

Compacité des Structures Cristallines d'Hydrates

PAR A. LECLAIRE ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide associé au CNRS n° 251, Laboratoire de Cristallographie, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 29 juin 1981, accepté le 25 septembre 1981)

Abstract

An analysis of chemical-formula-unit equivalent volumes is made for 187 anhydrous and hydrated crystalline compounds based on 46 inorganic salts. The hydrate-formula equivalent volume generally shows a regular increase with the number of water molecules; an estimate of the homogeneity of the packing arrangements of the structures is given. The mean volume occupied by a water molecule is deduced (24.5 \AA^3).

Introduction

L'importance du facteur compacité dans l'arrangement des éléments constitutifs des cristaux (ions, atomes, molécules) est reconnue depuis longtemps en cristallographie. Sa considération a permis de simplifier les descriptions de structures et d'exprimer les relations

qu'elles présentent; elle a également révélé des corrélations entre les exigences géométriques d'empilement et les structures adoptées. Ceci vaut pour les structures d'alliages (Frank & Kasper, 1958, 1959), de composés organiques (Kitaigorodsky, 1961), de composés minéraux (O'Keeffe & Andersson, 1977).

Au cours de notre étude structurale d'hydrates de sels minéraux, nous avons constaté plusieurs cas dans lesquels les volumes des mailles cristallines des hydrates d'un même sel variaient de façon assez régulière en fonction du degré d'hydratation (Fig. 1). Nous avons alors effectué un examen systématique de 187 composés pour lesquels la littérature fournit les données nécessaires et le présent article en rapporte les résultats.

Résultats

Les composés que nous avons pris en compte, de formule chimique $A_m B_n \cdot x H_2O$, correspondent à quarante six sels minéraux dont les anions A et les cations B figurent parmi les suivants: A : Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , F^- , $P_3O_9^{3-}$, WO_3^{2-} , XeO_6^{4-} ; B : H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , $(VO)^{2+}$. Le nombre de molécules d'eau, x , est zéro pour les sels anhydres considérés.

Pour chaque composé, connaissant les paramètres et le contenu de sa maille cristalline, nous déduisons un 'volume équivalent', $V_{eq} = V_{maille}/Z$, de son unité formulaire chimique $A_m B_n \cdot x H_2O$. Ce 'volume équivalent' a une valeur qui peut être schématiquement considérée comme la somme de deux termes: l'un représentant le volume occupé par les atomes et l'autre le volume entre les atomes; le dernier volume 'interatomique' dépend du mode d'empilement des atomes dans la structure. La considération de phases polymorphiques fournit une indication sur l'amplitude des variations observables de volumes équivalents pour des empilements différents. Dans le Tableau 1 nous donnons quelques exemples de composés polymorphiques anhydres et hydratés choisis parmi ceux que nous avons utilisés dans cette étude; on y observe des variations de volumes équivalents approximativement situées entre 1 et 20%.

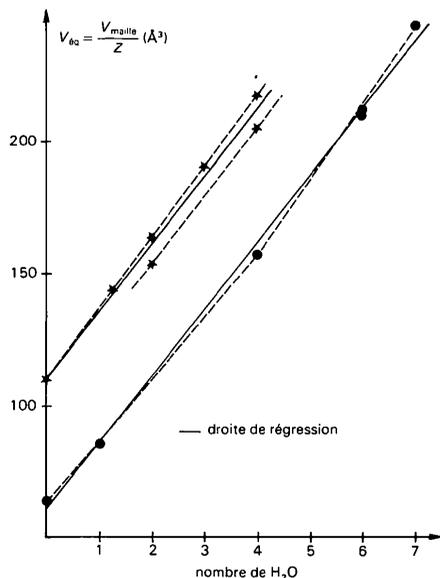


Fig. 1. Volumes équivalents des unités formulaires des composés anhydres et hydratés de $\star Ca(NO_3)_2$ et de $\bullet NiSO_4$.

Tableau 1. *Volumes équivalents des unités formulaires de composés présentant plusieurs phases polymorphiques*

| Composés | $V_{\text{eq}} (\text{Å}^3)$ | | $\Delta V_{\text{eq}} (\%)$ (le plus grand) |
|--------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|
| $B_n A_m \cdot xH_2O$ | | | |
| Na_2CO_3 | 76,11 (α) | 73,86 (β) | 62,08 (γ) 20,3 |
| $CaCO_3$ | 63,25 (vat) | 61,30 (cal) | 56,68 (ar) 11,0 |
| $MgSO_4$ | 68,10 (β) | 66,53 (α) | 2,3 |
| $VOSO_4$ | 81,80 (β) | 80,40 (α) | 1,7 |
| $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ | 195,94 (γ) | 177,20 (β) | 165,39 (α) 16,9 |
| $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ | 163,75 (β) | 154,30 (α) | 5,9 |
| $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 218,13 (β) | 205,60 (α) | 5,9 |
| $FeSO_3 \cdot 3H_2O$ | 130,46 | 124,37 | 4,8 |
| $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ | 163,66 (β) | 159,19 (α) | 2,8 |
| $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ | 208,1 (β) | 204,2 (α) | 1,9 |
| $NiNO_3 \cdot 4H_2O$ | 190,68 (β) | 188,29 (α) | 1,3 |

Volume équivalent des unités formulaires $A_m B_n \cdot xH_2O$: $V_{\text{eq}} = V_{\text{maille}}/Z$.

Ayant établi les volumes équivalents des unités formulaires des composés nous avons d'abord envisagé une répartition des composés en familles dont chacune est constituée par l'ensemble des composés anhydres et hydratés d'un même sel. Pour chaque famille nous avons calculé les coefficients de la droite de régression des volumes équivalents en fonction du degré d'hydratation. Le Tableau 2 répertorie les paramètres obtenus et la Fig. 2 est un histogramme des pentes des droites de régression des familles. Les pentes des droites de régression représentent des volumes équivalents moyens attribués aux molécules d'eau dans les familles. Ces volumes prennent en compte là aussi non seulement les volumes attribuables aux molécules d'eau mais ceux dûs aux variations de compacité structurale des hydrates des familles. Pour les 46 familles considérées

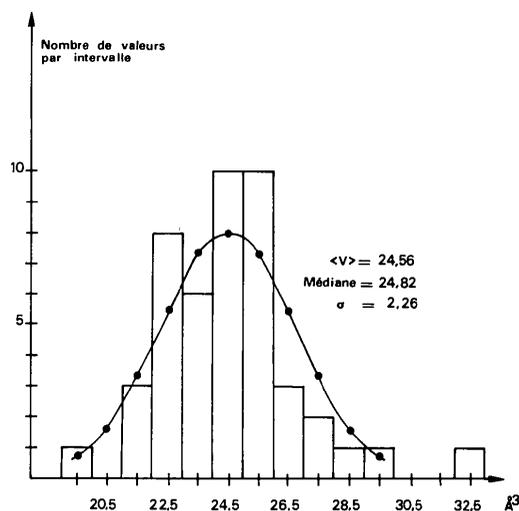


Fig. 2. Histogramme des droites de régression des familles d'hydrates.

on obtient des volumes équivalents médian et moyen attribués aux molécules d'eau dont les valeurs sont respectivement 24,8 et 24,6 Å³ et un écart type $\sigma = 2,3 \text{ Å}^3$.

Nous avons également déterminé les différences entre les volumes équivalents d'unités formulaires, $A_m B_n \cdot xH_2O$, des composés aux divers degrés d'hydratation dans chaque famille et les avons ramenées à une molécule d'eau, $\Delta V_{\text{eq}}/\Delta x$. Ceci fournit 313 valeurs à partir desquelles est établi l'histogramme de la Fig. 3. Pour 304 valeurs comprises entre 13 et 35 Å³ la médiane et la moyenne sont respectivement 24,4 et 24,3 Å³ et l'écart type vaut $\sigma = 3,5 \text{ Å}^3$. Les valeurs situées en dehors du domaine 13–35 Å³ correspondent

Tableau 2. *Paramètres des droites de régression $V'_{\text{eq}} = Vx + V_0$ des composés $A_m B_n \cdot xH_2O$*

| (1) | (2) | (3) | (4) | (4 ₂) | (4 ₃) | (4 ₄) |
|-----------------------------------------------|-----|-----------------------------------------------------------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| BaCl ₂ * | 4 | 0 _u ; 0 _{cu} ; 1; 2 | 0,94 | 19,14 | 93,60 | 4,12 |
| CaBr ₂ | 2 | 0 _u ; 6 | | 22,27 | 98,21 | |
| CaCl ₂ | 6 | 0; 2; 4 α ; 4 β ; 4 γ ; 6 | 0,95 | 21,97 | 88,02 | 4,66 |
| CaCO ₃ | 5 | 0 _u ; 0 _u ; 0 _u ; 1; 6 | 1 | 21,39 | 60,42 | 0,02 |
| Ca(NO ₃) ₂ | 7 | 0; 1,235; 2 α ; 2 β ; 3; 4 α ; 4 β | 0,98 | 25,63 | 110,11 | 2,41 |
| CaSeO ₄ | 3 | 0; 0,5; 2 | 0,93 | 32,41 | 70,59 | 7,48 |
| CdBr ₂ | 2 | 0; 4 | | 26,21 | 85,46 | |
| CdCl ₂ | 4 | 0; 1; 2,5; 4 | 1 | 24,97 | 76,22 | 1,62 |
| Cd(NO ₃) ₂ | 4 | 0 α ; 0 β ; 2; 4 | 1 | 24,73 | 104,82 | 4,13 |
| CoCl ₂ | 3 | 0; 2; 6 | 1 | 23,75 | 63,02 | 0,37 |
| Co(NO ₃) ₂ | 5 | 0; 2; 4; 6 α ; 6 β | 1 | 24,78 | 99,60 | 3,02 |
| CoSO ₄ | 7 | 0 _u ; 0 _u ; 0 _u ; 1; 4; 6; 7 | 1 | 25,13 | 65,99 | 4,17 |
| CuSO ₄ | 4 | 0; 1; 3; 5 | 1 | 22,40 | 68,06 | 1,56 |
| FeCl ₂ | 3 | 0; 2; 4 | 1 | 25,02 | 64,72 | 1,12 |
| FeF ₂ | 2 | 0; 4 | | 22,28 | 36,48 | |
| FeF ₃ | 3 | 0; 3 α ; 3 β | | 23,16 | 52,46 | |
| FeSO ₃ | 4 | 0; 2,5; 3 α ; 3 β | 0,99 | 22,10 | 61,43 | 0,47 |
| FeSO ₄ | 4 | 0; 1; 4; 7 | 1 | 24,86 | 66,25 | 3,32 |
| HBr | 4 | 1; 2; 3; 4 | 0,99 | 23,88 | 40,60 | 2,18 |
| HCl | 3 | 1; 2; 3 | 0,99 | 24,46 | 33,50 | 2,27 |
| HClO ₄ | 5 | 1; 2; 2,5; 3; 3,5 | 0,94 | 27,66 | 60,06 | 6,03 |
| HNO ₃ | 4 | 0; 1 α ; 1 β ; 3 | 1 | 21,78 | 53,66 | 0,93 |
| H ₂ SO ₄ | 3 | 1; 2; 4 | 1 | 26,97 | 70,48 | 1,20 |
| KF | 3 | 0; 2; 4 | 1 | 27,96 | 37,70 | 0,63 |
| LiI | 3 | 0; 1; 3 | 1 | 25,6 | 54,07 | 0,27 |
| MgCl ₂ | 3 | 0; 6; 12 | 0,99 | 29,10 | 57,76 | 14,15 |
| MgCO ₃ | 4 | 0; 2; 3; 5 | 0,98 | 25,26 | 42,10 | 6,92 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 3 | 0; 2; 6 | 1 | 26,02 | 102,09 | 2,60 |
| MgSO ₄ | 8 | 0 _u ; 0 _u ; 1; 4 α ; 4 β ; 5; 6; 7 | 0,99 | 24,91 | 64,94 | 4,85 |
| MnCl ₂ | 3 | 0; 2; 4 | 1 | 23,41 | 70,66 | 1,03 |
| Mn(NO ₃) ₂ | 4 | 1; 2; 4; 6 | 1 | 24,87 | 103,11 | 4,70 |
| MnSO ₄ | 3 | 0; 1; 4 | 1 | 22,80 | 72,49 | 0,28 |
| MnSeO ₄ | 4 | 0 α ; 0 β ; 1; 2 | 1 | 24,93 | 78,02 | 1,03 |
| Na ₂ CO ₃ | 6 | 0 α ; 0 β ; 0 γ ; 1; 7; 10 | 1 | 25,30 | 71,13 | 3,22 |
| NaOH | 8 | 0; 1; 2,5; 2,75; 3,1; 4; 5; 7 | 1 | 25,12 | 29,14 | 2,55 |
| Na ₃ P ₂ O ₇ | 5 | 0; 1; 1,5; 3; 6 | 0,98 | 28,66 | 187,92 | 9,39 |
| Na ₄ XeO ₆ | 3 | 2; 6; 8 | 1 | 22,44 | 140,06 | 0,78 |
| NiCl ₂ | 3 | 0; 2; 6 | 1 | 23,36 | 59,85 | 1,17 |
| Ni(NO ₃) ₂ | 5 | 0; 2; 4 α ; 4 β ; 6 | 1 | 23,04 | 97,55 | 0,32 |
| NiSO ₄ | 6 | 0; 1; 4; 6 _{mono} ; 6 _{tétr} ; 7 | 1 | 25,24 | 61,00 | 3,83 |
| NiSeO ₄ | 3 | 0; 1; 6 | 1 | 25,20 | 68,76 | 0,78 |
| SrBr ₂ | 3 | 0; 1; 6 | 1 | 24,73 | 92,44 | 3,99 |
| SrCl ₂ | 3 | 0; 2; 6 | 0,99 | 22,96 | 80,30 | 4,88 |
| Sr(NO ₃) ₂ | 2 | 0; 4 | | 22,49 | 117,72 | |
| VOSO ₄ | 7 | 0 α ; 0 β ; 1; 3; 5 α ; 5 β ; 6 | 0,99 | 24,15 | 85,31 | 4,94 |
| ZnSO ₄ | 4 | 0; 1; 4; 7 | 1 | 25,18 | 65,31 | 3,41 |

