

## Structure et stabilité thermique des deux formes du formiate de magnésium dihydraté

C. MALARD,\*† H. PEZERAT,\* P. HERPIN,‡ ET P. TOLEDANO‡

\*Laboratoire de Chimie des Solides, ER 133, et ‡Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

Received January 5, 1981; in revised form September 21, 1981

We have prepared and studied a new form of dehydrated magnesium formate. This form is orthorhombic ( $a = 8.710(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.427(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.477(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $Pbca$ ). The structure ( $R = 0.060$ ,  $R_w = 0.049$ ) shows that the Mg are bonded together by formate bridges, thus forming sheets parallel to the  $x0y$  plane. Tridimensional cohesion is secured by water molecules inserted between sheets; these water molecules are bonded to the Mg of one sheet and, by hydrogen bonds, to two formate groups of the next neighbor sheet. From the structural comparison of the two forms (monoclinic and orthorhombic), a lower stability of the orthorhombic variety was predicted. This was confirmed by study of the thermal decomposition under argon atmosphere as observed by thermogravimetric and thermodifferential analysis, powder X-ray diffraction and infrared spectra.

### I. Introduction

Les formiates dihydratés de la série magnésienne (Mg, Fe, Ni, Co, Cu, Zn) sont connus comme formant une série isomorphe cristallisant dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/c$  ( $I-5$ ).

Au cours de la préparation du formiate dihydraté de magnésium, nous avons mis en évidence l'existence d'un polymorphisme. Il nous a paru intéressant de déterminer la structure de la nouvelle forme cristallographique (nous l'appellerons  $\varphi_0$ ) et d'étudier sa stabilité thermique comparée à celle du formiate monoclinique appelé  $\varphi_m$ .

Nous avons préparé le formiate de magnésium soit par attaque de la poudre de magnésium par l'acide formique, soit par double décomposition en solution d'un for-

miate alcalin (sodium, potassium, ammonium) et d'un nitrate ou chlorure de magnésium. Le plus souvent, on obtient la forme monoclinique  $\varphi_m$  seule. La forme  $\varphi_0$  peut apparaître conjointement, quels que soient les modes de préparation et les conditions expérimentales (température, rapport des concentrations  $[\text{HCO}_2^-]/[\text{Mg}^{2+}]$ . Il est difficile d'obtenir la forme  $\varphi_0$  seule, cependant elle apparaît plus abondamment si une solution diluée est portée à ébullition afin d'amorcer la précipitation.

L'échantillon de  $\varphi_0$  sur lequel nous avons effectué l'étude ci-dessous a été préparé par addition de chlorure de magnésium hexahydraté solide à une solution 1M de formiate d'ammonium en proportions stoechiométriques. La solution obtenue a été portée à ébullition jusqu'à début de précipitation et la filtration faite dès le retour à la température ambiante.

L'identification des variétés du formiate

† La correspondance doit être adressée à Colette Malard.

de magnésium dihydraté est faite par l'analyse chimique, les spectres infra-rouge et les diagrammes de diffraction X sur poudre en chambre Guinier-De Wolff avec étalon interne.

## II. Etude de la structure de la forme orthorhombique

### Données expérimentales

Les monocristaux de ce composé sont incolores. Ils se présentent sous la forme de deux pyramides tronquées accolées par la base.

Le cristal choisi a pour dimensions principales: longueur 200, largeur 105 et hauteur 70  $\mu\text{m}$ .

Les diagrammes de cristal tournant, de précession et de Weissenberg, indiquent que ce composé cristallise dans le système orthorhombique, avec le groupe spatial *Pbca*. La masse volumique a été mesurée sur poudre, au pycnomètre dans le xylène, en tenant compte de la poussée de l'air, de la température et de la pression atmosphérique. Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés par la méthode des poudres en utilisant 42 raies, avec comme étalon interne le silicium. Les résultats sont les suivants:

$$a = 8,710(2) \text{ \AA}, \quad b = 8,427(2) \text{ \AA}, \\ c = 7,477(2) \text{ \AA},$$

$$V = 549 \text{ \AA}^3, \quad Z = 4$$

$$\rho_{\text{obs}} = (1,810 \pm 0,008) \text{ g.cm}^{-3},$$

$$\rho_{\text{cal}} = 1,820 \text{ g.cm}^{-3},$$

groupe spatial: *Pbca*.

