

Une Nouvelle Echelle des Rayons Ioniques de Pauling

PAR PHILIPPE VIEILLARD

Pédologie, Pétrologie et Métallogénie de la Surface, 40 *ave du Recteur Pineau*, 86022 *Poitiers CEDEX*, France

(Reçu le 6 septembre 1986, accepté le 13 juillet 1987)

Abstract

To know effective electronic polarizabilities of ions in a crystalline compound, allowing the calculation of the enthalpy of formation [Vieillard & Tardy (1987). *Am. J. Sci.* in the press], a standard set of values of polarizabilities and ionic radii of ions in the free state is required. The set of values of electronic polarizabilities of ions for crystalline compounds are determined. A set of values of ionic radii in the free state is proposed in this work. These values have been calculated from those of Pauling and then modified by minimization of the difference between the enthalpy of formation calculated and observed for several minerals. From this set, it is shown that the effective ionic radii of ions calculated in oxides show a better agreement with observed values.

Introduction

Vieillard (1982) et Vieillard & Tardy (1987) ont proposé une méthode de calcul des enthalpies de formation des minéraux oxygenés basée sur leur connaissance affinée des structures cristallines. Cette méthode fait appel à plusieurs paramètres qui sont la distance moyenne cation-oxygène, la plus petite distance cation oxygène, le volume moléculaire et l'indice de réfraction. L'enthalpie de formation d'un minéral par rapport à ses oxydes constituants nécessite le calcul des polarisabilités effectives des ions d'un minéral qui peuvent être estimées à partir de la relation de Shanker, Kumar & Verma (1973) en utilisant les valeurs sélectionnées des polarisabilités électroniques et des rayons cristallins des ions considérés à l'état libre.

Il est bien connu, du point de vue de la mécanique quantique, que la distribution de la charge d'un ion libre s'étend indéfiniment. Dans un cristal ionique idéal, où chaque électron de valence est supposé localisé sur l'ion, on fixerait une limite à laquelle la fonction d'onde disparaîtrait. L'étendue radiale de l'ion le long de l'axe joignant l'ion le plus proche peut être utilisée pour mesurer la taille d'un ion et être appelée rayon cristallin. En réalité, l'examen des cartes de densité électronique des composés solides (Krug, Witte & Wolfel, 1955; Witte & Wolfel, 1955; Meisalo & Inkinen, 1967) montre qu'il y a un minimum bien défini le long de l'axe séparant les

deux ions pouvant atteindre 0,1 à 0,2 électrons \AA^{-1} sans jamais être nulle. La déformation qui a lieu dans la distribution de la charge d'un ion passant de l'état libre à un cristal se traduit par une déformation commune aux deux ions constituant le cristal, c'est à dire par un éloignement de l'électron de la couche extérieure de l'ion positif et un rapprochement de l'électron de la couche extérieure de l'ion négatif. Ces faits ont été indirectement démontrés par le potentiel de Madelung (Fajans & Joos, 1924) et par les analyses des réfractivités molaires des cristaux ioniques (Tessman, Kahn & Shockley, 1953).

De manière claire, le rayon cristallin d'un ion ou le rayon ionique devrait donc dépendre de la structure cristalline et de la nature de ses voisins. La taille des ions est elle même fonction du nombre de coordination qui pour autant pour les anions que pour les cations peut changer d'un composé à l'autre.

Goldschmidt, Barth, Lunde & Zachariassen (1926) et Zachariassen (1931) sont les premiers à avoir donné des listes de rayons ioniques. Plus tard, Ahrens (1952) et Pauling (1960) donnent une liste complète, pour les ions dans un environnement octaédrique (coordination 6). L'approche de Pauling retouchée par Ahrens, reste donc assez théorique et ne concerne que les séquences iso-électroniques. A côté de la méthode théorique de Pauling, une méthode statistique permet le calcul de rayons ioniques effectifs, ce sont les méthodes de Shannon & Prewitt (1969), Shannon (1976) et Wittaker & Muntus (1970).

