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{II})$ présente donc toutes les caractéristiques d'une molécule d'acide oxalique. L'oxygène O(III-2) séparé de l'oxygène O(IV-1) de l'autre groupement par une distance de 2,45 Å (liaison hydrogène) réalise avec le carbone C(II-1) une liaison de 1,37 Å et un angle O(III-2)—C(II-1)—C(II-2) de 109°. Il correspond au radical OH. L'oxygène O(I-1) correspond à la liaison C=O, avec les valeurs O(I-1)—C(II-1)=1,21 Å et O(I-1)—C(II-1)—C(II-2)=122°.

Tableau 5. Distances et angles dans le radical $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{II})$

	<i>d</i>	$\sigma(d)$
C(II-1) — O(I-1)	1,21 Å	0,06 Å
C(II-1) — O(III-2)	1,37	0,05
C(II-1) — C(II-2)	1,52	0,06
O(I-1) — C(II-1) — C(II-2)	122° 25'	
O(I-1) — C(II-1) — O(III-2)	127 40	
O(III-2) — C(II-1) — C(II-2)	109 43	

Des valeurs analogues ont été trouvées dans l'acide oxalique anhydre $\alpha(\text{COOH})_2$ (1,19 et 1,29 Å, 123 et 109°) (Cox *et al.*, 1952), dans $\text{K}(\text{HC}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Haas, 1964) et dans $\text{K}_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hodgson & Ibers, 1969).

Il faut noter que les deux types de groupements (C_2O_4) présentent aussi une différence entre les longueurs de liaisons C—C [1,51 Å pour $(\text{COOH})_2$ et 1,57 Å pour $(\text{COO})_2$]. Mais d'après les résultats trouvés par Ahmed & Cruickshank (1953) et Haas (1964) ces variations ne peuvent être choisies comme critères pour différencier une molécule $(\text{COOH})_2$ d'un ion $(\text{COO})_2^-$. Enfin, la somme des angles des liaisons issues d'un atome de carbone étant respectivement de 359° 50' pour $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{I})$ et 360° pour $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{II})$, les molécules ne s'écartent pas notablement de la configuration plane.

Coordination du baryum

L'atome de baryum se trouve situé sur un axe binaire. Il est entouré par deux molécules d'eau et dix atomes d'oxygène formant un icosaèdre presque régulier. Les distances Ba—O sont comprises entre 2,82 et 3,29 Å. Sur les six oxygènes indépendants formant les sommets du polyèdre, deux appartiennent au groupement $(\text{COOH})_2$ (2,91 et 2,82 Å), deux à l'ion $(\text{COO})_2^-$ (2,88 et 2,91 Å), un oxygène provient du groupement $(\text{COO})_2^-$ (3,29 Å) translaté du paramètre *b* et le dernier appartient à la molécule d'eau (2,87 Å). (Fig. 4, Tableau 6).

Tableau 6. Polyèdre de coordination du baryum

	<i>d</i>	$\sigma(d)$
Ba — O(I-1')	2,92 Å	0,03 Å [(C_2O_4) (II')]
Ba — O(I-1)	3,29	0,03 [(C_2O_4) (II)]

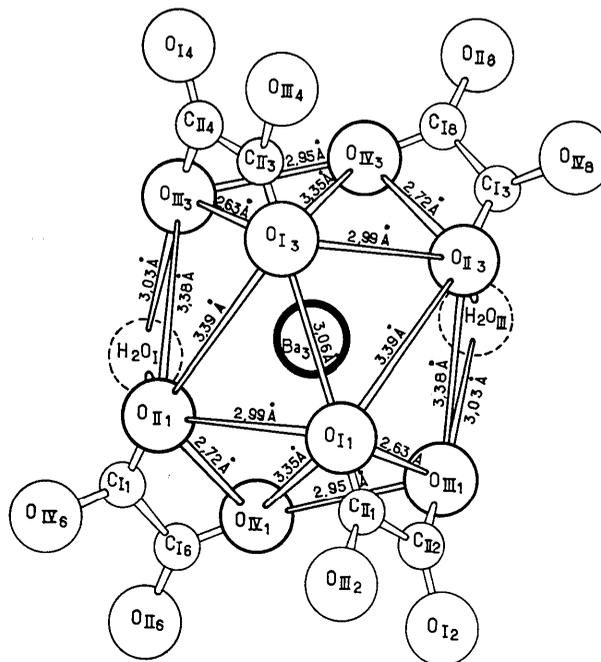


Fig. 4. Polyèdre de coordination du baryum.

Tableau 6 (suite)

	<i>d</i>	$\sigma(d)$	
Ba-----O(III-1)	2,88	0,04	[(C ₂ O ₄) (II)]
Ba-----O(II-1)	2,91	0,03	[(C ₂ O ₄) (I)]
Ba-----O(IV-1)	2,82	0,03	[(C ₂ O ₄) (I)]
Ba-----H ₂ O(I)	2,87	0,04	
O(I-1')---O(I-3')	3,06	0,06	
O(I-1')---O(II-3)	3,39	0,04	
O(I-1')---O(III-1)	2,64	0,05	
O(I-1')---O(IV-1)	3,35	0,04	
O(I-1')---O(II-1)	2,99	0,05	
O(III-1)---O(I-1)	3,69	0,05	
O(III-1)---O(II-3)	3,38	0,04	
O(III-1)---O(H ₂ O) (I)	3,04	0,05	
O(III-1)---O(IV-1)	2,95	0,04	
O(IV-1)---O(I-1)	3,10	0,04	
O(IV-1)---O(II-1)	2,72	0,05	
O(IV-1)---O(H ₂ O) (I)	3,09	0,06	
O(II-1)---O(H ₂ O) (I)	2,92	0,05	
O(H ₂ O) (I)-O(I-3)	3,06	0,04	

Le baryum assure donc la cohésion dans le cristal suivant deux directions:

- d'une part se réalise la liaison entre les chaînes d'ions oxaliques d'un même plan. Il n'existe en effet entre ces chaînes aucun mode de liaison. Seules les liaisons O-Ba-O dans lesquelles les deux oxygènes appartiennent à deux chaînes différentes assurent la cohésion entre elles et par conséquent la cohésion du cristal suivant **b**.

- d'autre part, grâce à la présence du baryum, est assurée la liaison entre plans oxaliques voisins. En effet (Tableau 7) la distance entre deux oxygènes les plus proches appartenant à deux couches est de 3,05 Å, valeur trop grande pour envisager l'existence d'un mode de liaison entre couches. Cette cohésion, suivant **c**, est donc assurée par les liaisons de type O-Ba-O.

Tableau 7. Distances les plus courtes séparant deux oxygènes appartenant à deux couches différentes

	<i>d</i>	$\sigma(d)$
O(I-1)---O(I-3)	3,06 Å	0,06 Å
O(II-1')---O(I-3)	3,39	0,04
O(II-1)---O(III-3)	3,39	0,04

Les molécules d'eau

Les molécules d'eau, comme les atomes de baryum, se placent entre les couches d'ions oxaliques. Se trouvant en position générale dans la maille, les huit molécules d'eau n'appartiennent qu'à un seul type d'H₂O. L'étude de l'environnement de cette molécule, hormis les proches voisins appartenant au même polyèdre de coordination du baryum, montre qu'une seule distance permet d'envisager l'existence d'une liaison (Tableau 8). Cette liaison, égale à 2,76 Å [$\sigma(d)$ = 0,05 Å] est réalisée entre la molécule d'eau (H₂O) (I) et l'oxygène O(II-1), d'un groupement (C₂O₄) (I) et correspond à une liaison hydrogène extrêmement faible, à la limite des valeurs généralement admises. Elle permet toutefois de localiser l'un des protons de la molécule d'eau. Les autres proches voisins sont à des distances supérieures à 3 Å.

Compte tenu de la liaison très faible (H₂O) (I)-O(II-1'), le second proton serait tourné vers O(II-7) [(H₂O) (I)-O(II-7) = 3,06 Å, $\sigma(d)$ = 0,06 Å] car l'angle O(II-7)-O(H₂O) (I)-O(II-1') vaut 106°, valeur peu différente de 104°⁵ trouvée dans la vapeur d'eau. En définitive, les molécules d'eau sont très peu liées dans la structure, leur rôle essentiel étant de fermer les polyèdres de coordination du baryum.

Tableau 8. Distances de l'oxygène de la molécule d'eau avec les atomes d'oxygène proches voisins

	<i>d</i>	$\sigma(d)$
O(H ₂ O) (I)-O(III-5)	3,22 Å	0,04 Å
O(H ₂ O) (I)-O(II-7)	3,06	0,06
O(H ₂ O) (I)-O(IV-6')	3,88	0,04
O(H ₂ O) (I)-O(II-1')	2,77	0,05
O(H ₂ O) (I)-O(H ₂ O) (VII)	3,65	0,06

Conclusion

L'étude structurale qui vient d'être présentée répond de façon satisfaisante aux questions posées dans l'introduction.

Tout d'abord, les huit molécules d'eau de la maille période se trouvent en position générale; par conséquent, la modification de la variance du système hydrate solide-H₂O gaz n'est pas due à l'existence de deux types d'eau mais au fait qu'à environ 95°C, l'énergie thermique apportée par élévation de température, atteint la valeur de l'énergie de liaison de la molécule d'eau dans le réseau.

D'autre part, les distances entre l'oxygène de l'eau et les autres atomes du cristal montrent qu'il s'agit en fait d'eau d'hydratation qui n'intervient au sein de la structure que par des liaisons bien plus faibles que la liaison hydrogène de type court. La molécule H₂O ne joue manifestement aucun rôle dans la cohésion de l'édifice cristallin, assurée complètement par les ions baryum. Cette constatation explique que l'eau puisse être partiellement éliminée du réseau sans modifier de façon notable le squelette cristallin.

De plus, l'analyse structurale a montré que les molécules d'eau se situent avec les ions baryum dans des couches parallèles au plan (*xOy*) ou plus spécialement encore dans des canaux dont la direction est celle de la rangée [010]. Ceci explique le caractère non stoechiométrique de l'eau en relation assez étroite avec le comportement thermique des zéolites.

Enfin, la question posée dans l'introduction et concernant la nature des groupements oxalates C₂O₄ semble également avoir trouvé une réponse. Les valeurs des distances et des angles de l'un d'eux se rapprochent très nettement de celles trouvées dans la molécule d'acide oxalique α alors que les valeurs de l'autre ne présentent que peu d'écart avec celles proposées par Hahn pour l'ion (C₂O₄)²⁻. Les molécules d'acide semblent donc différenciées des ions oxalates dans le cristal initial. Elles gardent vraisemblablement leur individualité dans la phase anhydre, ce qui explique le départ de

l'acide oxalique à température plus élevée. L'étude de la décomposition du sel $\text{BaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nous a en effet permis d'observer le dépôt, sur les parois froides de la thermobalance, de petits cristaux d'acide oxalique identifiés par analyse aux rayons X, cet acide s'étant bien entendu hydraté au contact de la vapeur d'eau contenue dans le tube.

L'ensemble de ces résultats conduit donc à écrire la formule du sel



ce qui traduit une représentation plus complète de ses propriétés. Nous indiquons par un astérisque que l'eau est liée faiblement par forces résiduelles.

Références

- AHMED, F. R. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 385.
 COX, E. G., DOUGILL, M. W. & JEFFREY, G. A. (1952). *J. Chem. Soc.* p. 4854.
 HAAS, D. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1511.
 HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.
 HODGSON, D. J. & IBERS, J. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 469.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
 MUTIN, J. C., WATELLE, G., PROTAS, J. & DUSAUSOY, Y. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* Sous presse.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1574

The Crystal Structure of $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

BY G. FERRARIS AND G. CHIARI

Istituto di Mineralogia dell'Università and III Sezione del Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R., via S. Massimo 24, 10123 Torino, Italy

(Received 21 July 1969)

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$ (C_{2h}^2). Unit-cell parameters are: $a_0 = 10.6586$ (17), $b_0 = 11.0107$ (22), $c_0 = 9.3940$ (14) Å, $\beta = 95^\circ 26'$ (1'). $Z = 4$, $D_m = 1.874$, $D_c = 1.843$ g.cm⁻³. The crystal structure was solved and refined using 2384 reflexions (95% of those accessible to Cu $K\alpha$ radiation) to a final R value of 0.05; hydrogen atoms were located and included in the refinement. The structure contains layers normal to [101] in which the two crystallographically independent Na atoms coordinate six oxygen atoms of the water molecules. The Na-polyhedra form chains along [010], which are joined by hydrogen bonds. The AsO_4 tetrahedra lie between these layers and link them by hydrogen bonds involving their own oxygen atoms and those of the water molecules.

The crystal structure of $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, described in this paper, was studied as part of a programme of structural research on acid and hydrated arsenates. After studying some Ca arsenates (Calleri & Ferraris, 1967; Ferraris, 1969; Ferraris & Chiari, 1970) we selected this Na arsenate because the ratio of cations to water molecules suggested that the oxygen atoms of the AsO_4 groups were not Na coordinated; this should permit a determination of distances and bond angles in an 'isolated' AsO_4 tetrahedron.

Experimental

Preparation and crystal data

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystals suitable for an X-ray study were obtained by recrystallization of the commercial product. It is possible to obtain single crystals with dimensions even larger than 1 cm by growing from a seed crystal in saturated aqueous solution at 60–80°C. The crystals always show a well-developed pinacoidal form and are thus usually tabular.

Several morphological studies have led to the classification of $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as monoclinic prismatic and these are reported in the literature (e.g. Porter & Spiller, 1956).

X-ray analysis (based both on Weissenberg and precession photographs and single-crystal diffraction) confirmed the monoclinic prismatic symmetry. The absent reflexions $h0l$ with $h+l$ odd and $0k0$ with k odd assigned the compound to the space group $P2_1/n$ (C_{2h}^2). The reciprocal unit-cell parameters were refined by a least-squares procedure using high θ angles, measured at room temperature on a single-crystal diffractometer ($\lambda\alpha_1 = 1.54050$, $\lambda\alpha_2 = 1.54434$ Å); the following values (standard deviations in parentheses) were obtained for the direct unit-cell parameters: $a_0 = 10.6586$ (17), $b_0 = 11.0107$ (22), $c_0 = 9.3940$ (14) Å, $\beta = 95^\circ 26'$ (1').

On the basis of our X-ray measurements, we can say that the axial ratio quoted in the literature ($a:b:c = 1.2294:1:1.3526$, $\beta = 97^\circ 14'$) agrees with that of a non-primitive unit-cell with parameters: $a_0 = 13.528$, $b_0 =$