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100,<sup>1</sup> équipé d'un monochromateur à lame de graphite, en utilisant la

<sup>1</sup>Centre de Spectrochimie, Université Pierre et Marie Curie.

radiation  $\text{MoK}\alpha$ . 558 réflexions ont été collectées dans l'intervalle  $3^\circ < 2\theta < 64^\circ$ .

Les intensités ont été corrigées des facteurs de polarisation et de Lorentz. Le coefficient d'absorption linéaire étant faible, égal à 2,92  $\text{cm}^{-1}$  pour la radiation du molybdène et le cristal très petit, aucune correction d'absorption n'a été appliquée.

### Affinement de la structure

Les sections de Patterson perpendiculaires à la direction *c*, ont confirmé la position particulière en 000 de Mg et de situer les atomes C, O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> de l'ion formiate et O<sub>3</sub> de l'eau.

Ensuite les affinements ont été menés à partir du programme, AFFINE, d'affinement par moindre carrés dérivé de ORFLS (6). Les facteurs de diffusion des atomes et des ions O, C, Mg<sup>2+</sup> ainsi que les facteurs de dispersion anormale sont extraits des Tables Internationales, Vol. IV.

Nous avons éliminé les réflexions telles que  $|F_o| < 3\sigma(F_o)$ ,  $\sigma(F_o)$  étant l'écart type sur les facteurs de structure. L'affinement porte d'abord sur le facteur d'échelle et un certain nombre de paramètres concernant les atomes Mg, C, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>: position, agitation thermique isotrope *B*, puis agitation thermique anisotrope de la forme:

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

TABLEAU I

POSITIONS ATOMIQUES EN FRACTION DE MAILLE ET B, COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES DES HYDROGÈNES ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
C	0,2602(3)	0,2356(4)	-0,0179(4)	
O <sub>1</sub>	0,2152(3)	0,1049(3)	0,0415(3)	
O <sub>2</sub>	-0,1023(2)	0,2186(2)	0,0114(3)	
O <sub>3</sub>	-0,0297(3)	-0,0292(3)	0,2726(3)	
Mg	0	0	0	
H <sub>1</sub>	0,1682(38)	0,3194(42)	-0,0738(49)	0,2(8)
H <sub>2</sub>	-0,0999(50)	0,0123(54)	0,3206(70)	4,0
H <sub>3</sub>	0,0034(51)	-0,1069(52)	0,3356(69)	4,0

Note. Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

TABLEAU II  
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C	0,0044(4)	0,0050(4)	0,0060(5)	-0,0003(3)	0,0004(5)	-0,0021(5)
O <sub>1</sub>	0,0042(3)	0,0046(3)	0,0095(5)	-0,0015(3)	-0,0003(4)	0,0010(3)
O <sub>2</sub>	0,0037(2)	0,0048(3)	0,0109(5)	0,0006(2)	0,0006(4)	0,0002(4)
O <sub>3</sub>	0,0071(4)	0,0090(4)	0,0058(5)	0,0028(3)	0,0015(3)	0,0012(4)
Mg	0,0027(2)	0,0040(2)	0,0066(3)	0,0001(2)	0,0001(2)	-0,0002(3)

A ce stade, des sections de série-différence permettent de déterminer les positions des atomes d'hydrogène: H<sub>1</sub> de l'ion formiate, H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> de l'eau. Ces positions sont introduites dans l'ensemble des données et affinées ainsi que le facteur de température isotrope de H<sub>1</sub>. Les facteurs de température isotrope de H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> sont fixés à 4.

En fin d'affinement les facteurs de fiabilité non pondéré et pondéré valent respectivement 0,060 et 0,049 pour les 481 réflexions sélectionnées selon les critères ci-dessus.