Malheureusement ces valeurs sont tributaires d'un rayon ionique arbitraire de référence tel $r_{O^{2-}} = 1,40$ (Shannon & Prewitt, 1969) ou $1,32 \text{\AA}$ (Wittaker & Muntus, 1970) pour retenir une valeur attribuée à l'ion oxygène en coordination 6.

Le but de ce travail est double: il propose d'abord un jeu de valeurs de rayons ioniques d'ions à l'état libre et ensuite par la relation de Shanker *et al.* (1973) il montre la possibilité de calculer les rayons cristallins ou les rayons ioniques effectifs des ions dans les oxydes.

Méthode de calcul

La polarisabilité moléculaire d'un composé, α_m , se calcule par la formule de Lorentz à partir du volume

moléculaire et de l'indice de réfraction:

$$\alpha_m = (3V/4\pi)[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]. \quad (1)$$

Dans un cristal du type NaCl, la polarisabilité effective du cation α_+^c et de l'anion α_-^c ainsi que les rayons effectifs du cation r_+^c et de l'anion r_-^c sont reliés respectivement à la polarisabilité moléculaire α_m et à la distance moyenne cation-anion, d , par les expressions suivantes:

$$\alpha_m = \alpha_+^c + \alpha_-^c \quad (2)$$

$$d = r_+^c + r_-^c. \quad (3)$$

Si on considère maintenant un autre composé du type fluorite ($A_2^+B^{2-}$), les équations (2) et (3) s'écriront de la manière suivante:

$$\alpha_m = 2\alpha_+^c + \alpha_-^c \quad (4)$$

$$d = r_+^c + r_-^c. \quad (5)$$

Dans le cas des oxydes trivalents comme par exemple Al_2O_3 , on aura:

$$\alpha_m = 2\alpha_+^c + 3\alpha_-^c \quad (6)$$

$$d = r_+^c + r_-^c. \quad (7)$$

Ici d est pris comme la distance moyenne; en réalité dans certains composés, il existe deux types de distances conduisant nécessairement à deux types de rayons effectifs de l'oxygène, dans tout ce qui suivra, on considèrera le paramètre d représentatif de la distance moyenne (pour un même nombre de coordination).

Pour relier la taille de l'ion libre à sa polarisabilité électronique, Wasasjerna (1923) a proposé, en considérant la série des composés ayant des ions alcalins, alcalino-terreux, halogénures et chalcogénures, que leurs rayons ioniques étaient proportionnels à la racine quatrième de leur polarisabilité. Cette hypothèse a été reprise par Ruffa (1963) mais Shanker & Verma (1975) ont démontré que cette hypothèse n'est pas vérifiée pour certains composés comme TiO_2 et proposent une relation analogue à celle de Shanker *et al.* (1973) par les expressions suivantes:

$$\alpha_+^c/\alpha_+ = [r_+^c/r_+]^3 \quad (8)$$

$$\alpha_-^c/\alpha_- = [r_-^c/r_-]^3 \quad (9)$$

dans lesquelles α_+ et α_- d'une part, et r_+ et r_- d'autre part représentent respectivement les polarisabilités et les rayons ioniques des cations et des anions pris à l'état libre.

Cette relation récente a été utilisée par de nombreux auteurs (Teillet, Calage & Varet, 1982; Teillet & Courbion, 1985) pour estimer les polarisabilités effectives des ions dans un cristal donné.

Notion de rayon ionique ou rayon cristallin des ions à l'état libre

Les polarisabilités électroniques des ions à l'état libre ont été empruntées à la littérature et ensuite sélectionnées par Vieillard (1982). La détermination des rayons cristallins standards est délicate car elle fixe toute l'échelle des valeurs des rayons ioniques effectifs dans les cristaux. Plusieurs auteurs ont chacun proposé un jeu de valeurs théoriques des rayons cristallins mais par des méthodes différentes. Goldschmidt *et al.* (1926) ont utilisé les paramètres empiriques des réseaux cristallins des composés d'halogénures et de chalcogénures d'alcalins et d'alcalinoterreux pour définir le rayon ionique comme la valeur moyenne des valeurs observées sur les différents composés. Zachariasen (1931) a repris les valeurs empiriques de rayons ioniques de Goldschmidt et a proposé en faisant varier la coordinance, une nouvelle échelle de valeurs de rayons ioniques univalent des ions polyvalents. Enfin, Pauling (1960) a obtenu un jeu de rayons ioniques univalent des ions polyvalents basé sur des calculs théoriques reposant sur l'effet 'écran'. On rappelle que le rayon univalent d'un ion multivalent représente le rayon de l'ion placé dans un cristal du type NaCl fictif et supposé ionique. Le rayon univalent est ensuite transformé en un rayon standard par un facteur de correction lié au modèle de Born (phénomène de compression).

