

Recherche d'une description structurale des décompositions endothermiques solide 1 → solide 2 + gaz. II. Caractéristiques structurales de la réaction $2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}] \rightarrow \text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2, \text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

J. C. MUTIN¹

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Associé au CNRS, Faculté des Sciences Mirande, BP 138, 21004 Dijon Cedex, France

ET Y. DUSAUSOY

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Faculté des Sciences, Centre de 2^{ème} cycle, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cédex, France

Received October 13, 1980; in revised form January 26, 1981

The structure of the oxalate $\text{H}_2\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was established and compared with that of the oxalate $\text{H}_2\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The two acid salts were different. The first is composed of $(\text{HC}_2\text{O}_4)^-$ and $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ions with the formula $\text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The second is composed of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ molecules and $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ions. This formula is then $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Simple relations between the unit-cell parameters of the two salts exist. It is shown that after elimination of alternate $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ molecules in the structure of the $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalate and after small movements of (C_2O_4) groups and Ba^{2+} ions, the stacking of the $\text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oxalate can be deduced. The atomic movements and the behavior of acid functions are described. A solid-solid reaction between oxalic acid and $\text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ shows that the more-acid oxalate $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is a true solid solution of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ acid in the less-acid salt.

Introduction

Comme cela a été précisé dans un précédent article (1) c'est l'analyse des caractéristiques cristallographiques des réactions solide-gaz du type Solide 1 → Solide 2 + Gaz et la recherche d'une description du réarrangement structural résultant qui sont abordées. Les réactions

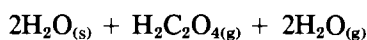
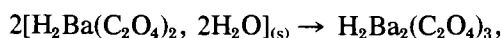
étudiées sont les déshydratations des hydrates de la série des oxalates de baryum acides ou neutres. La réaction de décomposition faisant l'objet du présent article constitue un cas particulier dans la mesure où la phase gazeuse éliminée est l'acide oxalique.

L'ensemble des travaux entrepris sur la recherche du mécanisme des décompositions endothermiques (2-7) montre que, dans le processus réactionnel, on peut dissocier l'étape d'élimination du gaz de

¹ Correspondance à adresser à Monsieur J. C. Mutin.

l'étape de transformation structurale, laquelle s'apparente alors à une transformation polymorphique. Trois caractéristiques cristallographiques ou structurales sont déduites: (a) la préexistence dans l'empilement du précurseur de celui du produit de la réaction, (b) l'existence de relations d'orientation simples entre les réseaux des deux phases solides, (c) la réorganisation de l'édifice initial qui ne fait intervenir que des mouvements limités des atomes.

La recherche effectuée dans le cas de la réaction de décomposition



tend à préciser ces trois particularités. Elle repose essentiellement sur la comparaison des structures cristallines des deux phases solides. La structure du précurseur $\text{H}_2\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ a fait l'objet d'une publication antérieure, celle du produit $\text{H}_2\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ constitue une partie de cet article.

La transformation $1/1/2 \rightarrow 1/2/2$ a été observée de façon inattendue lors de l'étude de la déshydratation de l'oxalate $1/1/2$ (6). La Fig. 1 représente schématiquement les limites du domaine $P(T)$ de stabilité des différentes phases qui se forment lors du traitement thermique, sous pression de vapeur d'eau, de ce composé. Le sel $1/2/2$ apparaît pour des conditions de température et de pression qui sont proches de celles du point d'intersection des deux limites L_1 et L_2 du domaine de divariance. On peut l'obtenir ensuite, quelle que soit la pression de vapeur

² Le sel $\text{H}_2\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ dont l'étude structurale a montré qu'il pouvait s'écrire $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ est symbolisé dans la suite de l'article $1/1/2$; l'oxalate $\text{H}_2\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ que l'on avait supposé, par analogie, correspondre à la formule chimique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ est symbolisé $1/2/2$.

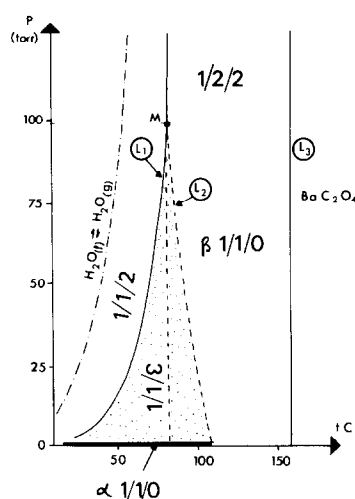


FIG. 1. Limites du domaine $P(T)$ de stabilité des différentes phases obtenues par traitement thermique de l'oxalate $1/1/2$. La zone en pointillés est le domaine de déshydratation divariante ou domaine de stabilité des hydrates non stoechiométriques $1/1/\epsilon$ ($0 < \epsilon < 2$). Les deux oxalates anhydres α et β $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4$ sont symbolisés respectivement α $1/1/0$ et β $1/1/0$.

d'eau imposée au-delà de 100 Torr, à 80°C .