Les paramètres et les coefficients d'agitation thermique des atomes sont consignés dans les Tableaux I et II. La liste des facteurs de structure est déposée au NAPS.<sup>2</sup>

#### Description de la structure

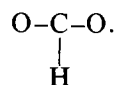
Cette structure peut être décrite comme une succession de feuillets Mg(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> s'étendant parallèlement au plan  $xOy$ , aux cotes moyennes  $z = 0$  et  $z = 0,5$  (Figs. 1, 2). Ces feuillets sont semblables et reproduits par les opérations de symétrie. Dans cha-

que feuillet, les atomes de magnésium sont reliés à quatre oxygènes de groupes formiates, les groupes O-C-O se plaçant presque parallèlement au feuillet et reliant les magnésiums entre eux.

L'oxygène des molécules d'eau O<sub>3</sub> est situé presque à mi-distance entre les feuillets, complétant ainsi le polyèdre de coordination octaédrique du magnésium (Figs. 1, 2, 4).

Chaque molécule d'eau est liée d'une part à un magnésium d'un feuillet par O<sub>3</sub>, d'autre part—par liaison hydrogène—à des oxygènes O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> de deux ions formiate du feuillet voisin (Figs. 1, 2, 4).

La disposition des ions formiate est de type *cis* (Figs. 2, 5) c'est-à-dire que les liaisons oxygène-magnésium sont dirigées du même côté par rapport au motif



Les liaisons hydrogènes, O<sub>3</sub>-H . . . O<sub>2</sub> ou O<sub>1</sub> présentent une non linéarité (Fig. 5), l'hydrogène se trouvant en dehors de la direction O-O.

Les distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont donnés dans le Tableau III.

#### Discussion

Il nous paraît intéressant de comparer la forme orthorhombique  $\varphi_0$  au formiate de magnésium monoclinique  $\varphi_m$ .

<sup>2</sup> Voir le document NAPS n° 03919 de 4 pages. S'adresser à ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, New York 10017. Les commandes sont payables d'avance. Les institutions et les organisations peuvent donner des ordres d'achat; toutefois, ce service est facturé. Libeller les chèques à l'ordre de Microfiche Publications. Liste des prix: photocopies 5.00 \$, microfiches 3.00 \$. Les frais de poste sont de 3.00 \$ par photocopie ou de 1.50 \$ par fiche pour les pays autres que les U.S. et le Canada.

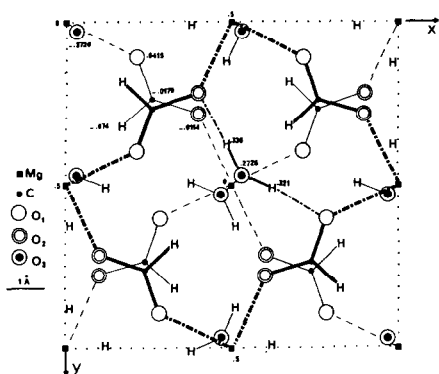


FIG. 1. Projection de la structure de la phase orthorhombique  $\varphi_0$  sur  $x0y$ : trait épais,  $z$  voisin de 0,5; valeur numérique, cote  $z$  en fraction de maille.

**Environnement de Mg.** Nous rappelons que dans le formiate monoclinique (Figs. 3, 5) les ions magnésium sont répartis sur deux sites non-équivalents,  $Mg_A$  et  $Mg_B$ . Les ions  $Mg_A$  sont entourés de six oxygènes d'ions formiate. Les ions  $Mg_B$  sont entourés de deux oxygènes d'ions formiate et de quatre oxygènes de molécules d'eau. Des ponts formiate existent d'une part entre les  $Mg_A$ , d'autre part entre les  $Mg_A$  et les  $Mg_B$ . En conséquence, il existe deux dispositions des ions formiate selon qu'ils servent de pont entre les magnésiums de type A-A ou A-B (1).

L'analogie entre les deux structures (Figs. 4, 5) réside dans le fait que les ions

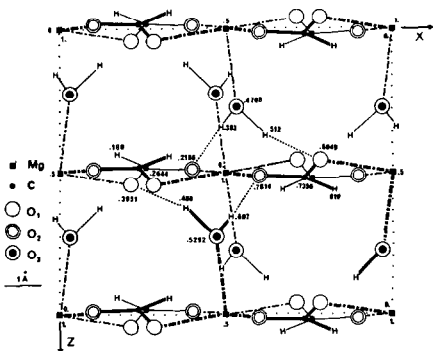


FIG. 2. Projection de la structure de la phase orthorhombique  $\varphi_0$  sur  $x0z$  trait épais,  $y$  0,5; valeur numérique, cote  $y$  en fraction de maille.

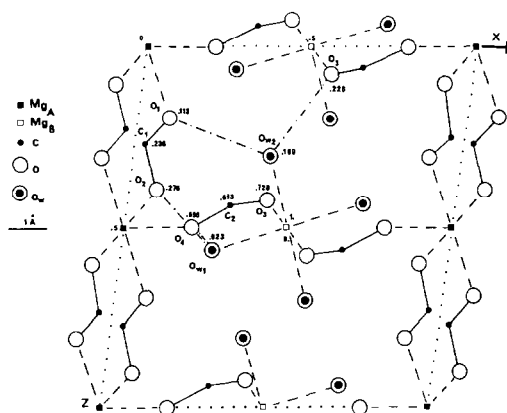


FIG. 3. Projection de la structure de la phase monoclinique  $\varphi_m$  sur  $x0z$  (Osaki (1):  $P2_1/c$ ,  $a = 8,69 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,18 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,39 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97^\circ 6'$ ): valeur numérique, cote  $z$  en fraction de maille.

Mg sont reliés par des ponts formiate. Les ions formiate du  $\varphi_0$  ont la même disposition que ceux du  $\varphi_m$  reliant les Mg de type A-A.

Pour  $\varphi_0$  orthorhombique, il n'existe qu'un type d'environnement des ions Mg, alors qu'il en existe deux pour  $\varphi_m$  monoclinique. Cependant, aussi bien dans  $\varphi_0$  que

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES ( $\text{\AA}$ ) ET PRINCIPAUX ANGLES DE LIAISONS ( $^\circ$ )

Mg-O <sub>1</sub>	2,094(3)	O <sub>1</sub> -Mg-O <sub>2</sub>	90,2(2)
Mg-O <sub>2</sub>	2,048(3)	O <sub>3</sub> -Mg-O <sub>1</sub>	90,9(2)
Mg-O <sub>3</sub>	2,069(3)	O <sub>3</sub> -Mg-O <sub>2</sub>	90,7(2)
C-O <sub>1</sub>	1,251(6)	H <sub>1</sub> -C-O <sub>1</sub>	117(5)
C-O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	1,259(6)	H <sub>1</sub> -C-O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	119(5)
C-H <sub>1</sub>	1,13(5)	C <sup>b</sup> -O <sub>2</sub> -Mg	133,7(8)
		C-O <sub>1</sub> -Mg	126,8(7)
		O <sub>1</sub> -C-O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	123(1)
O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	0,78(8)	O <sub>1</sub> <sup>c</sup> -O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> <sup>d</sup>	109,1(3)
O <sub>3</sub> -H <sub>1</sub>	0,86(8)		
O <sub>3</sub> -O <sub>1</sub> <sup>c</sup>	2,855(5)		
O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> <sup>d</sup>	2,907(5)		

Note. Code de l'opération de symétrie et de la translation appliquées à l'atome de l'unité asymétrique.

<sup>a</sup>  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; 000$ .

<sup>b</sup>  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \bar{1}00$ .

<sup>c</sup>  $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z; \bar{1}00$ .

<sup>d</sup>  $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; 0\bar{1}0$ .

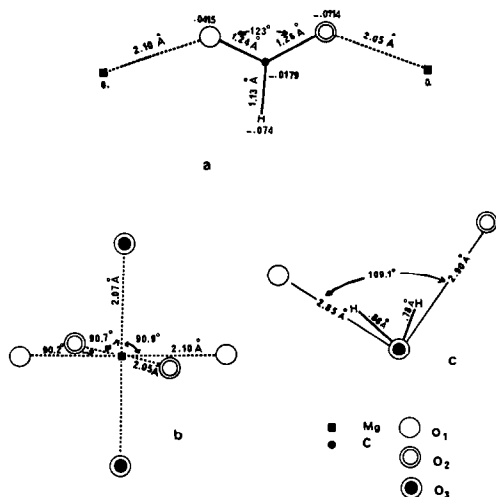


FIG. 4. Phase orthorhombique  $\varphi_0$ . Schémas (a) Pont formiate (cotes z); (b) environnement du Mg; (c) molécule d'eau et son environnement.

dans  $\varphi_m$  les oxygènes forment autour des magnésiums des octaèdres très peu déformés.