On a choisi initialement l'échelle des rayons cristallins de Pauling et on a supposé qu'ils représentaient les rayons ioniques des ions pris à l'état libre. Ces valeurs vont contribuer au calcul des polarisabilités électroniques effectives des ions de nombreux minéraux tels les oxydes, les silicates, les aluminates, les ferrites, les chromites et les hydroxydes. Les valeurs estimées des polarisabilités électroniques effectives des ions dans les minéraux vont permettre d'estimer alors l'enthalpie de formation par rapport aux oxydes des minéraux par la méthode du paramètre $\Delta_H O^{2-}$ de Vieillard & Tardy (1987).

Les valeurs initiales des rayons ioniques des rayons cristallins de Pauling considéré par Tosi (1964) comme les rayons cristallins des ions à l'état libre vont être légèrement modifiées de manière à ce que par les expressions (8) et (9) les valeurs calculées des polarisabilités électroniques effectives contribuent à minimiser l'écart entre l'enthalpie de formation par rapport aux oxydes calculées par la méthode de Vieillard (1982) et observées dans la littérature.

Ainsi pour 119 composés et 20 éléments, un jeu de valeurs des rayons cristallins à l'état libre est établi et donnée dans le Tableau 1.

La valeur du rayon ionique de l'oxygène considéré à l'état libre a été fixée à 1,49 Å, valeur largement supérieure à l'ensemble des valeurs proposées par les différents auteurs: 1,32 Å (Goldschmidt *et al.*, 1926); 1,40 Å (Pauling, 1960; Ahrens, 1952; Shannon &

Tableau 1. *Rayons cristallins standard des ions de Goldschmidt et al. (1926) (G^*); Pauling (1960) (P^*); Zachariasen (1931) (Z^*) et rayons cristallins standard des ions à l'état libre proposée dans ce travail (V^*)*

Ion	Rayons ioniques théoriques				Ion	Rayons ioniques théoriques			
	G^*	P^*	Z^*	V^*		G^*	P^*	Z^*	V^*
H ⁺	—	—	—	0,1	Mn ²⁺	0,91	0,80	—	0,833
Li ⁺	0,78	0,68	0,60	0,67	Co ²⁺	0,82	0,72	—	0,735
Na ⁺	0,98	0,95	0,98	0,97	Ni ²⁺	0,78	0,69	—	0,71
K ⁺	1,33	1,36	1,33	1,30	Zn ²⁺	0,83	0,74	—	0,735
Be ²⁺	0,34	0,31	0,30	0,35	Al ³⁺	0,57	0,51	—	0,51
Mg ²⁺	0,78	0,65	0,65	0,725	Cr ³⁺	0,64	0,63	—	0,60
Ca ²⁺	1,06	0,99	0,94	0,99	Fe ²⁺	0,67	0,64	—	0,62
Sr ²⁺	1,27	1,13	1,10	1,15	Si ⁴⁺	0,39	0,48	—	0,42
Ba ²⁺	1,43	1,35	1,29	1,36	Zr ⁴⁺	0,87	0,79	—	0,72
Fe ²⁺	0,83	0,74	—	0,74	O ²⁻	1,32	1,40	1,46	1,49

Prewitt, 1969; Shannon, 1976); 1,46 Å (Zachariasen, 1950). En effet, on verra dans les exemples de calcul sur les oxydes que le rayon effectif de l'ion O²⁻ est beaucoup plus petit que l'on imagine et correspondrait aux mesures théoriques et expérimentales effectuées par Besançon (1982), Sasaki, Fujino & Takeuchi (1979) et Sasaki, Fujino, Takeuchi & Sadanaga (1980).

