

Structure Cristalline de la Brassite, $\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Produit de Déshydratation de la Roesslélite

PAR J. PROTAS ET R. GINDT

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

(Reçu le 3 octobre 1975, accepté le 20 octobre 1975)

$\text{MgAsO}_3(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (brassite) crystallizes in the orthorhombic system: $a = 7.47$, $b = 10.89$, $c = 16.58$ Å, space group $Pbca$, $D_c = 2.326$ g cm⁻³, $Z = 8$. 1111 structure factors were measured and used during the refinement. The structure was solved from three-dimensional Patterson synthesis for As atoms and three-dimensional Fourier synthesis for the remaining atoms Mg, O and for H₂O. The final R index is 0.062 with anisotropic thermal parameters. The structure is built up with $\text{AsO}_3(\text{OH})$ tetrahedra linked together with $\text{MgO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ octahedra to make chains parallel to [010]. A two-dimensional net of hydrogen bonds between tetrahedra and octahedra belonging to different chains and including oxygen-oxygen and oxygen-water bonds define layers parallel to (001). Bond lengths, interatomic distances and crystalline cohesion are discussed.

I. Introduction

Brasse & Remy (1970) ont réalisé la synthèse de l'orthoarséniate bimagnésien tétrahydraté, $\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, par déshydratation à l'air de la roesslélite, $\text{MgHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en atmosphère sèche ou par cristallisation d'une solution saturée d'acide arsénique et de magnésie à pH compris entre 4 et 2. Ce composé a déjà été signalé par Pierrot (1964) au cours d'une étude sur les orthoarséniates calcomagnésiens naturels sous le nom de 'minéral T'. Fontan, Orliac, Permingeat, Pierrot & Stahl (1973) dans une étude minéralogique ont donné au produit naturel le nom de brassite.

Enfin, récemment, Whitaker (1973), puis Ferraris & Franchini-Angela (1973) ont étudié la structure cristalline de la roesslélite, $\text{MgHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Le présent travail se rapporte à la structure de la brassite $\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

II. Détermination de la structure

Les cristaux de $\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ appartiennent à l'holoédrie du système orthorhombique avec les paramètres suivants (Brasse & Remy, 1970) $a = 7.472 \pm 0.001$; $b = 10.891 \pm 0.001$; $c = 16.585 \pm 0.05$ Å. Groupe spatial: $Pbca$ [D_{2h}^{15} , n° 61 des *International Tables for X-ray Crystallography* (1952)]; $D_c = 2.326$, $D_m = 2.28 \pm 0.04$ g cm⁻³, $Z = 8$.

Le cristal choisi pour cette étude a été extrait d'un ensemble de tablettes rectangulaires et soigneusement sélectionné afin que ses dimensions permettent de négliger les phénomènes d'absorption et n'introduisent pas d'anisotropie d'absorption importante. Dans ces conditions, les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à trois cercles Nonius-CAD 3 avec le rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ par la technique des filtres de Ross (couple Zr-Y). Le do-

maine angulaire θ de Bragg exploré est compris entre 4,5 et 30°. Sur 1973 réflexions enregistrées, 1111 d'entre elles, satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I \leq 0.20$ ont été conservées jusqu'à la fin de la résolution de la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation mais l'absorption a été négligée.

En vue de rechercher la structure cristalline par une méthode d'addition symbolique automatisée (Germain, Main & Woolfson, 1971), nous avons calculé les facteurs de structures normalisés et leur distribution selon les critères habituels, dans chaque groupe de parité. Le Tableau 1 transcrit les résultats obtenus qui mettent en évidence de fortes irrégularités. Sur les huit groupes de parité, quatre seulement possèdent des valeurs de $E(H)$ suffisamment importantes. Les quatre groupes restants ont une contribution très faible. Il n'est donc pas possible d'utiliser une méthode directe de recherche des signes en présence de cette anomalie, qui trouve son origine dans un caractère spécifique de l'empilement atomique. De plus si on excepte le groupe (*ppp*) les trois groupes de parité restants sont liés linéairement et ne peuvent être utilisés pour fixer l'origine. Les réflexions contribuant aux groupes de parité contenant des facteurs de structures normalisés élevés répondent à la condition: $\forall l, h+k=2n$ caractérisant un mode de réseau de Bravais à pseudo base centrée C . Cet effet, d'origine structurale, provient du fait que deux des coordonnées de l'atome d'arsenic sont proches de valeurs particulières ($x \simeq 0$; $y \simeq 0.25$).

Nous avons donc calculé la fonction de Patterson tridimensionnelle et recherché les vecteurs interatomiques As-As dans la distribution. En effectuant des calculs de facteur de structure avec la seule contribution de l'arsenic, le facteur R se stabilise à 0,361 après affinement de la position atomique. [Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1952) pour As^{5+} ,

Mg²⁺ et O⁻. Les affinements des paramètres de la structure ont été réalisés par une méthode de moindres carrés, avec approximation diagonale en ce qui concerne les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope.] En affectant aux facteurs de structure observés les signes des facteurs de structure calculés avec la contribution de l'arsenic, nous avons calculé des sections de la densité électronique tridimensionnelle qui ont fait apparaître les quatre atomes d'oxygène du complexe tétraédrique [AsO₄]³⁻ et deux des quatre molécules d'eau. De nouveaux calculs de facteurs de structure suivis de sections de la densité électronique ont alors mis en évidence sans ambiguïté les coordonnées de l'atome de magnésium et celles des deux molécules d'eau restantes. Sans pondération des facteurs de structure observés, un affinement définitif des coordonnées atomiques et des coefficients β_{ij} des tenseurs d'agitation thermique anisotrope a stabilisé l'indice résiduel à 0,062.* Les sections de la différence de la densité électronique ne révèlent plus aucun pic significatif et les fluctuations résiduelles n'excèdent pas 0,4 e/Å³ sur l'atome d'arsenic, 0,1 e/Å³ dans les autres régions de l'espace. Le Tableau 2 donne les coordonnées fractionnaires des atomes dans l'unité asymétrique, leurs écarts types et les coefficients β_{ij} des tenseurs d'agitation thermique. Le Tableau 3 précise l'orientation des ellipsoïdes et les valeurs des déplacements moyens des atomes par rapport à leur centre de gravité. Dans les Tableaux 4 à 7, les atomes sont repérés à l'aide d'une notation à

deux indices, selon la relation :

$$X(i, m) = R(m)X(i) + t(m).$$

R(m) et t(m) sont respectivement les matrices de rotation et de translation du groupe spatial, associées aux m atomes équivalents décrits dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1952); X(i) est le vecteur dont les composantes sont les coordonnées cristallographiques de l'atome de nature X(i) dans l'unité asymétrique. X(i, m) est connu à une translation réticulaire près.

III. Description de la structure

(a) Caractères généraux

Les ions As⁵⁺ sont placés dans des tétraèdres d'atomes d'oxygène O(1) à O(4) et les ions Mg²⁺ à l'intérieur d'octaèdres constitués par quatre molécules d'eau W(1) à W(4) formant un plan normal à la droite joignant les deux sommets opposés occupés par deux atomes d'oxygène O(3) et O(4) appartenant à deux tétraèdres AsO₃(OH). La répétition de cet assemblage donne naissance à des chaînes non linéaires où alternent tétraèdres AsO₃(OH) et octaèdres MgO₂(H₂O)₄. Ces chaînes ont leur direction moyenne parallèle à [010] et contiennent les interactions électrostatiques les plus fortes dans la structure (Fig. 1). Elles sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène formées entre l'oxygène O(2), porteur du proton, du tétraèdre de l'une des chaînes et l'oxygène O(1) d'un tétraèdre appartenant à une chaîne adjacente (-O-H...O=, 2,611; σ=0,014 Å) (Fig. 2). Chaque chaîne échange ainsi des liaisons hydrogène avec quatre chaînes adjacentes parallèles déterminant la formation d'une couche plane parallèle à (001) à

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31473: 12 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Distribution des facteurs de structure normalisés E(H), classée par groupes de parité

	Théorique	ppp	ppi	pip	ipp	pii	ipi	iip	iii
⟨ E(H) ² ⟩	1,000	1,889	1,692	0,157	0,114	0,122	0,124	1,702	1,600
⟨ E(H) ⟩	0,798	1,091	1,077	0,263	0,191	0,212	0,203	1,055	0,982
⟨ E(H) ² -1 ⟩	0,968	1,633	1,335	0,846	0,913	0,884	0,884	1,425	1,416
% E(H) > 1	32,00	48,46	54,30	1,33	1,18	0,94	1,81	50,22	45,97
% E(H) > 2	5,00	16,67	14,06	0	0,39	0	0	14,29	12,50
% E(H) > 3	0,30	0,31	0	0	0	0	0	0	0,40

Tableau 2. Coordonnées atomiques (× 10⁴) et coefficients du tenseur d'agitation thermique (× 10⁵)

T_j = exp [-(β₁₁h² + β₂₂k² + β₃₃l² + β₁₂hk + β₁₃hl + β₂₃kl)]. Les écarts types figurent entre parenthèses (R=0,062).

	x	y	z	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
As(1)	-9 (2)	2067 (1)	990 (4)	311	197	79	-44	69	10
Mg(1)	2941 (4)	4715 (3)	3468 (2)	410	235	96	-118	76	-3
O(1)	4121 (11)	3030 (12)	-65 (3)	823	435	59	-333	76	25
O(2)	2219 (9)	1623 (16)	877 (4)	602	480	158	-270	-57	65
O(3)	17 (10)	3485 (11)	1371 (4)	567	175	188	208	-7	29
O(4)	4121 (10)	1017 (14)	3389 (3)	645	313	107	-52	-32	-13
W(1)	5150 (9)	1058 (12)	1869 (4)	547	243	158	25	66	-26
W(2)	2776 (10)	4276 (15)	2256 (5)	897	436	163	-15	-202	-4
W(3)	954 (11)	3424 (16)	3697 (4)	719	400	182	-57	53	-30
W(4)	1750 (9)	193 (8)	4669 (5)	926	293	160	545	-160	10

l'intérieur de laquelle se développe le réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène.

(b) *Les tétraèdres* $AsO_3(OH)$

Deux des oxygènes du tétraèdre, de type O(3) et O(4), sont engagés dans une interaction forte avec deux ions Mg^{2+} appartenant à deux octaèdres adjacents; les deux oxygènes O(1) et O(2) restent libres. Le Tableau 4 donne les distances interatomiques et les angles calculés dans le tétraèdre. Les distances As-O se groupent en deux familles: une distance longue $As-O(2)=1,744 \text{ \AA}$ ($\sigma=0,008 \text{ \AA}$) et trois liaisons courtes, de longueur égale dans la limite du domaine

d'erreur dont la valeur moyenne est $1,669 \text{ \AA}$. La différence entre la valeur de la liaison As-O(2) et celle de la moyenne des liaisons courtes représente plus de sept fois l'écart type calculé. La liaison As-O(2) est donc significativement plus longue. En conséquence, le tétraèdre n'est pas tout à fait régulier. Les mêmes caractères se retrouvent pour les longueurs des arêtes du tétraèdre ou les angles O-As-O (Tableau 4). Cette conformation est caractéristique de l'anion $AsO_3(OH)$ et le proton acide est porté par l'oxygène O(2) correspondant à la liaison As-O la plus longue. Elle est privilégiée lorsque le complexe acide $AsO_3(OH)$ peut réaliser une liaison hydrogène avec son entourage par

Tableau 3. *Déplacements moyens* (\AA) *des atomes par rapport à leur centre de gravité et orientation des axes des ellipsoïdes d'agitation thermique par rapport au référentiel orthonormé, dont les axes i j k sont orientés suivant les vecteurs de base a b c du cristal*

	Déplacement moyen	Cosinus directeurs			Angles ($^\circ$)		
		u,i	u,j	u,k	u,i	u,j	u,k
As(1)	0,111	0,5469	-0,2842	0,7875	57	107	38
	0,110	-0,0257	0,9345	0,3551	92	21	69
	0,085	0,8368	0,2145	-0,5038	33	78	120
Mg(1)	0,128	-0,5770	0,6553	-0,4876	125	49	119
	0,117	0,1031	0,6507	0,7523	84	49	41
	0,096	0,8102	0,3838	-0,4430	36	67	116
O(1)	0,178	-0,6358	0,7714	-0,0275	130	40	92
	0,135	0,7440	0,6219	0,2445	42	52	76
	0,087	-0,2057	-0,1350	0,9693	102	98	14
O(2)	0,179	-0,3594	0,8777	0,3170	111	29	72
	0,145	0,0365	-0,3262	0,9446	88	109	19
	0,122	0,9325	0,3511	0,0853	21	69	85
O(3)	0,162	0,0141	0,0875	0,9961	89	85	5
	0,136	0,8804	0,4711	-0,0539	28	62	93
	0,090	-0,4739	0,8777	-0,0704	118	29	94
O(4)	0,140	-0,6268	0,7786	0,0306	129	39	88
	0,134	0,7202	0,5939	-0,3587	44	54	111
	0,120	0,2974	0,2028	0,9330	73	78	21
W(1)	0,151	0,2641	-0,1204	0,9570	75	97	17
	0,125	0,7733	0,6194	-0,1355	39	52	98
	0,118	-0,5764	0,7758	0,2567	125	39	75
W(2)	0,175	0,7780	-0,0306	-0,6275	39	92	129
	0,162	0,0007	0,9989	-0,0478	90	3	93
	0,132	0,6282	0,0368	0,7772	51	88	39
W(3)	0,164	0,2959	-0,5111	0,8070	73	121	36
	0,152	-0,0322	0,8390	0,5432	92	33	57
	0,140	0,9547	0,1867	-0,2318	17	79	103
W(4)	0,187	0,8073	0,5098	-0,2974	36	59	107
	0,148	0,1057	0,3708	0,9227	84	68	23
	0,095	-0,5806	0,7763	-0,2455	126	39	104

Tableau 4. *Distances interatomiques* (\AA) *et écarts types* ($\times 10^3$), *angles* ($^\circ$) *et écarts types* ($\times 10$) *dans le tétraèdre* $[AsO_4]$

O(2,6)-As(1,6)	1,744 (8)	O(2,6)-O(4,3)	2,698 (11)
O(1,5)-As(1,6)	1,668 (6)	O(2,6)-O(3,6)	2,737 (17)
O(3,6)-As(1,6)	1,669 (12)	O(1,5)-O(3,6)	2,803 (13)
O(4,3)-As(1,6)	1,671 (11)	O(3,6)-O(4,3)	2,799 (19)
O(2,6)-O(1,5)	2,705 (11)	O(4,3)-O(1,5)	2,766 (11)

l'intermédiaire de son proton H^+ . C'est ce qui a été mis en évidence par exemple dans les structures de $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (Baur & Khan, 1970; Ferraris & Chiari, 1970), $(NH_4)_2HAsO_4$ (Khan, Straumanis & James, 1970), $CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$ (Ferraris, 1969) et qui est réalisé dans la structure de la brassite ainsi que nous l'avons fait remarquer dans le paragraphe précédent. Des deux oxygènes libres dans le tétraèdre l'un

Tableau 4 (suite)

O(2,6)-As(1,6)-O(1,5)	104,9 (5)	O(1,5)-As(1,6)-O(4,3)	111,8 (4)
O(2,6)-As(1,6)-O(3,6)	106,6 (5)	O(4,3)-As(1,6)-O(3,6)	113,9 (5)
O(2,6)-As(1,6)-O(4,3)	104,3 (5)	O(3,6)-As(1,6)-O(1,5)	114,3 (4)

est donneur d'une liaison hydrogène par $-O(2)-H$ et l'autre receveur d'une liaison hydrogène sur l'atome $O(1)$, mais il ne s'échange jamais plus d'une liaison

hydrogène de ce type entre un tétraèdre d'une chaîne et celui d'une chaîne adjacente (Fig. 2).

(c) *Les octaèdres* $MgO_2(H_2O)_4$

Deux atomes d'oxygène de type $O(3)$ et $O(4)$ occupent deux sommets opposés de l'octaèdre. Les quatre sommets restants sont occupés par les quatre molécules d'eau $W(1)$ à $W(4)$ situées dans un plan sensiblement perpendiculaire à $O(1)-Mg-O(2)$.

Les six distances $Mg-O$ (ou H_2O) (Tableau 5) ne s'écartent pas significativement de la valeur moyenne $2,084 \text{ \AA}$ et peuvent être considérées comme égales, le domaine d'écart maximal n'excédant pas $4 \text{ à } 5\sigma$. La distorsion de l'octaèdre est par contre notable au niveau des angles droits $O-Mg-O$ car le domaine couvert par les valeurs extrêmes atteint 18σ .

Tableau 5. Distances interatomiques (\AA) et écarts types ($\times 10^3$), angles ($^\circ$) et écarts types ($\times 10$) dans l'octaèdre $[MgO_2(H_2O)_4]$

$Mg(1,8)-O(3,1)$	2,068 (10)	$O(3,1)-W(4,3)$	2,860 (13)
$Mg(1,8)-O(4,3)$	2,098 (12)	$O(4,3)-W(1,6)$	2,999 (10)
$Mg(1,8)-W(1,6)$	2,118 (11)	$O(4,3)-W(2,8)$	3,022 (16)
$Mg(1,8)-W(2,8)$	2,069 (9)	$O(4,3)-W(3,8)$	2,870 (23)
$Mg(1,8)-W(3,8)$	2,080 (14)	$O(4,3)-W(4,3)$	2,908 (11)
$Mg(1,8)-W(4,3)$	2,072 (8)	$W(1,6)-W(2,8)$	2,877 (16)
$O(3,1)-W(1,6)$	2,924 (17)	$W(2,8)-W(3,8)$	2,902 (13)
$O(3,1)-W(2,8)$	2,955 (12)	$W(3,8)-W(4,3)$	3,042 (15)
$O(3,1)-W(3,8)$	3,040 (11)	$W(4,3)-W(1,6)$	2,971 (11)

Tableau 5 (suite)

$O(3,1)-Mg(1,8)-W(1,6)$	88,6 (4)	$O(4,3)-Mg(1,8)-W(3,8)$	86,8 (4)
$O(3,1)-Mg(1,8)-W(2,8)$	91,2 (4)	$O(4,3)-Mg(1,8)-W(4,3)$	88,4 (4)
$O(3,1)-Mg(1,8)-W(3,8)$	94,2 (4)	$W(1,6)-Mg(1,8)-W(2,8)$	86,8 (4)
$O(3,1)-Mg(1,8)-W(4,3)$	87,4 (4)	$W(2,8)-Mg(1,8)-W(3,8)$	88,8 (4)
$O(4,3)-Mg(1,8)-W(1,6)$	90,7 (4)	$W(3,8)-Mg(1,8)-W(4,3)$	94,2 (4)
$O(4,3)-Mg(1,8)-W(2,8)$	93,0 (4)	$W(4,3)-Mg(1,8)-W(1,6)$	90,3 (3)

Tableau 6. Distances interatomiques (\AA) inférieures à $3,0 \text{ \AA}$ et angles ($^\circ$) caractérisant l'entourage de chaque molécule d'eau non engagé dans le même polyèdre de coordination de Mg^{2+}

$W(1,1)-O(4,1)$	2,635 (13)	$O(2,1)-W(1,1)-O(4,1)$	109,7 (4)
$W(1,1)-O(2,1)$	2,807 (13)	$O(2,1)-W(1,1)-W(3,8)$	76,7 (4)
$W(1,1)-W(3,8)$	2,808 (14)	$O(2,1)-W(1,1)-Mg(3)$	122,1 (4)
		$O(4,1)-W(1,1)-W(3,8)$	113,4 (4)
		$O(4,1)-W(1,1)-Mg(3)$	116,4 (4)
		$W(3,8)-W(1,1)-Mg(3)$	114,1 (4)
$W(2,1)-O(3,1)$	2,674 (14)	$O(3,1)-W(2,1)-Mg(1)$	130,8 (4)
$W(2,1)-W(1,6)$	2,994 (14)	$O(3,1)-W(2,1)-W(1,6)$	61,8 (4)
$W(2,1)-W(3,8)$	3,000 (15)	$O(3,1)-W(2,1)-W(3,8)$	102,8 (4)
		$Mg(1)-W(2,1)-W(3,8)$	122,4 (4)
		$Mg(1)-W(2,1)-W(1,6)$	95,8 (4)
		$W(1,6)-W(2,1)-W(3,8)$	131,7 (4)
$W(3,8)-O(1,1)$	2,685 (14)	$O(1,1)-W(3,8)-W(1,1)$	94,9 (4)
$W(3,8)-W(1,1)$	2,808 (14)	$O(1,1)-W(3,8)-Mg(8)$	128,8 (4)
$W(3,8)-W(2,1)$	3,000 (15)	$Mg(8)-W(3,8)-W(1,1)$	135,4 (4)
		$W(2,1)-W(3,8)-O(1,1)$	95,2 (4)
		$W(2,1)-W(3,8)-W(1,1)$	86,5 (4)
		$W(2,1)-W(3,8)-Mg(8)$	105,0 (4)
$W(4,1)-O(1,7)$	2,661 (12)	$O(1,7)-W(4,1)-O(2,4)$	101,7 (4)
$W(4,1)-W(4,5)$	2,868 (11)	$O(1,7)-W(4,1)-W(4,5)$	130,6 (4)
$W(4,1)-O(2,4)$	2,918 (13)	$O(1,7)-W(4,1)-Mg(6)$	105,5 (4)
		$O(2,4)-W(4,1)-Mg(6)$	117,4 (4)
		$O(2,4)-W(4,1)-W(4,5)$	83,0 (4)
		$Mg(6)-W(4,1)-W(4,5)$	115,6 (4)

Tableau 7. Comparaison des coordinences autour des oxygènes $O(1)$ et $O(2)$

O(1)		O(2)	
$W(4,7)-O(1,1)$	2,661 \AA	$W(4,4)-O(2,1)$	2,918 \AA
$W(3,8)-O(1,1)$	2,685	$W(1,1)-O(2,1)$	2,807
$O(2,1)-O(1,1)$	2,611	$O(1,1)-O(2,1)$	2,611
$As(2)-O(1,1)$	1,668	$As(1)-O(2,1)$	1,744
$As(2)-O(1,1)-W(4,7)$	98,8 $^\circ$	$As(1)-O(2,1)-W(1,1)$	113,1 $^\circ$
$As(2)-O(1,1)-W(3,8)$	126,1	$As(1)-O(2,1)-O(1,1)$	114,9
$As(2)-O(1,1)-O(2,1)$	136,5	$As(1)-O(2,1)-W(4,4)$	120,9
$O(2,1)-O(1,1)-W(3,8)$	82,3	$O(1,1)-O(2,1)-W(4,4)$	81
$W(3,8)-O(1,1)-W(4,7)$	111,3	$W(4,4)-O(2,1)-W(1,1)$	92,7
$W(4,7)-O(1,1)-O(2,1)$	99,3	$W(1,1)-O(2,1)-O(1,1)$	93,1
	Moyenne } 2,652 \AA		Moyenne } 2,779 \AA
	Moyenne } 120,4 $^\circ$		Moyenne } 116,3 $^\circ$
	Moyenne } 97,6 $^\circ$		Moyenne } 88,9 $^\circ$

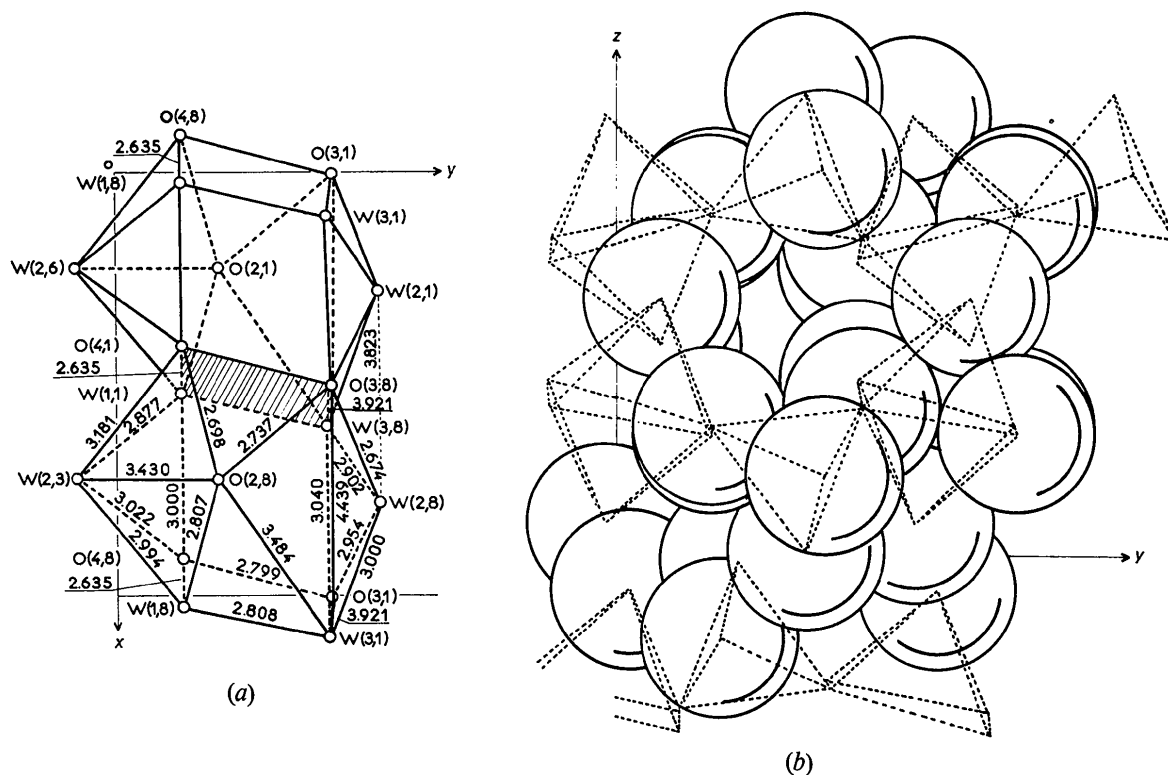


Fig. 5. Canaux de molécules d'eau et d'atomes d'oxygène (a) en projection sur xOy et (b) compacité en projection sur yOz .

gulière et conduit à des angles de liaison peu dispersés autour de deux valeurs moyennes, alors que la dispersion est plus importante autour de O(1) et conduit à une coordinence déformée (Tableau 7).

(e) Compacité de l'empilement

La compacité de l'empilement varie suivant les régions considérées dans la structure. L'empilement est très compact dans les polyèdres formant les chaînes ainsi que dans les régions où ces chaînes échangent des liaisons hydrogènes avec les chaînes voisines. Par contre, entre ces régions apparaissent des canaux parallèles à la direction [100] délimités par des polyèdres dans lesquels certaines distances interatomiques sont particulièrement élevées et correspondent à un empilement très relâché. La Fig. 5(a) montre en projection sur xOy l'enchaînement des polyèdres qui forment ces cavités et les distances interatomiques rencontrées. La Fig. 5(b) représente partiellement l'empilement en projection sur yOz , dans laquelle les rayons choisis pour l'oxygène et la molécule d'eau ont une valeur de 1,40 Å.

Nous adressons nos remerciements à M F. Permingeat qui nous a proposé cette étude, à Mme R. Brasse

et à M H. Guerin qui nous ont procuré le matériau cristallisé.

Références

- BAUR, W. H. & KHAN, A. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1584–1596.
- BRASSE, R. & REMY, F. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2449–2450.
- CHIDAMBARAM, R., SEQUEIRA, A. & SIKKA, S. K. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 3616–3622.
- FERRARIS, G. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1544–1550.
- FERRARIS, G. & CHIARI, G. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1574–1583.
- FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 286–292.
- FONTAN, F., ORLIAC, M., PERMINGEAT, F., PIERROT, R. & STAHL, R. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **96**, 365–370.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GRAY, H. B. (1969). *Les Electrons et la Liaison Chimique*. Paris: Ediscience.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- KHAN, A. A., STRAUMANIS, M. E. & JAMES, W. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1889–1892.
- PIERROT, R. (1964). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **87**, 169–212.
- WHITAKER, A. (1973). *Z. Kristallogr.* **137**, 194–219.