En conclusion, il n'est pas possible de passer de la forme monoclinique à la forme orthorhombique sans une redistribution importante de tous les atomes, ce qui laisse présumer que le passage de l'une à l'autre forme n'est pas une transformation à l'état solide.

*Ion formiate.* Le motif de l'ion formiate de l'acide formique cristallisé (7) peut être pris comme référence. Il présente un angle  $\widehat{O-C-O}$  de  $123^\circ$  et des distance C-O de 1,23 et 1,26 Å. Pour le formiate orthorhombique  $\varphi_0$ , nous relevons un angle  $\widehat{O-C-O}$  de  $123^\circ$  et des distances C-O de 1,25 et 1,26 Å (Tableau III et Fig. 4). Pour le formiate monoclinique  $\varphi_m$ , Osaki (1) donne  $\widehat{O-C-O} = 123^\circ$ , C-O = 1,25 et 1,26 Å pour le motif type A-B et  $\widehat{O-C-O} = 125^\circ$ , C-O = 1,26 et 1,28 Å pour celui de type A-A.

Nous en déduisons que le motif ion formiate subit peu de déformation en passant d'un composé à l'autre.

*Liaisons hydrogène.* Des liaisons hydrogène existent dans les deux structures  $\varphi_0$  et

$\varphi_m$  entre l'oxygène d'une molécule d'eau et les oxygènes de groupements formiate voisins.

Dans  $\varphi_0$  (Tableau III et Fig. 4) les distances  $O_3-O$  sont de 2,855 et 2,907 Å. Dans  $\varphi_m$  (1) il y a deux sortes de molécules d'eau et les distances  $O_3-O$  sont 2,80 et 2,80 Å pour  $O_{w1}$ , 2,84 et 2,80 Å pour  $O_{w2}$  (Fig. 3).

Nous remarquons que les liaisons hydrogène de  $\varphi_m$  sont plus courtes, donc plus fortes que celles de  $\varphi_0$ . Comme de plus dans ce dernier cas ( $\varphi_0$ ) ces liaisons assurent seules la cohésion tridimensionnelle, on peut s'attendre alors à une stabilité thermique un peu plus faible que celle de la phase  $\varphi_m$ .

### III. Etude comparée des deux formes en infra-rouge

Les spectres vibrationnels des formiates de magnésium monoclinique  $\varphi_m$  et ortho-

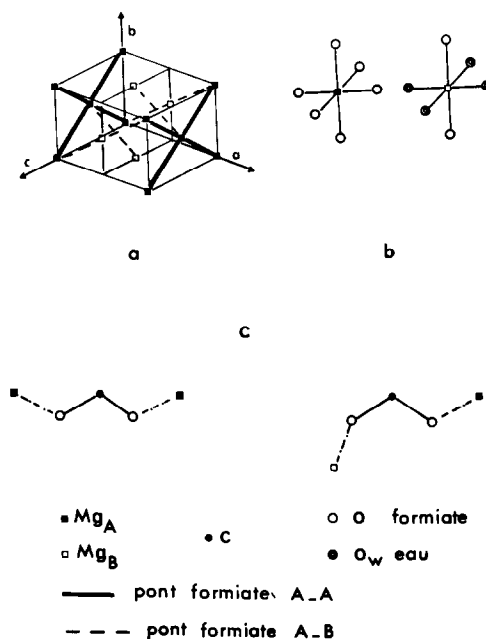


FIG. 5. Phase monoclinique  $\varphi_m$ . Schémas (a) Disposition des ponts formiate dans la structure; (b) environnement des magnésiums type A et type B; (c) particularités des ponts formiate A-A et A-B.

rhombique  $\varphi_0$  ont été obtenus sur un spectrophotomètre infra-rouge Perkin-Elmer modèle 457.

Les échantillons, en poudre, sont examinés dilués dans des pastilles de KBr (pour les fréquences de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) ou déposés en mélange avec de la vaseline sur des fenêtres en CsI (de 250 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les spectres obtenus pour les deux phases  $\varphi_m$  et  $\varphi_0$  sont donnés dans la Fig. 6. Ils présentent de grandes similitudes entre eux ainsi qu'avec les spectres des autres formiates, bien qu'il apparaisse immédiatement que le spectre de la phase  $\varphi_0$  est plus simple que celui de la phase  $\varphi_m$ .

#### Bandes de vibration de l'eau

Par rapport aux spectres de vibration de l'eau libre, les bandes d'élongation et de déformation observées pour les deux spectres, apparaissent nettement décalées vers les basses fréquences pour les premières, vers les hautes fréquences pour les secondes (1688 et 1640  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\varphi_m$  et  $\varphi_0$ ). Ces effets sont dus à l'existence d'interactions hydrogène dans les deux cas de structure.

De la comparaison des bandes d'élongation, entre 3200 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ , on peut dé-

duire immédiatement un taux plus élevé de liaisons hydrogène fortes dans  $\varphi_m$  que dans  $\varphi_0$ . Dans  $\varphi_m$ , en première approximation, on peut considérer qu'il existe deux maxima vers 3380 et 3315  $\text{cm}^{-1}$  et que ces bandes correspondent à des OH engagés dans des liaisons hydrogène avec des distances O-O respectives de 2,84 et 2,80 Å si l'on se rapporte aux données structurales d'Osaki (1). On remarque qu'il y a par maille, 6 distances 2,80 Å pour 2 de 2,84 Å. Dans  $\varphi_0$ , si l'on considère que le maximum vers 3245  $\text{cm}^{-1}$  est sans doute attribuable à un harmonique des bandes à 1603 et 1640  $\text{cm}^{-1}$ , les deux maxima du massif de bandes d'élongation de l'eau sont approximativement à 3460 et 3350  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux fréquences correspondent à des liaisons hydrogène avec des distances O-O observées dans la structure de 2,90 et 2,85 Å et en nombre égal par maille.

#### Bandes de vibration des groupes formiate

L'ion formiate  $\text{HCO}_2^-$  a une configuration plane. Il appartient au groupe ponctuel  $C_{2v}$  et possède six fréquences fondamentales de vibration.

On peut identifier dans le formiate de magnésium  $\varphi_0$ , où les groupes formiate ont

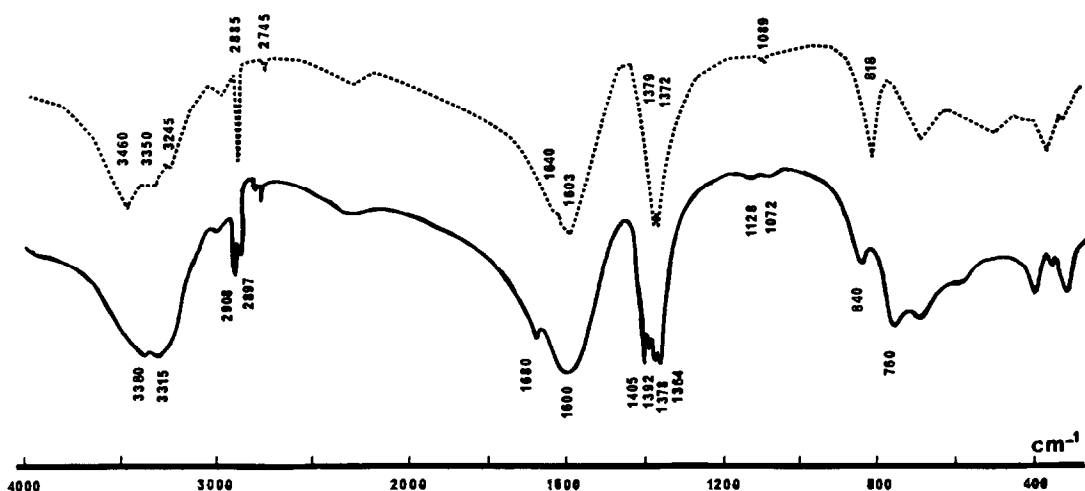


FIG. 6. Spectres infra-rouge: —, phase monoclinique  $\varphi_m$ ; ---, phase orthorhombique  $\varphi_0$ .