L'échelle de valeurs des rayons ioniques proposée dans ce travail semble présenter quelques différences avec celles proposées par d'autres auteurs, mais elles ne doivent pas être utilisées pour calculer la distance mais seulement être introduites comme les valeurs sélectionnées des polarisabilités électroniques effectives de Vieillard & Tardy (1987) dans les expressions (8) et (9) pour calculer les rayons cristallins effectifs ou les rayons ioniques absolus et les polarisabilités électroniques effectives dans les minéraux.

Rayons ioniques effectifs dans les cristaux

On a choisi, ici, les oxydes dont les structures cristallines et les paramètres cristallographiques sont bien connues. On s'est limité aux 19 oxydes qui ont été utilisées dans les travaux de Vieillard & Tardy (1987) lors de la minimisation de la différence entre l'enthalpie de formation par rapport aux oxydes calculées et observées pour les 119 composés. Le calcul des rayons ioniques effectifs a été effectué et donné dans le Tableau 2. On note qu'à partir de l'indice de réfraction et du volume moléculaire, la polarisabilité du cristal est calculée à partir de l'équation (1), les polarisabilités effectives et les rayons ioniques effectifs des oxydes sont obtenus à partir des relations (8) et (9) de Shanker *et al.* (1973), de la distance moyenne cation-oxygène et des valeurs adoptées des polarisabilités des cations et de l'oxygène à l'état libre (Vieillard, 1982) d'une part et des rayons ioniques des cations et de l'oxygène à l'état libre (Tableau 1).

La grande diversité de rayons ioniques de l'ion O²⁻ allant de 1,166 à 1,726 Å n'apparaît pas comme une

grande originalité puisque certains chercheurs comme Besançon (1982) ont montré par d'autres calculs faisant appel aux forces de liaisons électrostatiques que le rayon ionique 'absolu' de l'oxygène présentait une très grande variation, c'est-à-dire entre 1,1 à et 1,7 Å suivant la nature du composé.

On s'attend à une valeur inesthétique du rayon ionique de l'hydrogène par suite de la très courte distance de la liaison O-H. Il faut interpréter dans le sens que l'ion H⁺ est ponctuelle et son rayon ionique est nulle et celui de l'oxygène est égale à la distance moyenne O-H.

La variation du rayon ionique de l'oxygène varie avec l'électronégativité du cation. Plus le rayon cristallin de l'oxygène est gros, plus la liaison est ionique: ceci est vrai pour K₂O, SrO et BaO. A l'opposé, lorsque le rayon cristallin de l'oxygène diminue, la liaison devient de plus en plus covalente (Al₂O₃, SiO₂). On rejoint les conclusions théoriques de Gibbs & Boisen (1986) sur la variation du rayon de l'ion oxygène en fonction de l'ionocité de la liaison.

Notion de rapport de rayons ioniques $r_+^c/r_{O^{2-}}^c$

On rappelle que lorsqu'un cation supposé sphérique entouré d'anions sphériques, formant un polyèdre de coordination d'anions, la distance cation-anion peut être déterminée par la somme des rayons et le nombre maximal d'anions entourant, jusqu'à toucher le cation dépend de la taille relative de chacun des ions, autrement dit du rapport du rayon du cation sur celui de l'anion. Les valeurs correspondantes du rapport des rayons ioniques correspondant à un nombre de coordination maximal de 6 est 0,732 et celle caractérisant un nombre de coordination maximal de 4 est 0,414.

En comparant le rapport des rayons ioniques effectifs des cations de Shannon & Prewitt (1969) avec celles calculées dans ce travail (Tableau 3); on remarque que le rapport des rayons ioniques obtenues dans ce travail obéissent mieux à la règle du nombre de coordination. Ainsi le quartz, composé stable possède un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygènes (rapport 0,35) tandis que la stishovite, composé métastable a une coordinance 6 et voit son rapport des rayons ioniques (0,68) compatible avec la règle du nombre de coordination (Vieillard, 1986).