Notes: (1) Formules chimiques des sels $A_m B_n$. (2) Nombres d'hydrates $A_m B_n \cdot xH_2O$ considérés. (3) Valeurs de x des hydrates considérés. (4) Paramètres des droites de régression $V'_{\text{eq}} = Vx + V_0$ relatives aux volumes équivalents; (4₁) coefficient de corrélation, r^2 ; (4₂) V ; (4₃) V_0 ; (4₄) $\sigma_p = [(1/n) \sum (V'_{\text{eq}} - V_{\text{eq}})^2]^{1/2}$, écart quadratique moyen des volumes équivalents expérimentaux à la droite de régression. Lorsqu'il existe des polymorphes le calcul de σ_p a été fait en considérant le volume équivalent moyen de ces polymorphes.

* Les références ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36443; 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.

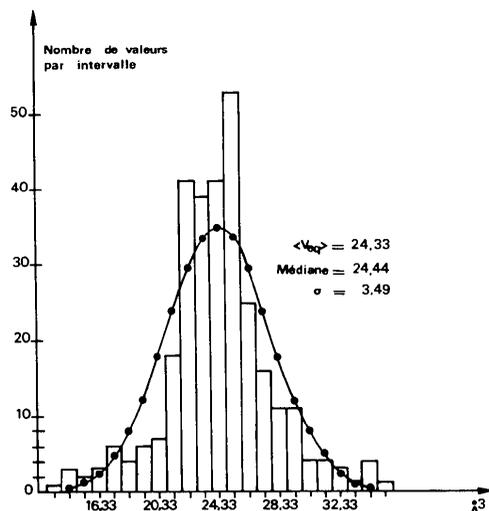


Fig. 3. Histogramme des valeurs $\Delta V_{\text{éq}}/\Delta x$ dans les familles d'hydrates $A_m B_n \cdot xH_2O$.

à des variations de volumes où sont impliquées soit des phases polymorphiques soit des composés présentant des particularités structurales plutôt exceptionnelles. Par exemple on trouve $8,2 \text{ \AA}^3$ par molécule d'eau en considérant la différence des volumes équivalents entre $\text{CaCl}_2 \cdot 4H_2O$ γ et $\text{CaCl}_2 \cdot 6H_2O$, on trouve un écart entre les volumes équivalents des composés anhydre et monohydraté de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, d'environ 10 \AA^3 qui s'explique par l'existence dans la structure de l'anhydre de vides, dont une légère extension fournit les sites de l'eau dans la structure du monohydrate. Il s'avère encore que ce sont à des particularités structurales des types précédents que l'on doit également plusieurs des valeurs extrêmes du domaine 13–35 \AA^3 .