tous le même environnement, six bandes aux fréquences de 2885, 1372, 818, 1603, 1379 et 1089  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux six fréquences fondamentales étudiées par Muller (8). Une septième bande à 2745  $\text{cm}^{-1}$  peut encore correspondre à un harmonique des deux bandes centrées vers 1375  $\text{cm}^{-1}$ . Une huitième vers 2970  $\text{cm}^{-1}$  n'a pas été attribuée.

Dans le formiate de magnésium  $\varphi_m$ , ces mêmes bandes apparaissent en général légèrement décalées vers les hautes fréquences et systématiquement dédoublées—2908 et 2897, 1378 et 1364, 840 et 760, large bande vers 1600, 1405 et 1392, 1128 et 1072  $\text{cm}^{-1}$ —ce qui provient du fait qu'il existe dans la structure deux types d'ions formiate correspondant à des environnements différents, les uns reliant deux atomes  $\text{Mg}_A$  entre eux, les autres reliant des  $\text{Mg}_A$  et des  $\text{Mg}_B$  (9, 10, 11).

Au-dessous de 700  $\text{cm}^{-1}$ , apparaissent les fréquences de vibration des  $\text{Mg}-\text{O}$  et les fréquences de libration de l'eau (12).

En conclusion, les données de la spectroscopie infra-rouge sur les deux phases  $\varphi_m$  et  $\varphi_o$  confirment et illustrent les données de l'analyse structurale par les rayons X. En particulier, elles révèlent clairement les différences structurales d'environnement des groupes formiate et l'existence de liaisons hydrogène plus fortes dans  $\varphi_m$  que dans  $\varphi_o$ .

#### IV. Evolution thermique comparée des deux formes

Nous avons représenté Fig. 7 les données des analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles menées sur les deux phases  $\varphi_m$  et  $\varphi_o$ , maintenues sous argon pendant toute la montée en température (125°C/heure, prise d'essai 40 mg environ).

Des diagrammes de rayons X et des spectres infra-rouge ont été obtenus à partir des produits prélevés à différentes étapes du chauffage.

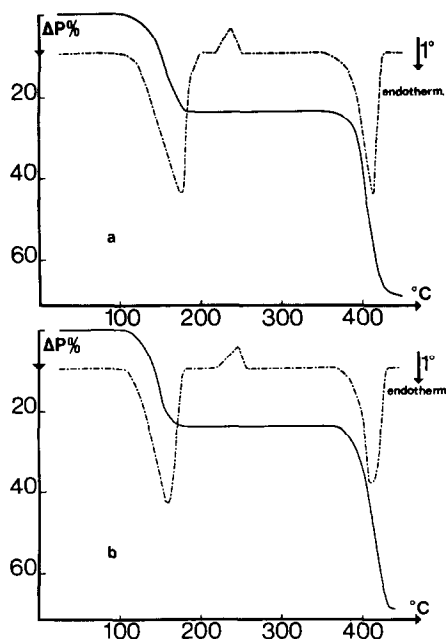


Fig. 7. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle sous argon, vitesse de chauffe 125°/h. (a) Phase monoclinique  $\varphi_m$ ; (b) phase orthorhombique  $\varphi_o$ .

On constate immédiatement une très grande similitude des courbes obtenues avec les deux phases, le processus révélant essentiellement trois étapes:

- une étape de déshydratation, qui se traduit par une perte de poids en ATG (23,8 à 23,9% contre 23,92% théorique) et un pic endothermique en ATD,

- une étape de cristallisation du formiate anhydre donnant un pic exothermique en ATD,

- une étape de décomposition du formiate anhydre avec une perte de poids en ATG (69 contre 73,2% théorique) et un pic endothermique en ATD.

De légères différences peuvent être observées dans le comportement des deux phases:

- en ATD on note que la phase  $\varphi_o$  se déshydrate à une température un peu plus basse que la phase  $\varphi_m$  (159 contre 176°C), ce fait étant sans doute à relier à la force

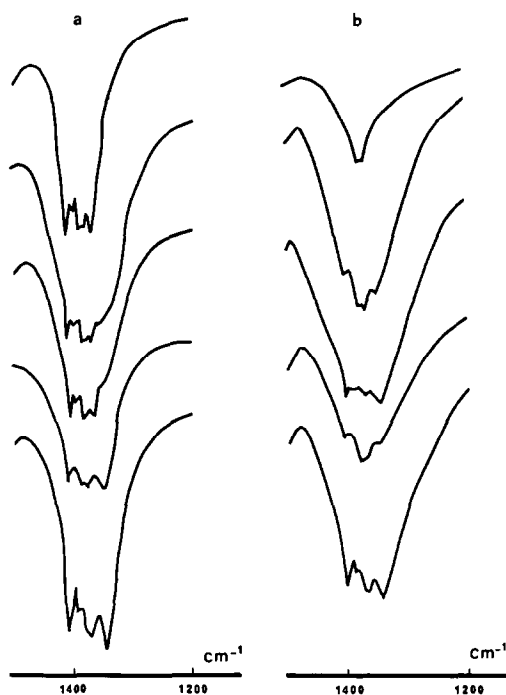


FIG. 8. Evolution des spectres infra-rouge. (a) Phase monoclinique  $\varphi_m$ : ambiante, 199°, 223°, 255°, 361°, (b) phase orthorhombique  $\varphi_o$ : ambiante, 185°, 192°, 240°, 270°. Les spectres sont enregistrés à l'ambiante.

des liaisons hydrogène dans chacune des phases,

—en ATD toujours, on note que le pic de recristallisation du formiate anhydre survient à une température un peu plus haute dans  $\varphi_o$  que dans  $\varphi_m$  (247 contre 238°C), ceci en liaison avec les réarrangements structuraux nécessaires, sans doute plus importants dans  $\varphi_o$  que dans  $\varphi_m$ .

Les diagrammes de rayons X et les spectres infra-rouge obtenus sur les produits prélevés en cours de chauffage puis refroidis donnent quelques indications supplémentaires. En particulier, dans le domaine de température du palier ATG correspondant au formiate anhydre, on constate une différence des diagrammes X et des

spectres infra-rouge quand on se place avant le pic exothermique et une identité quand on observe des prélèvements effectués après l'apparition de ces pics exothermiques. La Fig. 8 rend compte de cette évolution des deux spectres infra-rouge au niveau des bandes apparaissant vers 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les phases anhydre ont donc une structure différente lors de leur naissance, puis sont identiques après recristallisation.

En fin de chauffage, après 440°C, diagrammes de rayons X et spectres infra-rouge sont ceux de l'oxyde MgO.

### Remerciements

Nous exprimons nos remerciements à Mesdames Madeleine Bonnet, Edith Copin, et au personnel du service de diffractométrie automatique pour leur assistance technique.

### Références

1. K. OSAKI, Y. NAKAI, ET T. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 919 (1963); **19**, 717 (1964).
2. M. BUKOWSKA-STRYZEWSKA, *Acta Crystallogr.* **19**, 357 (1965).
3. M. I. KAY, I. ALMODOVAR, ET S. F. KAPLAN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 1312 (1968).
4. K. KROGMAN ET R. MATTES, *Z. Kristallogr.* **118**, 291 (1963).
5. P. BURLET, P. BURLET, ET E. F. BERTAUT, *Solid State Commun.* **9**, 1963 (1971).
6. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, ORFLS Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 (1962).
7. F. HOLTZBERG, B. POST, ET I. FANKUCHEN, *Acta Crystallogr.* **6**, 127 (1963).
8. A. MULLER ET G. NAGARAJAN, *Z. Phys. Chem.* **235**, 113 (1967).
9. J. D. DONALDSON, J. F. KNIFTON, ET S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta* **20**, 847 (1964).
10. C. MALARD, *C.R. Acad. Sci. Paris* **263**, 480 (1966).
11. G. MAS ET C. BOUHET, *C.R. Acad. Sci. Paris* **264**, 171 (1967).
12. J. HIRAISHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 128 (1972).