Remarques dernières

Les nouvelles valeurs de rayons ioniques de Pauling ont été obtenues à partir des anciennes valeurs par ajustements successifs lors de la minimisation entre les enthalpies de formation observées et estimées à partir des polarisabilités effectives des ions dans les composés. A partir des relations empiriques de Shanker *et al.* (1973), les rayons ioniques effectifs des

Tableau 2. Distance moyenne cation-oxygène, indice moyen de réfraction, volume moléculaire, polarisabilités effectives des actions et de l'oxygène, rayons ioniques effectifs du cation et de l'oxygène dans les oxydes

Oxyde	Distance (Å)	Réf.	Indice	Réf.	Volume (Å ³)	α_m (Å ³)	α_o^+ (Å ³)	α_o^{2-} (Å ³)	r_o^+ (Å)	r_o^{2-} (Å)
H ₂ O	1,0038	(a)	1,309	(k)	32,0543	1,470	-0,001	1,472	-0,206	1,210
Li ₂ O	1,997	(b)	1,644	(l)	24,515	2,119	0,027	2,065	0,643	1,354
Na ₂ O	2,403	(c)	1,467	(m)	42,738	2,831	0,146	2,540	0,952	1,451
K ₂ O	2,787	(c)	1,506	(m)	66,648	4,727	0,716	3,295	1,204	1,583
BeO	1,656	(d)	1,724	(n)	13,796	1,306	0,024	1,283	0,501	1,156
MgO	2,100	(e)	1,736	(n)	18,677	1,792	0,107	1,669	0,838	1,262
CaO	2,405	(e)	1,837	(n)	27,835	2,936	0,514	2,421	0,977	1,428
SrO	2,580	(f)	1,87	(n)	34,351	3,725	0,605	3,121	1,026	1,554
BaO	2,762	(c)	1,98	(n)	42,118	4,963	0,691	4,271	1,037	1,726
FeO	2,152	(f)	2,32	(n)	19,927	2,824	0,530	2,294	0,749	1,403
MnO	2,222	(e)	2,173	(n)	21,953	2,902	0,516	2,385	0,801	1,421
CoO	2,130	(e)	2,184	(m)	19,328	2,569	0,939	1,630	0,879	1,252
NiO	2,084	(c)	2,26	(n)	18,107	2,514	0,959	1,555	0,852	1,232
ZnO	1,978	(g)	2,018	(k)	23,808	2,876	0,126	2,750	0,488	1,490
Al ₂ O ₃	1,915	(h)	1,7654	(k)	42,465	4,194	0,118	1,319	0,749	1,166
Cr ₂ O ₃	2,025	(h)	2,878	(o)	50,299	8,505	0,183	2,713	0,542	1,483
SiO ₂	1,607	(i)	1,5472	(o)	37,448	2,836	0,025	1,405	0,416	1,191
ZrO ₂	2,159	(j)	2,173	(k)	35,651	4,173	1,104	1,804	0,864	1,295

Références des données cristallographiques (distances moyennes et volumes moléculaires): (a) Kuhs & Lehmann (1981); (b) ASTM N°. 12-254; (c) Wyckoff (1965); (d) Smith, Newkirk & Kahn (1964); (e) Robie, Bethke & Beardsley (1967); (f) Robie, Hemingway & Fisher (1978); (g) Abrahams & Bernstein (1969); (h) Newnham & de Haan (1962); (i) Smith & Alexander (1963); (j) Smith & Newkirk (1965).
Références des données optiques (indice moyen de réfraction): (k) Larsen & Berman (1933); (l) Weast (1980); (m) estimé dans Vieillard (1982); (n) Winchell & Winchell (1964); (o) Winchell (1932).

