

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–148.
- DELOUME, J., FAURE, R., LOISELEUR, H. & ROUBIN, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3189–3193.
- EULENBERGER, G. (1977). *Monatsh. Chem.* **108**, 901–913.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOROCHOV, O. (1968). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **266**, 1054–1062.
- HAHN, H., SCHULZE, H. & SECHSER, L. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 451.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- RYSANEK, N., LARUELLE, P. & KATTY, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 692–696.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 249–254

Structure du Sulfate de Vanadyle Hexahydraté

PAR M. TACHEZ ET F. THÉOBALD

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 32 rue Mégevand,
25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 19 juin 1979, accepté le 1 octobre 1979)

Abstract

The structure of vanadyl sulphate hexahydrate, $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, has been determined by a single-crystal X-ray analysis and refined by least squares. The compound crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with cell parameters: $a = 7.473$ (2), $b = 10.137$ (2), $c = 6.202$ (3) Å, $\alpha = 101.90$ (3), $\beta = 95.54$ (3), $\gamma = 92.12$ (2)°, $Z = 2$, $V = 456.79$ Å³, $d_x = 1.96$ Mg m⁻³. The asymmetric unit consists of one isolated (VO₆) octahedron, one isolated (SO₄) tetrahedron, and one free molecule of water of crystallization, held together by hydrogen bonds. Five water molecules are coordinated to the vanadium. The final R index is 0.029 with 1906 independent reflections. Structural relationships between $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are discussed.

Introduction

Le sulfate de vanadyle hexahydraté a été signalé par Gerland (1877), Koppel & Behrendt (1903) et par Sommer (1958); il existe seulement en dessous de 286,6 K. L'étude de sa structure cristalline a été effectuée dans la perspective d'une étude générale des liaisons hydrogène et de la topotaxie des sulfates de vanadyle hydratés.

Obtention des cristaux

On laisse concentrer une solution contenant 35% en poids de sulfate de vanadyle et 65% d'eau à 273 K

dans un dessiccateur contenant P₄O₁₀ comme déshydratant (Tachez, Théobald & Trouillot, 1976). Des cristaux apparaissent au bout de quelques jours; ce sont des petites plaquettes bleu-clair de dimensions 2 × 0,3 × 0,05 mm, allongées suivant l'axe c . Pour pouvoir les étudier, on doit les placer dans un tube de Lindemann pour empêcher leur déshydratation. Lorsqu'on laisse la solution se concentrer jusqu'à la prise en masse, il se forme finalement du sulfate de vanadyle pentahydraté par suite de l'augmentation de la concentration.

$\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système triclinique (Tachez *et al.*, 1976); les paramètres ont été mesurés sur un diffractomètre automatique.

Résolution de la structure

Les intensités de 3873 réflexions indépendantes d'un monocristal, ont été mesurées sur un diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de diffractométrie de l'Université Claude Bernard, Lyon) à une température de 233 K. La radiation utilisée est celle du molybdène Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,7107$ Å) rendue monochromatique par une lame de graphite.

Etant donné que $Z = 2$ la maille est probablement centrosymétrique; les réflexions indépendantes se situent dans la moitié de la sphère du réseau réciproque; nous avons limité la valeur de θ à 35°. Le coefficient d'absorption calculé d'après *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) est $\mu = 0,716$ mm⁻¹. Un programme effectue les corrections de Lorentz et de polarisation et sélectionne 1906 réflexions

correspondant aux critères de validité suivants: les intensités doivent être positives supérieures à 2,5 fois la somme des intensités correspondant au fond à gauche et au fond à droite. La fonction de Patterson, les synthèses de Fourier et les affinements ont été calculés à l'aide du programme *SHELX* (Sheldrick, 1976). Le calcul de la fonction de Patterson sur la moitié de la maille montre qu'en plus du pic à l'origine il apparaît trois pics forts d'intensités semblables, ce qui ne nous permet pas de savoir si ces pics correspondent aux couples d'atomes V-S, V-V ou S-S. Pour résoudre cette structure, nous avons commencé, dans le groupe *P1*, à placer un atome de vanadium à l'origine; la synthèse de Fourier calculée à partir de cette position nous a permis de localiser la position d'un deuxième atome de vanadium et de trois atomes d'oxygène.

Une deuxième synthèse de Fourier, nous permet de localiser les atomes de soufre et tous les atomes d'oxygène. Il s'avère alors que la structure est centrosymétrique. On choisit de placer l'origine au milieu du segment qui relie les atomes de vanadium et l'affinement des positions des atomes (1 V, 1 S et 11 O) avec leurs nouvelles coordonnées par la méthode de moindres carrés donne un facteur résiduel $R = (\sum ||F_c| - F_o|) / \sum F_o = 0,081$. A ce niveau de la détermination de la structure, le calcul des distances et des angles entre les atomes placés montre que les tétraèdres SO_4 sont réguliers et que l'environnement de l'atome de vanadium est normal (VO_6). Lorsqu'on introduit les paramètres d'agitation thermique anisotrope, *R* atteint la valeur 0,0375.

Les douze premiers pics d'une synthèse de Fourier-différence correspondent aux positions des 12 atomes d'hydrogène. Les coordonnées de ces atomes sont alors affinées tout en poursuivant l'affinement des autres atomes; le facteur *R* final obtenu est 0,0292 sans qu'aucune correction d'absorption ait été faite.*

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des atomes neutres (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Il est à remarquer que dans une synthèse de Fourier-différence finale, la hauteur du plus grand pic résiduel est 72% du pic correspondant au dernier atome d'hydrogène dans la première synthèse de Fourier différence et 2% du pic correspondant au dernier atome d'oxygène dans une synthèse de Fourier normale.

Comme plusieurs pics résiduels apparaissent au voisinage de l'atome de vanadium, il est clair que l'approximation qui consiste à considérer l'atome de vanadium comme une sphère vibrant anisotropiquement est une des raisons pour lesquelles l'indice résiduel ne baisse pas davantage.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34859: 22 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.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la structure de $VOSO_4 \cdot 6H_2O$ projetée le long de l'axe [001]. Les atomes sont tous en position générale $2(i)$; les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau 1.

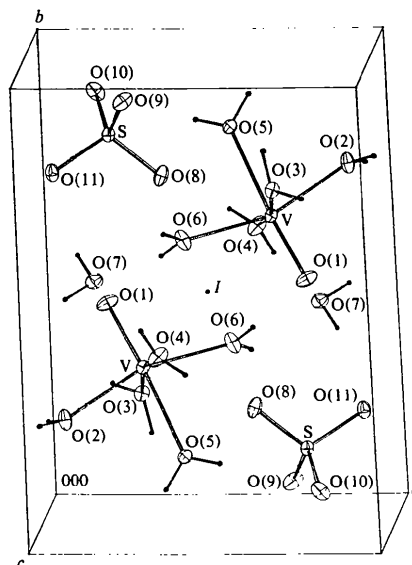


Fig. 1. Représentation des deux motifs asymétriques de la maille réalisée à l'aide du programme *ORTEP* de Johnson (1965). • : H, I: centre d'inversion.

Tableau 1. Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique équivalents et écarts-type dans $VOSO_4 \cdot 6H_2O$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
V	0,2693 (0)	0,2835 (0)	0,0755 (1)	1,19
O(1)	0,1735 (3)	0,4167 (2)	0,0464 (3)	2,55
O(2)	0,0450 (2)	0,1764 (2)	0,1168 (3)	2,05
H(2.1)	-0,035 (5)	0,151 (4)	0,019 (7)	4,33
H(2.2)	0,008 (6)	0,186 (5)	0,226 (9)	7,52
O(3)	0,2350 (2)	0,1867 (2)	-0,2465 (2)	1,52
H(3.1)	0,255 (4)	0,100 (4)	-0,292 (5)	3,06
H(3.2)	0,147 (6)	0,194 (4)	-0,341 (7)	6,32
O(4)	0,3405 (3)	0,3469 (2)	0,4045 (3)	2,15
H(4.1)	0,420 (5)	0,318 (4)	0,458 (6)	3,60
H(4.2)	0,302 (6)	0,413 (4)	0,477 (7)	4,73
O(5)	0,3825 (2)	0,0995 (2)	0,1345 (3)	1,75
H(5.1)	0,327 (5)	0,033 (4)	0,162 (6)	3,07
H(5.2)	0,483 (6)	0,088 (4)	0,169 (6)	3,73
O(6)	0,5234 (2)	0,3287 (2)	0,0261 (3)	2,11
H(6.1)	0,590 (6)	0,371 (4)	0,098 (7)	4,30
H(6.2)	0,565 (6)	0,302 (4)	-0,083 (8)	5,24
O(7)	0,8068 (3)	0,4552 (2)	0,3245 (3)	2,06
H(7.1)	0,853 (5)	0,406 (4)	0,367 (6)	3,16
H(7.2)	0,886 (5)	0,486 (4)	0,258 (6)	3,29
S	0,2304 (1)	0,8286 (1)	0,4337 (1)	1,30
O(8)	0,3698 (2)	0,7328 (2)	0,3758 (3)	2,11
O(9)	0,2931 (3)	0,9256 (2)	0,6402 (3)	2,29
O(10)	0,1833 (2)	0,8985 (2)	0,2534 (3)	2,60
O(11)	0,0666 (2)	0,7519 (2)	0,4761 (3)	1,94

Cette structure peut être décrite comme l'association de trois groupements isolés $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ et H_2O . La formule qui rend le mieux compte de cette organisation est donc $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. L'atome de vanadium se trouve approximativement au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène.

Les distances interatomiques, les angles de liaisons du groupement VO_6 sont rassemblés dans le Tableau 2. Les quatre distances V—O équatoriales sont sensiblement égales à 2 Å. Les distances axiales sont l'une très courte V—O(1) = 1,586 Å, l'autre très longue V—O(5) = 2,160 Å. L'atome de vanadium n'est donc pas dans le carré plan O(2), O(3), O(4) et O(6) mais déplacé vers l'oxygène O(1). Les atomes d'oxygène liés au vanadium, O(1) excepté, sont les atomes d'oxygène de cinq molécules d'eau.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$)

Le code de symétrie est le même que celui du Tableau 3.

(a) Octaèdre VO_6

V—O(1)	1,586 (2)	V—O(4)	2,021 (2)
V—O(2)	2,029 (2)	V—O(5)	2,160 (2)
V—O(3)	2,023 (1)	V—O(6)	2,004 (2)
O(1)—O(2)	2,719 (3)	O(2)—O(6)	3,977 (3)
O(1)—O(3)	2,728 (2)	O(3)—O(4)	4,019 (3)
O(1)—O(4)	2,678 (3)	O(3)—O(5)	2,830 (2)
O(1)—O(5)	3,743 (2)	O(3)—O(6)	2,764 (2)
O(1)—O(6)	2,800 (3)	O(4)—O(5)	2,760 (2)
O(2)—O(3)	2,794 (2)	O(4)—O(6)	2,805 (3)
O(2)—O(4)	2,955 (2)	O(5)—O(6)	2,749 (3)
O(2)—O(5)	2,666 (2)		
O(1)—V—O(2)	96,8 (1)	O(2)—V—O(6)	161,0 (1)
O(1)—V—O(3)	97,5 (1)	O(3)—V—O(4)	167,2 (1)
O(1)—V—O(4)	95,1 (1)	O(3)—V—O(5)	85,1 (1)
O(1)—V—O(5)	175,0 (1)	O(3)—V—O(6)	86,7 (1)
O(1)—V—O(6)	102,0 (1)	O(4)—V—O(5)	82,6 (1)
O(2)—V—O(3)	87,2 (1)	O(4)—V—O(6)	88,4 (1)
O(2)—V—O(4)	93,7 (1)	O(5)—V—O(6)	82,5 (1)
O(2)—V—O(5)	79,0 (1)		

(b) Tétrahèdre SO_4

S—O(8)	1,469 (2)	S—O(10)	1,465 (2)
S—O(9)	1,469 (2)	S—O(11)	1,489 (2)
O(8)—O(9)	2,404 (2)	O(9)—O(10)	2,416 (2)
O(8)—O(10)	2,416 (3)	O(9)—O(11)	2,395 (3)
O(8)—O(11)	2,402 (2)	O(10)—O(11)	2,401 (3)
O(8)—S—O(9)	109,6 (1)	O(9)—S—O(10)	110,9 (1)
O(8)—S—O(10)	110,8 (1)	O(9)—S—O(11)	108,1 (1)
O(8)—S—O(11)	108,5 (1)	O(10)—S—O(11)	108,7 (1)

(c) Molécule d'eau libre

O(7)—O(1 ⁴)	2,878 (2)	O(7)—O(6)	2,760 (2)
O(7)—O(11 ¹)	2,813 (2)	O(7)—O(4 ¹)	2,681 (2)
H(7.1)—O(7)—H(7.2)	101 (4)	H(7.2)—O(7)—H(4.2)	115 (4)
H(7.1)—O(7)—H(4.2)	118 (4)	H(7.2)—O(7)—H(6.1)	109 (3)
H(7.1)—O(7)—H(6.1)	111 (3)	H(4.2)—O(7)—H(6.1)	102 (4)

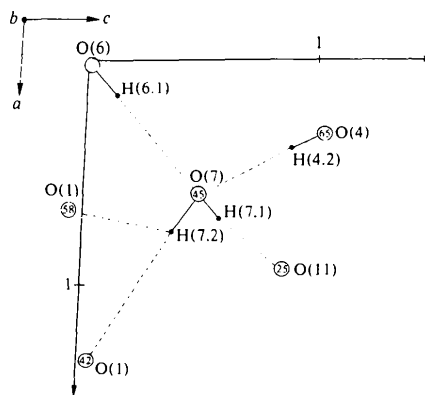


Fig. 2. Projection le long de l'axe [010] de l'environnement de la molécule d'eau libre. Les nombres de deux chiffres désignent les cotes en centièmes.

L'atome de soufre se trouve au centre d'un tétraèdre assez régulier; les distances interatomiques, les angles de liaisons de groupement SO_4 sont rassemblés dans le Tableau 2. Le tétraèdre SO_4 est donc isolé; trois liaisons S—O sont sensiblement égales, la quatrième S—O(11) est plus longue car l'atome O(11) est, comme nous le verrons par la suite, engagé dans trois liaisons hydrogène; il est donc plus donneur que O(8), O(9) et O(10).

La sixième molécule d'eau $\text{O}(7)\text{H}_2$ est une molécule libre d'eau de cristallisation; son environnement est tétraédrique. O(7) participe à deux liaisons hydrogène avec les molécules $\text{O}(4)\text{H}_2$ et $\text{O}(6)\text{H}_2$ (Fig. 2, Tableau 2).

Etude des liaisons hydrogène (Fig. 3)

Les atomes d'hydrogène participent tous à des liaisons par pont hydrogène, l'étude de l'environnement de chaque molécule d'eau montre la direction de ces liaisons. Les trois critères suivants proposés par Baur & Khan (1970) ont été retenus:

— les distances $(\text{HO}) \cdots \text{O}$ devraient être inférieures à 3,10 Å,

— les liaisons par pont hydrogène ne pourraient pas s'établir entre les atomes d'un même polyèdre de coordination,

— les angles de type $\text{O}-\text{OH}_2-\text{O}$ ne pourraient s'écarter de plus de 35° de l'angle du tétraèdre régulier.

Les longueurs de type H—O et $\text{H} \cdots \text{O}$ sont résumées dans le Tableau 3. La longueur moyenne des liaisons O—H trouvée est 0,79 Å, les valeurs des angles H—O—H sont en très bon accord avec les résultats de Baur (1965) qui indique que cet angle est compris entre 102 et 116° .

Pour les molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(2)$, $\text{H}_2\text{O}(3)$, $\text{H}_2\text{O}(4)$, $\text{H}_2\text{O}(5)$ et $\text{H}_2\text{O}(6)$, les angles du type $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ font en moyenne 168° et les distances $\text{OH} \cdots \text{O}$: 2,701 Å.

Discussion

(a) Comparaison avec les structures de $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (variété monoclinique)

La différence essentielle entre ces structures concerne la disposition respective des octaèdres VO_6 et des tétraèdres SO_4 .

Dans $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Théobald & Galy, 1973), deux octaèdres SO_4 échangent des sommets avec deux tétraèdres SO_4 pour former un dimère en cycle centrosymétrique.

Dans $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tachez, Théobald, Watson & Mercier, 1979), un octaèdre VO_6 est lié à un tétraèdre SO_4 pour former un monomère $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4$.

Dans $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, les octaèdres VO_6 et les tétraèdres SO_4 n'ont pas d'atomes d'oxygène en commun.

Les distances minimales $\text{V}-\text{V} = 5,764$ et $\text{S}-\text{S} = 4,986$ Å sont ici supérieures à celles correspondantes dans $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4,73 et 4,06 Å à l'intérieur du dimère; 5,45 et 4,45 Å pour des atomes n'appartenant pas au même dimère) et à celles de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5,61 et 4,57 Å).

L'octaèdre VO_6 est semblable à celui rencontré dans la structure du composé $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (variété monoclinique); les différences notables sont les suivantes: l'angle $\text{O}(1)-\text{V}-\text{O}(5)$ est plus grand (175 au lieu de 173,5°); la liaison est un peu plus courte (2,160 au lieu de 2,181 Å); il est par contre nettement plus régulier que celui rencontré dans la structure de $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Le groupement sulfate est plus régulier que dans les autres sulfates de vanadyle hydratés.

La molécule d'eau libre est reliée de la même façon que dans $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. H(7.1) est relié à O(11) atome d'oxygène du sulfate le plus éloigné du soufre et H(7.2) est relié à O(1) atome d'oxygène du groupement vanadyle.

(b) L'ion pentaquavanadyle

On rencontre pour la première fois l'ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ dans une structure cristalline. La géométrie de cet ion confirme certaines hypothèses de Ballhausen & Gray (1962) et Wendling (1968): ils ont

choisi une structure pentaquavanadyle $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ de symétrie C_{4v} , en s'inspirant des résultats de l'étude structurale de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Palma-Vittorelli, Palma, Palumbo & Sgarlata, 1956). Les quatre liaisons $\text{V}-\text{OH}_2$ comprises dans le plan sont équivalentes mais la longueur moyenne est 2,02 au lieu de 2,29 Å. La longueur de la liaison courte $\text{V}-\text{O}$ est 1,586 au lieu de 1,67 Å, et l'autre liaison axiale a une longueur de 2,16 au lieu de 2,4 Å (Ballhausen & Gray, 1962) ou 1,85 Å (Wendling, 1968).

(c) Proposition d'un mécanisme de déshydratation

La déshydratation par élévation de la température à 293 K conduit à $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dont la structure est basée sur le monomère $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La molécule d'eau qui disparaît est donc une molécule équatoriale; c'est $\text{H}_2\text{O}(2)$, $\text{H}_2\text{O}(3)$, $\text{H}_2\text{O}(4)$ ou $\text{H}_2\text{O}(6)$. Elle est remplacée par O(11) qui joue le même rôle que l'atome d'oxygène de l'enchaînement $\text{V}-\text{O}-\text{S}$ dans la molécule $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4$ tant au point de vue engagement dans la liaison hydrogène avec la molécule d'eau libre qu'au point de vue distance au soufre dans le tétraèdre SO_4 . O(2) et O(3) sont les plus proches de O(11).

La comparaison des octaèdres VO_6 de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ montre que c'est probablement $\text{H}_2\text{O}(2)$ qui disparaît.

Conclusion

Cette structure est donc une association de trois entités isolées: $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, SO_4^{2-} et H_2O . Elle est à rapprocher de celle des sulfates heptahydratés du type $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Beevers & Schwartz, 1935). On y retrouve un cation métallique centre d'un octaèdre dont les sommets sont des molécules d'eau, un groupement sulfate et une molécule d'eau libre maintenus ensemble par des liaisons hydrogène. On retrouve très certainement ces ions en solution aqueuse puisque le spectre Raman d'une solution à 35% de sulfate de vanadyle ne présente que les bandes de vibrations des groupements vanadyle et sulfate libres (Tableau 4).

Tableau 4. Spectre Raman d'une solution 35% de sulfate de vanadyle dans l'eau

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
280	3,4	$\nu(\text{V}-\text{O})^*$
454	2,3	$\nu_2(\text{SO}_4)^{\dagger}$
616	1,6	$\nu_3(\text{SO}_4)^{\dagger}$
992	8,8	$\nu_1(\text{SO}_4)^{\dagger}$ et $\nu(\text{V}=\text{O})^*$
1064	1,1	$\nu_4(\text{SO}_4)^{\dagger}$
1135	0,5	$\nu_4(\text{SO}_4)^{\dagger}$

* Selbin (1965).

† Lafont (1959).

Références

- BALLHAUSEN, C. J. & GRAY, H. B. (1962). *Inorg. Chem.* **1**, 111–122.
 BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
 BAUR, W. H. & KHAN, A. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1584–1596.
 BEEVERS, C. A. & SCHWARTZ, C. M. (1935). *Z. Kristallogr.* **91A**, 157–163.
 GERLAND, B. W. (1877). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **10**, 2109–2116.

International Tables for X-ray Crystallography (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KOPPEL, J. & BEHRENDT, E. C. (1903). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **35**, 154–186.
 LAFONT, R. (1959). *Ann. Phys. (NY)*, **59**, 905–963.
 PALMA-VITTORELLI, M. B., PALMA, M. V., PALUMBO, D. & SGARLATA, F. (1956). *Nuovo Cimento*, **103**, 718–730.
 SELBIN, J. (1965). *Chem. Rev.* **65**, 153–175.

SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SOMMER, H. A. (1958). Dissertation, Hamburg.
 TACHEZ, M., THÉOBALD, F. & TROUILLOT, G. (1976). *J. Appl. Cryst.* **9**, 246.
 TACHEZ, M., THÉOBALD, F., WATSON, K. J. & MERCIER, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1545–1550.
 THÉOBALD, F. & GALY, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2732–2736.
 WENDLING, E. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 35–39.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 254–259

Low-Temperature Ordering of Hydrogen Atoms in CaHPO₄ (Monetite): X-ray and Neutron Diffraction Study at 145 K*

BY MICHELE CATTI AND GIOVANNI FERRARIS

Istituto di Mineralogia, Cristallografia e Geochimica 'G. Spezia' dell'Università, Via S. Massimo 22, 10123 Torino, Italy

AND SAX A. MASON

Institut Laue–Langevin, 156 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 27 April 1979; accepted 2 October 1979)

Abstract

By structure refinement based on X-ray and neutron diffraction data collected on single crystals at 145 K (2370 and 1886 reflections, Mo $K\alpha$ radiation and $\lambda = 0.899$ Å, respectively) CaHPO₄ (monetite) is shown to undergo a reversible order/disorder phase transition involving H atoms only. The low-temperature (LT) phase is consistent with a $P1$ structural model ($R = 0.017$, neutron data) where, however, only two H atoms are on non-centrosymmetrically related positions. The H atoms which were disordered in the high-temperature (HT) phase ($P\bar{1}$ model) become ordered, so that the [101] chain of hydrogen bonds is now polar. In particular, the formally symmetric hydrogen bond of the HT phase becomes a quasi-symmetrical one with $O\cdots O = 2.476$ (1), $O-H = 1.222$ (7), $H\cdots O = 1.259$ (7) Å and $\angle O-H\cdots O = 172.6$ (5)°. Possible ferroelectricity in compounds $MHXO_4$ and the appearance of a KKM (Kanters–Kroon–McAdam) effect due to constraints of pseudo-symmetry are discussed. [Crystal data: at 145 K $a = 6.916$ (2), $b = 6.619$ (2), $c = 6.946$ (3) Å, $\alpha = 96.18$ (3), $\beta = 103.82$ (3), $\gamma = 88.34$ (3)°.]

Introduction

A refinement of neutron diffraction data (Catti, Ferraris & Filhol, 1977) showed that at room temperature (RT) CaHPO₄ has essentially an average $P\bar{1}$ structure with H(1)† centred on a formally symmetric hydrogen bond $O(7)\cdots O(7^I) = 2.459$ (1) Å across a centre of symmetry [symmetry-restricted (SR) (Catti & Ferraris, 1974) or type A hydrogen bond (Currie & Speakman, 1970)] and H(3) disordered over two centrosymmetrically related positions. The results of a tentative $P1$ refinement and the presence of a heat-capacity anomaly between 270 and 290 K (Egan & Wakefield, 1964) supported also by a rough measurement of the dielectric constant, together with very weak effects of piezoelectricity and of generation of the second optical harmonic, suggested the existence of a high-temperature (HT) disordered $P\bar{1}$ phase and a low-temperature (LT) ordered $P1$ phase which, presumably, was in part present in the samples used for RT experiments. To check this hypothesis, a structural study at LT based on both neutron and X-ray measurements was undertaken.

† To simplify the notation in the tables and figures, O(5) and O(8) in this paper correspond to the same atoms translated by $+b$ in Catti *et al.* (1977). Roman numerals represent the operations: (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (ii) $x, y, z - 1$; (iii) $1 - x, \bar{y}, 1 - z$; (iv) $x, 1 + y, 1 + z$; (v) $x, 1 + y, z$; (vi) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (vii) $\bar{x}, 1 - y, 1 - z$.

* Paper presented at the Eleventh International Congress of Crystallography, 3–12 August 1978, Warszawa.