Conclusion

Les observations faites dans cette étude des hydrates conduisent aux conclusions suivantes:

(1) La valeur du volume équivalent des molécules d'eau et sa variation pour des paires de composés dans les familles ne nous sont pas apparues liées à la coordination des molécules d'eau ou à un type structural donné des composés, sauf cas très particulier. Aussi nous semble-t-il hasardeux de prévoir certains traits structuraux pour un hydrate d'une famille à partir de la simple connaissance des paramètres et de la composition de sa maille.

(2) Il ressort du Tableau 2 que les volumes équivalents, $V_{\text{éq}}$, des unités formulaires $A_m B_n \cdot xH_2O$ des composés sont dans chacune des familles liés linéairement au degré d'hydratation d'une façon plus ou moins approchée dont rend compte la valeur de l'écart

Tableau 3. Volumes équivalents de l'unité formulaire $(MM')Cl_2 \cdot xH_2O$ de chlorures de deux cations (\AA^3)

| $(MM')Cl_2 \cdot xH_2O$ | | $(V_{\text{éq}})_1$ | $(V_{\text{éq}})_2$ | $\Delta V_{\text{éq}}$ |
|-----------------------------------------------------|-------|---------------------|---------------------|------------------------|
| $\text{CdCa}_2\text{Cl}_6 \cdot 12H_2O$ | 4 | 175,97 | 172,64 | 3,33 |
| $\text{Cd}_3\text{Ca}_2\text{Cl}_{10} \cdot 18H_2O$ | 3,6 | 166,51 | 162,66 | 3,85 |
| $\text{Cd}_3\text{CaCl}_8 \cdot 8,5H_2O$ | 2,125 | 130,64 | 129,72 | 0,92 |
| $\text{Cd}_2\text{CaCl}_6 \cdot 6H_2O$ | 2 | 128,09 | 122,79 | 5,30 |
| $\text{Cd}_2\text{CaCl}_{12} \cdot 11H_2O$ | 1,833 | 123,04 | 122,07 | 0,97 |
| $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12H_2O$ | 4 | 174,74 | 170,67 | 4,07 |
| $\text{Cd}_2\text{NiCl}_{10} \cdot 10H_2O$ | 2 | 122,24 | 121,40 | 0,84 |
| $\text{Cd}_2\text{NiCl}_6 \cdot 12H_2O$ | 4 | 168,50 | 171,46 | -2,96 |
| $\text{CdNi}_2\text{Cl}_6 \cdot 12H_2O$ | 4 | 160,89 | 160,63 | 0,26 |
| $\text{Cd}_2\text{MgCl}_6 \cdot 12H_2O$ | 4 | 175,45 | 173,76 | 1,69 |
| $\text{CdMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12H_2O$ | 4 | 174,81 | 166,16 | 8,65 |

$(V_{\text{éq}})_1$: volume calculé à partir des paramètres des droites de régression. $(V_{\text{éq}})_2$: volume calculé à partir des paramètres et du contenu de la maille.

Tableau 4. Volumes équivalents de H_2O dans les phases polymorphiques de la glace

| | I_h | I_c | II_{rh} | II_o | III_o |
|---------------------|---------|--------|-----------|----------|---------|
| $V (\text{ \AA}^3)$ | 32,43 | 32,13 | 25,29 | 24,39 | 26,83 |
| | III_q | VI_q | VII_o | $VIII_c$ | |
| $V (\text{ \AA}^3)$ | 26,20 | 22,76 | 17,97 | 28,52 | |

quadratique moyen σ_R . Aux plus faibles valeurs de σ_R correspond la plus grande homogénéité de compacité des structures des membres de la famille ou la plus grande régularité dans l'évolution de leur compacité avec le degré d'hydratation.

Il apparaît également que les familles pour lesquelles $\sigma_R > 2,50$ sont celles qui, à quelques exceptions près, comportent des hydrates de degré d'hydratation égal ou supérieur à 5. Or, pour la plupart de ces familles, les structures des composés $A_m B_n \cdot xH_2O$ avec $x \geq 5$ manifestent une nette diminution de la compacité par rapport aux structures des composés pour lesquels $x < 5$ (Fig. 1).

A partir des paramètres des droites de régression (Tableau 2) nous avons calculé des volumes équivalents pour les unités formulaires $(MM')Cl_2 \cdot xH_2O$ des hydrates des chlorures de deux cations que nous étudions (Tableau 3), nous observons qu'ils sont proches des volumes équivalents expérimentaux.

(3) Les valeurs à partir desquelles l'histogramme de la Fig. 3 a été établi fournissent un volume moyen attribuable à une molécule d'eau qui est de l'ordre de $24,5 \text{ \AA}^3$ dans les hydrates étudiés. Cette valeur correspond approximativement à la moyenne des volumes équivalents d'une molécule d'eau dans les diverses variétés polymorphiques de la glace (Tableau 4).

Références

- FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 184–190.
 FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 483–499.
 KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
 O'KEEFFE, M. & ANDERSSON, S. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 914–923.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 727–729

Structure Cristalline du Sulfure d'Europium et de Bismuth Eu_2BiS_4

PAR P. LEMOINE, D. CARRÉ ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique),
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,
 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 26 mars 1981, accepté le 10 septembre 1981)

Abstract

Eu_2BiS_4 crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pnam$, with $a = 11.579$ (9), $b = 14.523$ (8), $c = 4.089$ (1) Å, $Z = 4$. The crystal structure has been determined from four-circle diffractometer data by direct methods and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method. The final R value is 0.05 for 795 reflexions. Eu has two oxidation states. Eu^{II} and Eu^{III} are respectively in eightfold and sevenfold coordination. The Bi atom has an octahedral environment.

Introduction

Au cours de l'étude du système $\text{Eu}_3\text{S}_4\text{--Bi}_2\text{S}_3$, des monocristaux d'une phase nouvelle ont été isolés à partir d'une préparation obtenue par mélange de Bi_2S_3 et Eu_3S_4 (et non 3 EuS + S) en quantités stoechiométriques, en ampoule de silice scellée sous vide, chauffée à 1223 K et refroidie lentement. La composition de la phase obtenue étant difficilement définie par voie chimique, l'étude structurale qui suit a été entreprise. Au cours de ce travail, il s'est avéré que la formule est Eu_2BiS_4 et fait intervenir un atome trivalent et un atome divalent d'europium; il en résulte que cette phase n'est pas située dans le système $\text{Eu}_3\text{S}_4\text{--Bi}_2\text{S}_3$ mais dans son voisinage, à l'intérieur du ternaire $\text{Eu}_3\text{S}_4\text{--EuS--Bi}_2\text{S}_3$.

Données cristallographiques

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de couleur grise, ayant la forme d'une aiguille allongée parallèlement à la direction \mathbf{c} , de dimensions $6 \times 25 \times 44$ μm . Les extinctions systématiques correspondent aux deux groupes d'espace $Pna2_1$ et $Pnam$.

0567-7408/82/030727-03\$01.00

La densité obtenue expérimentalement est égale à $5,9$ (3) Mg m^{-3} . Ce résultat implique l'existence de quatre groupements formulaires Eu_2BiS_4 par maille et une masse volumique calculée de $6,19$ Mg m^{-3} . Le coefficient linéaire d'absorption est égal à $43,4$ mm^{-1} .

Les intensités des facteurs de structure sont collectées à l'aide d'une diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex $P2_1$, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur à lame de graphite) jusqu'à l'angle 2θ de 65° . Nous avons utilisé pour la mesure de chaque réflexion, un balayage $\omega\text{--}2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondants respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Nous conservons les 795 réflexions indépendantes dont les intensités I sont telles que $I > 3\sigma(I)$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_r sur la variation des réflexions de référence, par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_r^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type relatif sur l'instabilité σ_r , égal à 0,036, a été déterminé à partir de l'intensité des réflexions d'indices 002 et 320, choisies comme réflexions de référence et vérifiées toutes les 50 mesures.

Ces intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation et mises en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. L'absorption est importante dans ce cristal et il a été indispensable d'en assurer la correction. Celle-ci a été réalisée au moyen du programme de Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Nous remarquons alors que les intensités I_{hkl} et $I_{h'k'l'}$ sont semblables lorsque l et l' sont de même parité. Tous les atomes sont donc situés dans des plans de symétrie perpendiculaires à l'axe c . Le groupe le plus vraisemblable est donc le groupe spatial $Pnam$ qui possède des miroirs ($z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$). Dans *International*
 © 1982 International Union of Crystallography