Tableau 3. Rapport des rayons ioniques de Shannon (1976) et ceux calculées dans ce travail pour les oxydes

Oxyde	r_o^+/r_o^{2-} (Shannon, 1976)	r_o^+/r_o^{2-} (ce travail)
Li ₂ O	0,42	0,47
Na ₂ O	0,70	0,66
K ₂ O	0,97	0,76
BeO	0,20	0,43
MgO	0,51	0,66
CaO	0,71	0,68
SrO	0,83	0,66
BaO	0,97	0,60
FeO	0,55	0,53
MnO	0,59	0,56
CoO	0,53	0,70
NiO	0,50	0,69
ZnO	0,43	0,33
Al ₂ O ₃	0,38	0,64
Cr ₂ O ₃	0,45	0,46
Fe ₂ O ₃	0,47	0,37
SiO ₂ (qu)	0,19	0,35
SiO ₂ (st)	0,29	0,68
ZrO ₂	0,57	0,67

ions peuvent être calculés connaissant la distance moyenne, l'indice de réfraction et le volume moléculaire des composés. En appliquant la relation aux oxydes, les valeurs des rayons ioniques effectifs des cations et de l'oxygène obtenues dans ce travail, présentent une plus grande variation, rendant le rapport des rayons ioniques effectifs cation/oxygène beaucoup plus compatible que ceux obtenus avec les valeurs empiriques des rayons ioniques de Shannon & Prewitt (1969).

Références

ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 1233-1236.
AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155-169.
BESANÇON, P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2379-2388.

FAJANS, K. & JOOS, G. (1924). *Z. Phys.* **23**, 1-46.
GIBBS, G. V. & BOISEN, M. B. JR (1986). Dans *Better Ceramics Through Chemistry II*, édité par C. J. BRINKER, D. E. CLARK & D. R. ULRICH, pp. 515-528. Pittsburgh: Materials Research Society.
GOLDSCHMIDT, V. M., BARTH, T., LUNDE, G. & ZACHARIASEN, W. H. (1926). *Skr. Nor. Vidensk. Akad. Oslo*, K1, N°. 2.
KRUG, J., WITTE, H. & WOLFEL, E. (1955). *Z. Phys. Chem.* **4**, 36.
KUHS, W. F. & LEHMANN, M. S. (1981). *Nature (London)*, **294**, 432-434.
LARSEN, E. S. & BERMAN, H. (1933). *US Geol. Surv. Bull.* **848**, 1-266.
MEISALO, V. & INKINEN, J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 58-65.
NEWHAM, R. E. & DE HAAN, Y. N. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 235-237.
PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 540. Ithaca: Cornell Univ. Press.
ROBIE, R. A., BETHKE, P. M. & BEARDSLEY, K. M. (1967). *US Geol. Surv. Bull.* **1248**, 87.
ROBIE, R. A., HEMINGWAY, B. S. & FISHER, J. R. (1978). *US Geol. Surv. Bull.* **1452**, 456.
RUFFA, A. R. (1963). *Phys. Rev.* **130**, 1412-1423.
SASAKI, S., FUJINO, K. & TAKEUCHI, Y. (1979). *Proc. Jpn Acad.* **55**, 43-48.
SASAKI, S., FUJINO, K., TAKEUCHI, Y. & SADANAGA, R. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 904-915.
SHANKER, J., KUMAR, N. & VERMA, M. P. (1973). *Indian J. Pure Appl. Phys.* **11**, 644-647.
SHANKER, J. & VERMA, M. P. (1975). *Phys. Rev.* **312**, 3449-3452.
SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.
SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
SMITH, D. K. & NEWKIRK, H. W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 983-991.
SMITH, D. K., NEWKIRK, H. W. & KAHN, J. S. (1964). *J. Electrochem. Soc.* **111**, 78-87.
SMITH, G. S. & ALEXANDER, L. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 462-471.
TEILLET, J., CALAGE, Y. & VARET, F. (1982). *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 863-869.
TEILLET, J. & COURBION, G. (1985). *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 559-563.
TESSMAN, J. R., KAHN, A. H. & SHOCKLEY, W. (1953). *Phys. Rev.* **92**, 890-895.

