

Structures Cristallines des Hydrates de la Soude. IV. Études Cristallographiques de Neuf Phases du Système NaOH/H₂O

PAR P. W. HEMILY* ET J. A. WUNDERLICH

Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État, 12 Quai Henri IV, Paris 4, France

(Reçu le 14 février 1957)

The isolation and identification of nine hydrates of NaOH are recorded. The crystal structures of three (NaOH with 1, 4 and 7 H₂O) have been determined, and are being refined in order to locate the hydrogen atoms. The crystal structure of NaOH.3½H₂O is in progress. Evidence of polymorphism between NaOH.2½H₂O (α) and (β) and NaOH.3¼H₂O is described, though no explanation is as yet possible. The intensity distribution of reflexions from NaOH.5H₂O tends to suggest that it also is a complex polymorph of a simpler phase. No compound NaOH.2H₂O and only one phase of NaOH.4H₂O could be prepared, although Pickering reported the existence of a dihydrate and two phases of a tetrahydrate. However, we did prepare an acicular phase (NaOH.2¾H₂O), as yet undescribed, from solutions containing 45% NaOH. The densities of each phase were measured at low temperatures with an accuracy of about 0.02 g.cm.⁻³. Chemical analysis of these compounds was rendered difficult because of the adhering mother liquor of different composition. This effect was especially marked in the case of the tetra-, penta- and heptahydrates.

Introduction

Comme partie d'un programme de recherche sur la mercerisation de la cellulose, il a été entrepris, dans ce laboratoire, l'étude des phases cristallines des hydrates de la soude. Le diagramme binaire NaOH/H₂O a été établi par Pickering (1893).

Expérimentale

Les différents cristaux ont été obtenus en refroidissant lentement les solutions aqueuses et ont été isolés par décantation de la liqueur-mère.

Les paramètres des mailles élémentaires ont été mesurés sur des clichés de Weissenberg, pris à -100° C. environ. On a superposé sur ces clichés le diagramme de diffraction d'un fil d'aluminium à la température ambiante — ceci pour éviter l'erreur due à la mauvaise définition du rayon de la chambre.

La densité des cristaux a été mesurée à basse température par la méthode de flotation en faisant varier la densité d'un liquide avec la température (Wunderlich, 1957a). Plusieurs mesures ont été faites sur la plupart des composés et nous estimons que l'erreur expérimentale ne dépasse pas 0,02 g.cm.⁻³. L'écart entre la densité mesurée et celle calculée d'après les données cristallographiques est généralement de l'ordre de 0,01 g.cm.⁻³ ne dépassant 0,03 g.cm.⁻³, que pour NaOH.H₂O.

Les températures de fusion ne sont qu'approximatives à cause de la liqueur-mère restant sur la surface des cristaux.

Dans la région où la concentration varie de 43%

à 52% de NaOH, nous avons obtenu quatre phases cristallines, aucune n'ayant la composition NaOH.2H₂O (voir Pickering, 1893). Ceci nous a amené à analyser ces composés à la fois gravimétriquement, pour la teneur en sodium, et volumétriquement par alcalimétrie.

Au moins trois analyses ont été effectuées sur ces phases. (La phase NaOH.2½H₂O (β) n'a été trouvée qu'une fois. L'équateur (*h0l*) est le seul cliché pris de ce corps, et aucune analyse, mesure de densité, etc. n'a été fait.)

Nous présentons les propriétés cristallographiques des neuf phases obtenues.

NaOH.H₂O

Cette structure n'a été déterminée qu'en projections (Wunderlich, 1957b). On continue le travail utilisant les données à trois dimensions en vue de localiser les atomes d'hydrogène.

Système orthorhombique;

$a = 6,21 \pm 0,03$, $b = 11,72 \pm 0,02$, $c = 6,05 \pm 0,02$ Å;
 $U = 440 \pm 5$ Å³; groupe spatial *Pcab*; $Z = 8$; $D_m = 1,74$ g.cm.⁻³ (-104° C.), $D_x = 1,72 \pm 0,02$ g.cm.⁻³; poids mol. mesuré 59, poids mol. calculé 58; unité asymétrique NaOH.H₂O; point de fusion +65° C.; morphologie: lamelles, clivage excellent, coordinence tétraédrique (Wunderlich, 1957b).

NaOH.2½H₂O(α)

Les données cristallographiques (Tableau 1), les analyses chimiques et les mesures de densité nous ont

* Adresse actuelle: National Science Foundation, 1520 H Street N.W., Washington, D.C., U.S.A.

Tableau I

Système	$2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\alpha)$ Orthorhombique	$2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\beta)$ Orthorhombique	$3\frac{1}{6} \text{H}_2\text{O}$ Orthorhombique
a (Å)	$12,48 \pm 0,02$	$24,75 \pm 0,06$	$50,00 \pm 0,15$
b (Å)	$13,50 \pm 0,02$	—	$13,32 \pm 0,03$
c (Å)	$6,27 \pm 0,02$	$6,30 \pm 0,04$	$6,25 \pm 0,01$
U (Å ³)	1057 ± 6	—	4164 ± 29
Groupe spatial	$P2_12_12$	—	$Pb2a, Pbma$
Z	4	—	4, 8
D_m (g.cm. ⁻³)	$1,61 (-58^\circ \text{C.})$	—	$1,52 (-42^\circ \text{C.})$
D_x (g.cm. ⁻³)	$1,61 \pm 0,01$	—	$1,53 \pm 0,01$
Poids mol. mesuré	83 ± 3	—	97 ± 3
Poids mol. calculé	85	—	95,8
Unité asymétrique	$3 \text{NaOH} \cdot 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	—	$10 \text{NaOH} \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$ ou $5 \text{NaOH} \cdot 15\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Point de fusion	+11° C.	—	+17° C.
Morphologie	Prismes à faces carrées	—	Prismes, sections efficaces en losange

conduits sans équivoque à la formule $\text{NaOH} \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Notons que le groupe spatial $P2_12_12$ exige qu'une molécule d'eau se trouve en position spéciale. Il est probable que cette phase correspondre à la phase $\text{NaOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ de Pickering.

$\text{NaOH} \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\beta)$

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, nos résultats (Tableau I) sur cette phase sont basés uniquement sur le cliché de diffraction de la zone [010]. Nous remarquons que l'axe a est à peu près deux fois l'axe a de la forme (α) et à peu près la moitié du même axe dans $\text{NaOH} \cdot 3\frac{1}{10} \text{H}_2\text{O}$. Les axes c dans ces trois composés sont égaux dans les limites de l'erreur.

Les distributions d'intensité des réflexions $h0l$ dans ces trois phases sont très semblables, ce qui indique qu'il existe un rapport étroit entre leurs structures. De plus les réflexions de l'axe ($h00$) ne sont présentes qu'avec $h = 4n$.

A cause du peu d'information sur ce composé et sa ressemblance avec $\text{NaOH} \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} (\alpha)$ nous avons attribué provisoirement la même formule à cette phase.

$\text{NaOH} \cdot 3\frac{1}{10} \text{H}_2\text{O}$

Nous décrivons ici le raisonnement qui nous a conduit à attribuer la formule $\text{NaOH} \cdot 3\frac{1}{10} \text{H}_2\text{O}$ à cette phase. Les analyses chimiques donnent pour cette phase un poids moléculaire de 97 ± 3 . Ceci limite le choix entre $\text{NaOH} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} \cdot 3\frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$. Pickering (1893) a décrit une phase qu'il a déterminée comme étant $\text{NaOH} \cdot 3\frac{1}{5} \text{H}_2\text{O}$, soit un poids moléculaire de 96.

La densité mesurée est de $1,52 \pm 0,02 \text{ g.cm.}^{-3}$, ce qui limite davantage les possibilités de choix de la formule. Compte tenu du groupe spatial, il reste le choix entre 40 groupes de NaOH avec $3, 3\frac{1}{2}, 3\frac{1}{10}$ ou $3\frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$ par maille. Nous rejetons la formule donnée par Pickering, parce qu'elle demande que la maille contienne 36 groupes de $\text{NaOH} \cdot 3\frac{1}{5} \text{H}_2\text{O}$, ce qui donnerait une densité calculée de $1,38 \text{ g.cm.}^{-3}$. Nous

proposons donc la formule $\text{NaOH} \cdot 3\frac{1}{10} \text{H}_2\text{O}$ considérant le bon accord entre les poids moléculaires et densités mesurées et calculées ainsi que la similarité avec la formule de Pickering.

Nous avons déjà signalé ci-dessus l'existence de polymorphisme entre cette phase et $\text{NaOH} \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} (\alpha)$ et (β).

Comme dans le cas précédent les réflexions $h00$ n'existent que si $h = 4n$.

Le groupe spatial est $Pb2a$ ou $Pbma$, dont l'unité asymétrique est $10 \text{NaOH} \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$ ou $5 \text{NaOH} \cdot 15\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ respectivement.

$\text{NaOH} \cdot 2\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$

Cette phase ne semble pas avoir été trouvée par Pickering. Ces aiguilles se forment facilement lorsque la concentration est voisine de 45% de NaOH . L'examen du volume de la maille, le groupe spatial, le poids moléculaire et la densité définit la formule comme étant $\text{NaOH} \cdot 2\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$.

Système: monoclinique;

$$a = 23,55 \pm 0,06, \quad b = 6,44 \pm 0,02, \quad c = 22,19 \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ \beta = 114^\circ 12' \pm 9',$$

$U = 3071 \pm 21 \text{ \AA}^3$; groupe spatial $Aa, A2/a$; $Z = 4,8$; $D_m = 1,56 \text{ g.cm.}^{-3} (-103^\circ \text{C.})$, $D_x = 1,55 \pm 0,01 \text{ g.cm.}^{-3}$; poids mol. mesuré = 90 ± 3 , poids mol. calculé = $89,5$; unité asymétrique $8 \text{NaOH} \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ ou $4 \text{NaOH} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$; point de fusion: $+16^\circ \text{C.}$; morphologie: aiguilles très fines.

$\text{NaOH} \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Cette phase existe dans un grand intervalle de concentration (32–46% de NaOH). La détermination de la structure de ce composé est en cours, utilisant des données prises à trois dimensions.

Système: monoclinique;

$$a = 11,64 \pm 0,02, \quad b = 12,38 \pm 0,02, \quad c = 6,49 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ \beta = 104^\circ 7' \pm 7';$$

$U = 907 \pm 5 \text{ \AA}^3$; groupe spatial $P2_1/a$; $Z = 4$, $D_m = 1,50 \text{ g.cm.}^{-3}$ (-70° C.), $D_x = 1,51 \pm 0,01 \text{ g.cm.}^{-3}$; poids mol. mesuré = 101 ± 1 , poids mol. calculé = 103; unité asymétrique $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$; point de fusion: $+17\frac{1}{2}^\circ \text{ C.}$; morphologie: gros prismes.

NaOH.4 H₂O

La structure cristalline de ce corps a été publiée (Hemily, 1957). Les raisons pour avoir choisi le groupe $C2/m$, à l'exclusion de $C2$ et Cm sont données dans le même article. Un d'entre nous (P. W. H.) continue le travail sur la projection ($h0l$) en vue de localiser les atomes d'hydrogène. Pickering (1893) a trouvé deux phases du tétrahydrate. Nous n'en avons trouvé qu'une, fondant à 0° C. environ, ce qui correspondrait à la phase (β).

Système: monoclinique;

$$a = 15,45 \pm 0,04, \quad b = 4,05 \pm 0,05, \quad c = 9,43 \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ \beta = 116^\circ 50' \pm 15';$$

$U = 526 \pm 16 \text{ \AA}^3$; groupe spatial $C2/m$; $Z = 4$, $D_m = 1,41 \text{ g.cm.}^{-3}$ (-81° C.), $D_x = 1,41 \pm 0,04 \text{ g.cm.}^{-3}$; poids mol. calculé = 112; unité asymétrique $\text{NaOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$; point de fusion: 0° C. ; morphologie: minces lamelles; coordinence: trigonale bipyramidale (Hemily, 1957).

NaOH.5 H₂O

Il faudrait noter que quatre groupes de $7(\text{NaOH} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O})$ donnent aussi une densité calculée de $1,37 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Sur les strates (hkl) les réflexions, autres que celle avec $k = 7n$ sont en général très faibles. Ceci tend à indiquer l'existence d'une maille primitive ne contenant que quatre groupes $\text{NaOH} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Cependant nous acceptons provisoirement la formule de Pickering, soit $\text{NaOH} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ car il a insisté sur le fait qu'il n'existe pas d'hexahydrate.

Système: monoclinique;

$$a = 15,78 \pm 0,02, \quad b = 25,22 \pm 0,04, \quad c = 12,90 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \beta = 102^\circ 18' \pm 6';$$

$U = 5016 \pm 22 \text{ \AA}^3$; groupe spatial $P2_1/n$; $Z = 4$, $D_m = 1,38 \text{ g.cm.}^{-3}$ (-60° C.), $D_x = 1,38 \pm 0,01 \text{ g.cm.}^{-3}$; poids mol. calculé: 130; unité asymétrique: $8 \text{ NaOH} \cdot 40 \text{ H}_2\text{O}$; point de fusion: -20° C. , morphologie: prismes rectangulaires.

NaOH.7 H₂O

Les résultats préliminaires de la détermination de cette structure ont également été publiés (Hemily, 1953).

Une série-différence calculée en trois dimensions a permis de préciser les coordonnées atomiques et de calculer le coefficient d'agitation thermique pour chaque atome. Ce travail sera publié prochainement.

Système: monoclinique;

$$a = 7,34 \pm 0,01, \quad b = 16,41 \pm 0,01, \quad c = 6,90 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ \beta = 92^\circ 53' \pm 6';$$

$U = 829 \pm 3 \text{ \AA}^3$; groupe spatial $P2_1/c$; $Z = 4$, $D_m = 1,30 \text{ g.cm.}^{-3}$ (-52° C.), $D_x = 1,33 \pm 0,01 \text{ g.cm.}^{-3}$; poids mol. calculé: 166; unité asymétrique: $\text{NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$; point de fusion: -25° C. , morphologie: prismes rectangulaires; coordinence: octaédrique (Hemily, 1953).

Bibliographie

- HEMILY, P. W. (1953). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 1579.
 HEMILY, P. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 37.
 PICKERING, S. (1893). *J. Chem. Soc.* **63**, 890.
 WUNDERLICH, J. A. (1957a). *Acta Cryst.* **10**, 433.
 WUNDERLICH, J. A. (1957b). *Acta Cryst.* **462**.