La décomposition de l'oxalate $1/1/2$ provoque des transformations morphologiques comparables à celles observées dans le cas des déshydratations monovariantes (8) comme le prouvent les images de microscopie à balayage réalisées sur des monocristaux partiellement transformés (Fig. 2). Ces observations confirment par ailleurs la réaction choisie pour décrire cette décomposition; elles montrent en effet que l'acide oxalique quitte l'édifice de l'oxalate $1/1/2$ sans se décomposer et recristallise à la périphérie des domaines transformés (Fig. 2d).³

³ Il convient de signaler également que la décomposition des sels $\beta\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4$ et $\text{H}_2\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ en oxalate de baryum BaC_2O_4 et acide oxalique se produit, quelle que soit la pression de vapeur d'eau imposée, vers 157°C (limite L_3 Fig. 1), température à laquelle, à la pression atmosphérique, on observe la sublimation de l'acide oxalique (24).

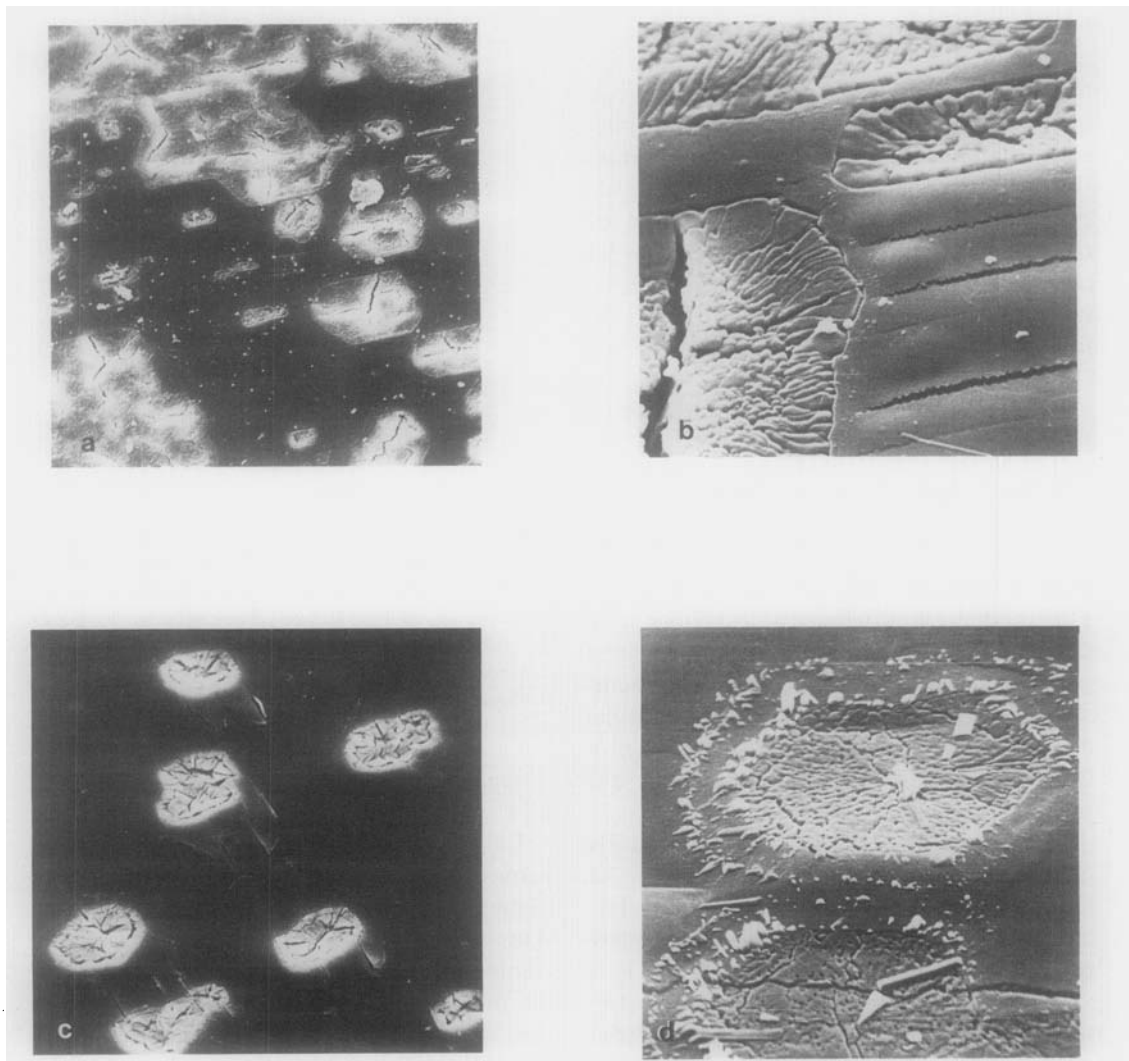


FIG. 2. Transformations morphologiques superficielles des cristaux d'oxalate 1/1/2 partiellement décomposés en oxalate 1/2/2. (a, b) Sur les faces du type 110, les nucléis sont allongés parallèlement à la direction [100] de la maille du précurseur. Les fissures visibles sur l'image (b) sont celles provoquées dans la même direction par la déshydratation, dans le microscope à balayage, de l'oxalate 1/1/2 restant. (c, d) La forme des nucléis est différente sur les faces du type 100, le plus grand côté est cette fois parallèle à la direction [001] de la maille du 1/1/2. L'image (d) révèle la recristallisation de l'acide oxalique éliminé à la périphérie des domaines.

Synthèse et détermination de la structure de l'oxalate $\text{H}_2\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Des monocristaux de l'oxalate 1/2/2 de taille convenable pour une étude radio-cristallographique sont obtenus par évolution de l'oxalate 1/1/2 dans l'eau distillée

dont le pH est amené à 1,6 par addition de chlorure d'hydrogène (9). Cette évolution passe par la dissolution complète du sel le plus acide puis la recristallisation lente de petites aiguilles de l'oxalate moins acide.

L'oxalate 1/2/2 cristallise dans le sys-

TABLEAU I

Données physiques et cristallographiques

Formule $H_2Ba_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$

Système cristallin: monoclinique

Groupe d'espace: $P_{2_1/n}$ Masse moléculaire: 574,66

$a = 5,71 (1) \text{ \AA}$ $V = 668 \text{ \AA}^3$

$b = 17,95 (2) \text{ \AA}$ $d_x = 2,85g \cdot cm^{-3}$

$c = 6,58 (1) \text{ \AA}$ $Z = 2$

$\beta = 98^\circ,66 (15)$

Morphologie: cristaux aciculaires: $0,015 \times 0,007 \times 0,007 \text{ cm}$ $\mu R \approx 0,8$

Conditions d'enregistrement

Température $20^\circ C$

Radiation $MoK\alpha$

Domaine d'enregistrement $4 < \theta < 35^\circ$

Limite du facteur de transmission 0,7-0,8

Balayage $\omega-2\theta$

Domaine de balayage $0,8^\circ + 0,8^\circ \text{ tg } \theta$

Ouverture du compteur $3 + 5 \text{ tg } \theta \text{ (mm)}$

tème monoclinique, groupe d'espace $P_{2_1/n}$, les paramètres de la maille cristalline sont indiqués dans le Tableau I. L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD 3, les conditions d'enregistrement sont précisées dans le Tableau I.

1438 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $\sigma(I) < 0,20 I$, corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation ont été utilisées pour résoudre la structure. Les dimensions faibles du cristal ont permis de ne pas tenir compte des phénomènes d'absorption.

La structure a été résolue à l'aide de la fonction de Patterson qui a permis de placer les atomes lourds (Ba). Un affinement et des séries de Fourier ont conduit aux positions des atomes de carbone, d'oxygène et de la molécule d'eau. L'affinement final a été réalisé par moindres carrés avec matrice complète (programme ORX FL S3 (10) et conduit à l'indice résiduel non pondéré de 0,054.

Le Tableau II donne pour chaque

atome indépendant les valeurs des coordonnées fractionnaires et leurs écarts-types (entre parenthèses). Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont rassemblés dans le Tableau III.

Description de la structure et caractéristiques des groupements (C_2O_4)

La structure de l'oxalate $H_2Ba_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ peut être décrite par l'alternance le long de l'axe $0y$ de couches parallèles au plan (010), composées de groupements (C_2O_4), entre lesquelles sont localisés les atomes de baryum et les molécules d'eau.

TABLEAU II

COORDONNÉES FRACTIONNAIRES ET FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENT (B_{eq})^a

| Atomes | x | y | z | B_{eq} (Å^2) |
|--------|------------|------------|------------|------------------------------|
| Ba | 0.7285(1) | 0.4154(0) | 0.8766(1) | 0,86(9) |
| C(1) | 0.1752(27) | 0.2256(10) | 0.1587(25) | 2,5(1) |
| C(2) | 0.0586(25) | 0.2626(8) | 0.1418(20) | 2,5(1) |
| C(3) | 0.9066(31) | 0.4841(8) | 0.4174(28) | 3,0(1) |
| O(1) | 0.3586(26) | 0.2725(8) | 0.1223(23) | 3,5(3) |
| O(2) | 0.1918(27) | 0.1606(7) | 0.2007(25) | 3,9(2) |
| O(3) | 0.0583(24) | 0.3301(7) | 0.0989(25) | 4,2(3) |
| O(4) | 0.2369(17) | 0.2201(8) | 0.1755(24) | 3,0(2) |
| O(5) | 0.7426(27) | 0.4499(9) | 0.4824(28) | 3,2(1) |
| O(6) | 0.9187(25) | 0.4964(6) | 0.2320(20) | 3,2(2) |
| W | 0.4198(26) | 0.4348(6) | 0.1526(22) | 3,1(1) |

| | $\beta_{11}(\times 10^4)$ | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ba | 98 | 4 | 51 | 3 | 20 | 0 |
| C(1) | 198 | 21 | 172 | 22 | 164 | 40 |
| C(2) | 184 | 21 | 170 | 19 | 113 | 18 |
| C(3) | 211 | 22 | 231 | 39 | 145 | 36 |
| O(1) | 213 | 31 | 273 | 27 | 224 | 13 |
| O(2) | 290 | 26 | 294 | 3 | 103 | 5 |
| O(3) | 230 | 27 | 385 | 26 | 127 | 49 |
| O(4) | 210 | 23 | 253 | 4 | 210 | 37 |
| O(5) | 379 | 23 | 105 | 40 | 2 | 61 |
| O(6) | 276 | 28 | 168 | 10 | 98 | 6 |
| w | 244 | 23 | 205 | 11 | 48 | 2 |

^a Les écarts types ($\times 10^4$) sont indiqués entre parenthèses. Le facteur d'agitation thermique équivalent est calculé suivant la formule

$$B_{eq} = \frac{1}{3}[\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha].$$

Paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

$$T_1 = \exp - [\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl].$$

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES(Å) ET ANGLES (°) DANS L'OXALATE $H_2Ba_2(C_2O_4)_3, 2H_2O^a$

| | | | Code des opérations de symétrie ^b | | | | | |
|---|---|------------|---|------------------------------|-------------|------|---|--|
| (i) | $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ | | (v) | $2 - x, 1 - y, 1 - z$ | | (ix) | $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ | |
| (ii) | $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ | | (vi) | $1 + x, y, 1 + z$ | | | | |
| (iii) | $1 - x, 1 - y, 1 - z$ | | (vii) | $-1 + x, y, z$ | | | | |
| (iv) | $x, y, 1 + z$ | | (viii) | $1 + x, y, z$ | | | | |
| Groupelement $(C_2O_4)^{2-}$ | | | Groupelements oxalates | | | | | |
| | C(3)–C(3 ^v) | 1,52 (2) | | O(5)–C(3)–O(6) | 125,0 (1,7) | | | |
| | C(3)–O(5) | 1,25 (2) | | O(5)–C(3)–C(3 ^v) | 115,1 (1,6) | | | |
| | C(3)–O(6) | 1,25 (2) | | O(6)–C(3)–C(3 ^v) | 119,8 (1,5) | | | |
| Distance atome-plan moyen: O(5) 0,004; C(3)–0,017; O(6) 0,004; O(5 ^v)–0,004; C(3 ^v) 0,017; O(6 ^v)–0,004 | | | | | | | | |
| Groupelement $(HC_2O_4)^-$ | | | | | | | | |
| | C(1)–C(2) | 1,51 (2) | | O(1)–C(1)–O(2) | 124,0 (1,6) | | | |
| | C(1)–O(1) | 1,34 (2) | | O(1)–C(1)–C(2) | 112,9 (1,4) | | | |
| | C(1)–O(2) | 1,21 (2) | | O(2)–C(1)–C(2) | 122,8 (1,5) | | | |
| | C(2)–O(3) | 1,24 (2) | | O(3)–C(2)–O(4) | 127,0 (1,5) | | | |
| | C(2)–O(4) | 1,27 (2) | | O(3)–C(2)–C(1) | 118,2 (1,6) | | | |
| | | | | O(4)–C(2)–C(1) | 114,9 (1,3) | | | |
| Distance atome-plan moyen: O(1)–0,001; C(1) 0,000; O(2)–0,002; O(3) 0,003; C(2) 0,000; O(4) 0,003 | | | | | | | | |
| Angle entre les plans moyens des ions $(C_2O_4)^{2-}$ et $(HC_2O_4)^{-}$: 105,6°(1,5) | | | | | | | | |
| | | | Polyèdre de coordination du baryum | | | | | |
| | Ba–O(3 ^{vi}) | 2,69 (2) | | Ba–W ⁽ⁱⁱⁱ⁾ | 2,82 (1) | | | |
| | Ba–O(5) | 2,69 (1,5) | | Ba–O(6 ^{iv}) | 2,83 (1) | | | |
| | Ba–O(6 ^v) | 2,74 (1,5) | | Ba–O(2 ⁱⁱ) | 2,86 (1,5) | | | |
| | Ba–W ^(iv) | 2,76 (1,5) | | Ba–O(1 ^{vi}) | 3,11 (1,5) | | | |
| | Ba–O(4 ⁱⁱ) | 2,77 (1,5) | | | | | | |
| | | | Liaison hydrogène le long des chaînes $(HC_2O_4)_n$ | | | | | |
| | O(1 ^{viii})–O(4) | 2,57 (2) | | | | | | |

^a Les écarts types sont indiqués entre parenthèses, ceux sur les distances sont $\times 10^2$.

^b Le système de numérotation des atomes est celui utilisé pour les différentes figures relatives à l'oxalate 1/2/2.

Une projection de la structure selon l'axe Oz est donnée Fig. 3.

Il y a lieu de distinguer deux types de couches d'après leur constitution:

Les couches situées à $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$ sont formées de groupelements (C_2O_4) centrosymétriques O(6) O(5) C(3) C(3^v) O(5^v) O(6^v) correspondant à des ions oxalates totalement ionisés $(C_2O_4)^{2-}$ (Tableau III) (11). La distance des atomes au plan du groupelement (C_2O_4) étant inférieure à la

valeur 3σ correspondante (Tableau III), l'ion $(C_2O_4)^{2-}$ est plan.

Les couches situées à $y = \frac{1}{4}$ ou $y = \frac{3}{4}$ sont constituées de groupelements (C_2O_4) non centrosymétriques O(2) O(1) C(1) C(2) O(3) O(4) dans lesquels les deux groupes (COO) sont distincts. Les distances et angles valentiels correspondants (Tableau III) sont en parfait accord avec ceux trouvés dans d'autres sels acides (12–17), elles indiquent que le second

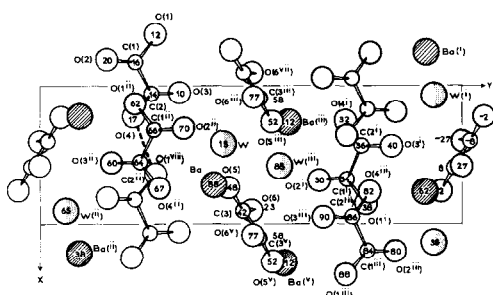


FIG. 3. Projection selon l'axe O_z de la structure de l'oxalate 1/2/2.

groupement (C_2O_4) est un ion $(HC_2O_4)^-$. L'enchaînement de ces ions par liaison hydrogène constitue, dans la direction de l'axe Ox , des rubans infinis dont le plan moyen est parallèle à (001) .

L'existence des deux types d'ions $(C_2O_4)^{2-}$ et $(HC_2O_4)^-$ dans la structure conduit à attribuer au sel étudié la formule $Ba(HC_2O_4)_2, BaC_2O_4, 2H_2O$.

Environnement de l'atome de baryum

Parmi les atomes d'oxygène qui entourent l'ion baryum, neuf sont situés à des distances comprises entre 2,69 et 3,11 Å et constituent la première sphère de coordination (Tableau III et Fig. 4), on trouve ensuite 11 valeurs inférieures à 5 Å et dont la moyenne est de 4,53 Å.

Les valeurs des distances Ba-O données dans le Tableau III sont conformes à celles généralement admises pour la coordination 9 du baryum ($2,67 < Ba - O < 3,41$ Å (18)). Deux de ces neuf atomes appartiennent à deux molécules d'eau. La Fig. 4 révèle que trois des groupements (C_2O_4) de l'environnement se comportent comme des coordinats bidentés. La géométrie du polyèdre s'apparente à celle d'un antiprisme coiffé ("monocapped antiprism" (19)).

L'ensemble des liaisons Ba-O rend l'empilement rigide dans les trois directions principales de la maille, ce qui explique l'absence de plan de clivage.

Environnement de la molécule d'eau

Nous avons indiqué dans le Tableau IV les valeurs des distances les plus courtes séparant la molécule d'eau des atomes d'oxygène et de baryum qui l'entourent (Fig. 3). Ces données montrent que l'eau ne participe qu'à la coordination d'un seul cation Ba^{2+} mais échange deux liaisons hydrogène fortes. La plus courte (W-O(5)) la relie à l'un des oxygènes de l'ion $(C_2O_4)^{2-}$, la seconde (W-O(3)) la relie à l'oxygène doublement lié de l'ion $(HC_2O_4)^-$.

Afin de préciser la géométrie de l'environnement de la molécule d'eau nous avons choisi parmi les différents modèles proposés (20-23) celui de Ferraris *et al.* Les valeurs estimées (Tableau IV) sont en accord avec celles données dans le cas du type I de la classification de Ferraris. Les deux protons du dipôle sont localisés au voisinage des axes W-O(3) et W-O(5) mais assez loin cependant de

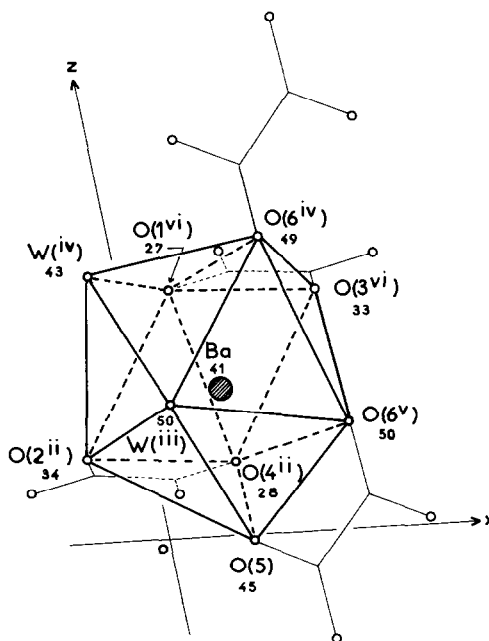


FIG. 4. Polyèdre de coordination du baryum dans l'oxalate 1/2/2.

TABLEAU IV
DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) CARACTÉRISTIQUES DE
L'ENVIRONNEMENT DE LA MOLÉCULE D'EAU^a

| | |
|---------------------------|-----------|
| W - O(5) | 2,64(2) |
| W - O(3) | 2,78(2) |
| W - O(6) | 3,03(2) |
| W - O(6 ^{vii}) | 3,08(2) |
| W - O(1 ^{viii}) | 3,19(2) |
| W - Ba(ⁱⁱⁱ) | 2,76(1) |
| ϕ'_1 | 124,1 (8) |
| ϵ'_1 | 51,0 (9) |
| δ'_1 | 115,2 (8) |
| δ'_2 | 99,3 (8) |

^a Les écarts types sont donnés entre parenthèses, $\times 10^2$ pour les distances, $\times 10$ pour les angles.

^b La désignation des angles est celle proposée par Ferraris *et al.*

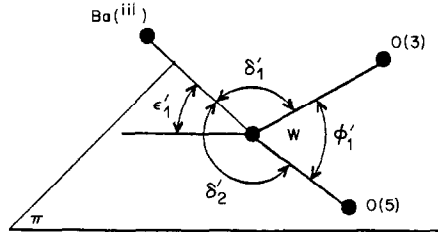
ceux-ci comme l'indique la valeur élevée de l'angle ϕ'_1 . La valeur de l'angle ϵ'_1 quant à elle, laisse supposer que la molécule d'eau coordine le baryum selon une de ses orbitales libres.

L'eau contribue donc notablement à la stabilité de l'édifice du sel.⁴

Rappels concernant la structure de l'oxalate $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , $2H_2O$

L'oxalate $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , $2H_2O$ dont la structure a été établie (25) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$. Sa structure peut se décrire par des couches de groupements (C_2O_4) parallèles au plan $(x0y)$ placées à l'origine et au milieu de la maille et entre lesquelles sont logés les atomes

⁴Le rôle prépondérant que jouent les molécules d'eau dans l'édification de l'empilement de l'oxalate 1/2/2 explique pourquoi il n'est pas possible de déshydrater ce sel sans provoquer le départ simultané de l'acide oxalique.



de baryum et les molécules d'eau. Chaque couche est constituée de chaînes infinies dont la direction est celle de la rangée $[\bar{1}20]$ pour la couche passant par l'origine ou de la rangée $[120]$ pour la couche située à $z = \frac{1}{2}$. Une projection de cette structure sur le plan (001) est représentée sur la Fig. 5. Les valeurs des distances et angles valentiels prouvent, sans

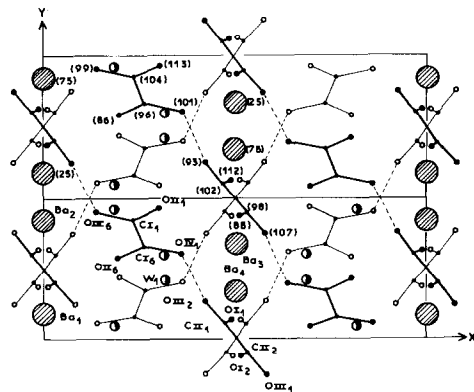


FIG. 5. Projections sur le plan (001) de la structure de l'oxalate 1/2/2.

TABLEAU V

Données cristallographiques relatives à l'oxalate

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O} \\ a = 14,45 \text{ \AA} \quad \beta = 116^\circ \\ b = 5,40 \text{ \AA} \quad V = 873 \text{ \AA}^3 \\ c = 12,45 \text{ \AA} \quad Z = 4 \end{array}$$

Relations entre les paramètres des deux oxalates

$$\begin{array}{l} a_{1/2/2} \neq b_{1/2/2} \\ b_{1/2/2} \approx a_{1/2/2} + (c_{1/2/2}/2) \cos(\pi - \beta_{1/2/2}) \\ c_{1/2/2} \approx \frac{1}{2} c_{1/1/2} \end{array}$$

Nature des mouvements atomiques au cours de la décomposition

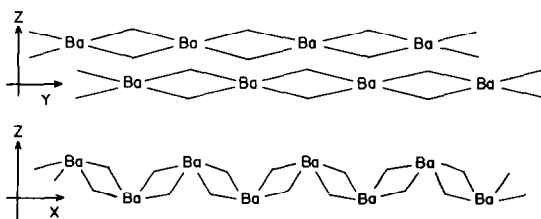
En se référant aux schémas des Figs. 5 et 6 il est possible de décrire les mouvements atomiques consécutifs à la transformation $1/1/2 \rightarrow 1/2/2$. Le long des chaînes $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{C}_2\text{O}_4)_n$ d'orientation $[120]$ (couche à $z = \frac{1}{2}$ —Fig. 5) la décomposition entraîne l'élimination d'une molécule sur deux d'acide, celle localisée à $x = \frac{1}{2}$. Les molécules $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ restantes cèdent leurs protons aux ions $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ qui, après rotation autour de leur centre de symétrie, constituent les chaînes $(\text{HC}_2\text{O}_4)_n$ caractéristiques de l'empilement de l'oxalate $1/2/2$. La transformation complète de la structure initiale s'obtient par un réarrangement analogue de la couche située à $z = 0$; dans celle-ci ce sont les molécules d'acide localisées à $x = 0$ le long des chaînes parallèles à $[\bar{1}20]$ qui quittent l'édifice.

Cette description ne prend en considération que les mouvements coopératifs des

groupements (C_2O_4) dans le précurseur, la comparaison des empilements des deux oxalates représentés à l'aide des polyèdres de coordination des cations Ba^{2+} met en évidence la nature de la réorganisation de l'environnement cationique et le rôle que jouent les molécules d'eau dans cette réorganisation. Les deux projections sont données Fig. 7.

Dans l'oxalate $1/1/2$ les polyèdres de coordination (12 atomes) ne partagent qu'une seule arête pour former des chaînes parallèles à l'axe oy et distinctes les unes des autres. Dans l'oxalate $1/2/2$ les polyèdres de coordination forment également des chaînes le long desquelles chaque polyèdre n'échange avec son voisin qu'une seule arête mais celle-ci diffère pour les deux voisins (Fig. 7b l'arête commune aux polyèdres de $\text{Ba}^{(i)}$ et de $\text{Ba}^{(ii)}$ est différente de celle commune aux polyèdres de $\text{Ba}^{(ii)}$ et de $\text{Ba}^{(ix)}$). Par conséquent le déséquilibre électrique autour du cation provoqué par le départ de la molécule d'acide oxalique et d'une partie des molécules d'eau est compensé par le remplacement du couple de chaînes linéaires parallèles à l'axe $0y$ dans l'oxalate $1/1/2$ par une chaîne unique, en zigzag où les ions Ba^{2+} se partagent sur deux lignes parallèles à l'axe $0x$ dans l'oxalate $1/2/2$.

Les molécules d'eau jouent un rôle prépondérant dans cette réorganisation, l'une des arêtes communes étant construite sur les deux molécules H_2O de la structure (arête entre $\text{Ba}^{(i)}$ et $\text{Ba}^{(ii)}$).



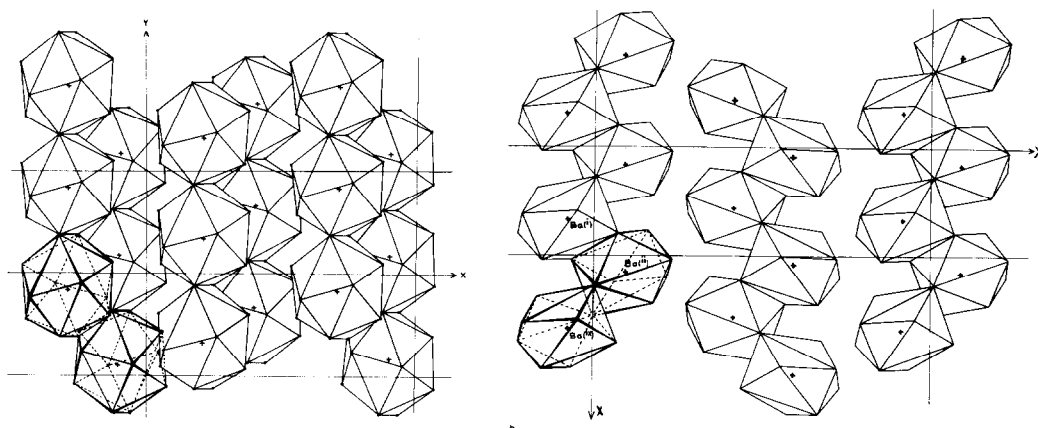


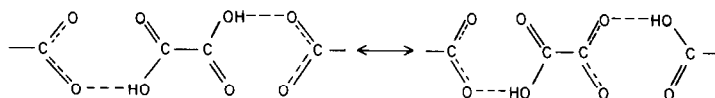
FIG. 7. Représentation de l'empilement des oxalates 1/1/2 et 1/2/2 par l'enchaînement des polyèdres de coordination des cations Ba^{2+} . La projection sur le plan (001) est, dans les deux cas, orthogonale. Dans l'oxalate 1/1/2 (a), les chaînes de polyèdres correspondent à des cations aux côtes $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$. Dans l'oxalate 1/2/2 (b), les polyèdres constituant la chaînes à l'origine de la maille sont ceux des cations à $z = 0,38$ et $0,62$, ceux de la chaîne au milieu de la maille correspondent aux cations à $z = 0,88$ et $1,12$.

Localisation des fonctions acides et nature de la décomposition thermique

D'après l'analyse structurale les deux oxalates $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , $2H_2O$ et $Ba(HC_2O_4)_2$, BaC_2O_4 , $2H_2O$ apparaissent comme des sels acides de types différents. Cependant le mode d'empilement révèle dans les deux cas des chaînes infinies dont l'unité de translation est soit $[H_2C_2O_4-C_2O_4]$ (1/1/2) soit $[HC_2O_4-$

$HC_2O_4]$ (1/2/2) et dans lesquelles les fonctions acides sont en position *trans*.

Etant donné la symétrie presque parfaite de l'ion $(C_2O_4)^{2-}$ (lorsqu'il est centrosymétrique) et l'égalité des liaisons C-O de l'un des groupements carbonyle de l'ion $HC_2O_4^-$, on peut admettre (hypothèse de la résonance totale de Hahn (11)) que le long des deux types de chaînes on a la résonance



Cette possibilité de résonance explique pourquoi l'oxalate 1/2/2 se décompose en libérant une fraction d'acide oxalique sous forme moléculaire (Fig. 1) et prouve que ce phénomène, observé lors de la réaction $1/1/2 \rightarrow 1/2/2$, n'est pas lié au fait que la molécule d'acide préexiste dans la structure du sel.

L'oxalate $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4 , $2H_2O$ solution-solide d'acide oxalique dans l'oxalate $Ba(HC_2O_4)_2$, BaC_2O_4 , $2H_2O$.

La description de l'oxalate 1/1/2 comme une solution-solide d'acide oxalique dans l'oxalate 1/2/2 se déduit naturellement des analogies structurales que

présentent les deux sels acides. Elle est justifiée par la synthèse du sel le plus acide selon une réaction à l'état solide qui apparaît comme l'inverse de la réaction de décomposition étudiée. Un mélange équimoléculaire de poudres d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et d'oxalate 1/2/2 a été traité mécaniquement dans un broyeur par percussion du type Danguoumau, les conditions du traitement sont précisées dans le Tableau VI.

Après le broyage (5 mn suffisent) on constate la transformation complète du mélange initial en oxalate 1/1/2 comme en témoignent les diffractogrammes X représentés sur la Fig. 8.

Conclusion

La comparaison des structures des deux phases solides concernées par la réaction de décomposition $2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}] \rightarrow \text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2, \text{BaC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ fait apparaître des analogies structurales entre les deux composés. Celles-ci traduisent en particulier la "préexistence" de la structure du produit de la réaction dans celle du précurseur. A ces analogies correspondent des coïncidences entre certaines directions cristallographiques ou familles de plans réticulaires des deux réseaux.

TABLEAU VI

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE SYNTHÈSE DE L'OXALATE 1/1/2 PAR BROYAGE D'UN MÉLANGE D'ACIDE OXALIQUE ET D'OXALATE 1/2/2

| | |
|---|---|
| Broyeur Danguoumau par percussion, acier inoxydable | |
| Volume du broyeur | 65 cm ³ |
| Poids du boulet en acier inoxydable | 32 g |
| Fréquence des chocs | 700 Aller et Retour/mn |
| Masse de mélange traitée | 351 mg ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$): 63 mg 1/2/2: 288 mg) |
| Atmosphère | air |
| Durée du broyage | 5 mn |

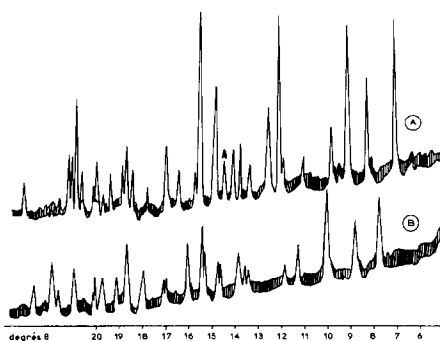


FIG. 8. Diffractogrammes X ($\text{CuK}\alpha$): (A) du mélange de poudres d'acide oxalique et d'oxalate 1/2/2 avant le traitement mécanique (la lettre A indique le pic d'intensité 100 de l'acide); (B) de l'oxalate 1/1/2 obtenu après broyage.

Le passage de l'édifice initial à l'édifice final ne fait intervenir que des mouvements coopératifs des ions de la structure du précurseur, mouvements dont l'amplitude reste inférieure aux limites de la maille. Ce réarrangement peut également se décrire par une redistribution des liaisons de coordination autour des cations, les molécules d'eau participant de manière prépondérante à cette réorganisation.

Ces particularités, conformes aux principes d'édification des structures ioniques, constituent les caractéristiques cristallographiques et structurales des réactions de décomposition du type Solide 1 \rightarrow Solide 2 + Gaz comme le prouve l'analyse d'autres transformations, dont les résultats feront l'objet de prochains articles.

References

1. J. C. MUTIN, Y. DUSAUSOY, ET J. PROTAS, *J. Solid State Chem.* **36**, 356 (1981).
2. G. BERTRAND, M. LALLEMANT, ET G. WATTELLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1303 (1974).
3. G. BERTRAND, M. LALLEMANT, ET G. WATTELLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 819 (1978).
4. J. C. NIEPCE, M. T. MESNIER, ET D. LOUËR, *J. Solid State Chem.* **22**, 341 (1977).
5. N. FLOQUET ET J. C. NIEPCE, *J. Mater. Sci.* **13**, 766 (1978).

6. J. C. MUTIN, G. WATELLE, ET Y. DUSAUSOY, *J. Solid State Chem.* **27**, 407 (1979).
7. J. C. MUTIN ET G. WATELLE, *J. Solid State Chem.* **28**, 1 (1979).
8. G. BERTRAND, M. COMPERAT, M. LALLEMANT, ET G. WATELLE, *J. Solid State Chem.* **32**, 57 (1980).
9. C. HUARD, J. C. MUTIN, ET A. THRIERSOREL, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **270**, 1283 (1970).
10. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, M. A. LEVY, R. D. ELLISON, W. C. HAMILTON, S. A. IBERS, C. K. JOHNSON, ET W. E. THIESSEN, ORXFLS 3, Oak Ridge National Laboratory Tennessee, (1971).
11. T. HAHN, *Z. Kristallogr.* **109**, 438 (1957).
12. T. HAAS, *Acta Crystallogr.* **17**, 1511 (1964).
13. J. O. THOMAS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 2037 (1972).
14. R. TELLGREN, J. O. THOMAS, ET J. OLOVSSON, *J. Chem. Phys.* **54**, 127 (1971).
15. H. KUPPERS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 318 (1973).
16. H. EINSPAHR, R. E. MARSH, ET J. DONOHUE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 2194 (1972).
17. J. O. THOMAS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2156 (1975).
18. "International Tables for X-Ray Crystallography," Tome III, p. 261. The Kynoch Press, Birmingham, (1968).
19. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., p. 70. Clarendon Press, Oxford, (1975).
20. R. CHIDAMBARAM, A. SEQUEIRA, ET S. K. SIKKA, *J. Chem. Phys.* **41**(11), 3616 (1964).
21. W. H. BAUR, *Acta Crystallogr.* **19**, 909 (1965).
22. B. PEDERSEN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 289 (1974).
23. G. FERRARIS ET M. FRANCHINI-ANGELA, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 3572 (1972).
24. "Handbook of Chemistry and Physics," 57th ed., C409. CRC Press, Cleveland (1977).
25. J. C. MUTIN, Y. DUSAUSOY, J. PROTAS, ET G. WATELLE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 1567 (1970).