- TOSI, M. P. (1964). *Cohesion of Ionic-Solids in the Born Model*. Dans *Solid State Physics. Advances in Research and Applications*, édité par C. SEITZ & D. TURNBULL, Tome 16, pp. 1-120. New York: Academic Press.
- VIEILLARD, PH. (1982). *Modèle de Calcul des Énergies de Formation des Minéraux Bâti sur la Connaissance Affinée des Structures Cristallines*. *Sci. Géol. Mém.* Tome 69, p. 206.
- VIEILLARD, PH. (1986). *Bull. Soc. Fr. Minéral.* **109**, 219-238.
- VIEILLARD, PH. & TARDY, Y. (1987). *Am. J. Sci.* Sous presse.
- WASASJERNA, J. A. (1923). *Soc. Sci. Fenn. Commun. Phys. Nat.* **1**, 38, 1-25.
- WEAST, R. C. (1980). *Handbook of Chemistry and Physics*, p. 2454. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- WINCHELL, A. N. (1932). *Elements of Optical Mineralogy*. Partie II. *Description of Minerals*, 3^e éd., p. 459. New York: Wiley.
- WINCHELL, A. N. & WINCHELL, M. (1964). *The Microscopical Characters of Artificial Inorganic Solid Substances. Optical Properties of Artificial Minerals*, p. 439. New York: Academic Press.
- WITTAKER, E. & MUNTUS, R. (1970). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 945-956.
- WITTE, H. & WOLFEL, E. (1955). *Z. Phys. Chem.* **3**, 296.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*, Tome 1, p. 467. New York: Wiley.
- ZACHARIASEN, W. H. (1931). *Z. Kristallogr.* **80**, 137-153.
- ZACHARIASEN, W. H. (1950). *Proc. Am. Crystallogr. Assoc. Meet. Abstr.*, pp. 29-30.

Acta Cryst. (1987). **B43**, 517-523

A Neutron Diffraction and Thermogravimetric Study of the Hydrogen Bonding and Dehydration Behavior in Fluorapophyllite, $\text{KCa}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})\text{F}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, and its Partially Dehydrated Form*

BY K. STÅHL

Inorganic Chemistry 2, Chemical Center, University of Lund, PO Box 124, S-221 00 Lund, Sweden

Å. KVICIK

Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA

AND S. GHOSE

Department of Geological Science, University of Washington, Seattle, Washington 98195, USA

(Received 17 November 1986; accepted 24 July 1987)

Abstract

Single-crystal neutron diffraction studies have been performed on natural fluorapophyllite at 295 and 373 K, and on partially dehydrated fluorapophyllite (PDFA), $\text{KCa}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})\text{F}\cdot 7.4\text{H}_2\text{O}$, at 295 K. Space group $P4/mnc$, $Z=2$, $a=8.970$ (1), $c=15.792$ (4), $\lambda=1.1598$ (1) Å at 295 K, $a=8.985$ (1), $c=15.800$ (6), $\lambda=1.1598$ (1) Å at 373 K and $a=8.962$ (1), $c=15.790$ (3), $\lambda=1.0505$ (1) Å for PDFA. Using 1235, 854 and 1208 unique reflections resulted in $R=0.050$, 0.040 and 0.054 for the 295 K, 373 K and PDFA data sets respectively. Heating to 460 K under atmospheric conditions for 1 h reproducibly but irreversibly removed 0.61 (3) water molecules per formula unit. A new water position, observed subsequently at 295 K, with the oxygen in the mirror plane and occupied to 0.12, gives two strong hydrogen bonds $\text{H}\cdots\text{O}=1.82$ (2) Å as compared to one strong

[1.765 (2) Å] and one weak [2.264 (3) Å] bond in the original positions. The dehydration of fluorapophyllite is described as a three-step reaction: (1) loss of one water per f.u. (PDFA); (2) loss of another three waters per f.u. (step 2 requires a rearrangement of the K^+ coordination, and destroys the single crystal); (3) loss of the remaining water. This step leaves an amorphous residue. The refined neutron scattering length for Ca gave a revised value of 0.465 (3) $\times 10^{-14}$ m.

Introduction

Apophyllite, $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, has been subject to numerous chemical, crystallographic and thermodynamic investigations. The crystal structure was first determined by Taylor & Náray-Szabo (1931). Parallel refinements by Colville, Anderson & Black (1971), Chao (1971) and Prince (1971) confirmed the major features of the original structure determination. Localization of the H atoms by Chao (X-ray study) and Prince (neutron study) clarified the hydrogen-bonding situation in apophyllite. Residual scattering

* Research performed at Brookhaven National Laboratory under contract DE-AC02-76CH00016 with the US Department of Energy and supported by its Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences.