

Recherche d'une description structurale des décompositions endothermique Solide 1 → Solide 2 + gaz. I. Structure cristalline de l'oxalate de baryum $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

J. C. MUTIN*

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

ET Y. DUSAUSOY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS, Faculté des Sciences Centre de 2ème cycle, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex, France

Received February 25, 1980; in revised form June 10, 1980

$2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 468.73$) is triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a = 9.312(1) \text{ \AA}$, $b = 9.649(1) \text{ \AA}$, $c = 6.188(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.13(2)^\circ$, $\beta = 95.36(2)^\circ$, $\gamma = 125.18(2)^\circ$, $Z = 2$, $D_m = 3.48$; $C_x = 3.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The position of the Ba atom was determined from a Patterson function. A subsequent Fourier synthesis clearly revealed the position of all C and O atoms in the structure. Refinement of the $\text{MoK}\alpha$ diffractometer data by a least-squares method using full matrix gave $R = 0.065$. The structure presents two remarkable characteristics: (a) We distinguish two types of $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ions. The first are planar, the second are notably separated from the plane configuration (deviation = 30°); this deformation is of a steric origin. (b) The water molecules are located in channels parallel to $[001]$. They enter in the coordination of one of the Ba^{2+} ions but do not exchange any strong hydrogen bond with oxygen atoms which surround them.

Introduction

Les réactions de décomposition endothermiques du type Solide 1 → Solide 2 + gaz font l'objet d'études variées (études cinétiques, structurales, spectroscopiques . . .) dont le but est de définir les différentes étapes du mécanisme de ces transformations à l'état solide (1-4).

Les travaux récents de G. Watelle et Coll. (5-11) portant sur les aspects thermodynamiques, cinétiques, morphologiques et structuraux de telles réactions ont permis de décrire la *déshydratation des sels*

minéraux par la succession de deux processus plus ou moins distincts dans le temps: une évaporation (caractéristiques cinétiques et thermodynamiques) et une transformation structurale à composition constante (caractéristiques morphologiques et structurales).

Les travaux de J. C. Niepce (8, 9) tendent à prouver que la *modification structurale s'apparente à une transformation par cisaillement*. Ces résultats ont été déduits de l'étude de la déshydratation d'hydroxyde du type brucite et de la décomposition de carbonates du type calcite, i.e., de réactions dans lesquelles les solides concernés ont des structures à empilements compacts de deux types

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

d'atomes ou de groupements simples (OH^- ou CO_3^{2-}).

Dans le cas de la décomposition de solides à structure cristalline plus complexe, l'hypothèse d'une transformation par cisaillement reste valable pour décrire la dynamique du passage de l'édifice précurseur (solide 1) à celui du produit de la réaction (solide 2); cependant, pour ce type d'édifices cristallins, une autre description des mouvements atomiques au cours de la transformation structurale peut être proposée.

Cette description est basée sur les règles d'édification des structures ioniques établies par L. Pauling (12) et sur le mode de représentation des édifices cristallins décrit par J. Lima de Faria (13). Elle repose sur trois hypothèses simples:

(a) *La structure du produit est "inscrite" dans celle du précurseur.*

(b) *A cette parenté structurale peut correspondre des relations paramétriques simples entre les mailles cristallines des deux phases solides.*

(c) *Le réarrangement structural qui ne donne lieu qu'à des mouvements limités à l'intérieur de la maille du solide 1 se réduit à une redistribution des liaisons de coordination autour des cations.*

Ces hypothèses ont été déduites de l'étude des caractéristiques thermodynamiques, cinétiques et parfois morphologiques des réactions de déshydratation (ou de décomposition) des différents oxalates de baryum et de la comparaison des structures cristallines des hydrates concernés par ces réactions.

Ce travail a par ailleurs permis de relier la

variance de l'équilibre entre l'hydrate et la vapeur d'eau et le rôle que jouent les molécules H_2O dans l'édifice cristallin de l'hydrate.

La suite d'articles proposée résume l'ensemble des résultats obtenus et illustre les hypothèses avancées.

Parmi les différentes structures d'oxalates de baryum qui ont été établies (14-17) celle de l'oxalate hémihydraté $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente certaines particularités qui méritent d'être mentionnées, le présent article détaille celles-ci.

Matériau et méthodes

L'oxalate $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut être préparé en poudre microcristalline par précipitation de l'acide oxalique par le chlorure de baryum (18). Des cristaux aciculaires ($\phi \approx 0,2$ mm; $l \approx 3$ mm) présentant une macle polysynthétique peuvent être obtenus, mélangés à des cristaux d'autres hydrates ($\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en faisant diffuser très lentement, selon une méthode décrite par Klasens et Coll. (19), les ions Ba^{2+} contenus dans 100 cm^3 d'une solution 1 M de chlorure de baryum $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vers les ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ présents dans 200 cm^3 d'une solution 0,5 M d'oxalate de sodium.

Enfin des cristaux aciculaires ($\phi \approx 0,1$ mm; $l \approx 2$ mm), ne présentant pas de macle apparaissent lorsque l'on refroidit très lentement une solution aqueuse d'oxalate acide $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, saturée à l'ébullition.

L'oxalate hémihydraté cristallise dans la classe holoédre du système triclinique.

$$\begin{aligned}
 a &= 9,312(1) \text{ \AA}, & b &= 9,649(1) \text{ \AA}, & c &= 6,188(1) \text{ \AA}, \\
 \alpha &= 90,13(2)^\circ, & \beta &= 95,36(2)^\circ, & \gamma &= 125,18(2)^\circ, \\
 V &= 443,6 \text{ \AA}^3, & Z &= 2, & D_m &= 3,48,^1 & D_x &= 3,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

¹ La densité a été mesurée par pycnométrie selon une méthode mise au point au laboratoire (20).

Le cristal utilisé pour l'étude structurale a pour dimensions $3 \times 0,1$ mm. L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé sur un diffractomètre automatique Nonius Cad 3 avec rayonnement $K\alpha Mo$; mesures effectuées pour $3,5 < \theta < 28^\circ$; balayage $\omega - 2\theta$, angle de balayage $0,8 + 0,35 \text{ tg } \theta$, ouverture $3 \text{ nm} + 0,5 \text{ tg } \theta$.

1092 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $\sigma(I)/I < 0,2^{0,2}$ corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure. L'enregistrement des intensités étant réalisée à l'aide d'un goniomètre à trois cercles, il n'a pas été possible d'effectuer de correction d'adsorption ($\mu R = 1,2$).

La structure a été résolue à l'aide de la fonction de Patterson pour placer les atomes de baryum. Un affinement suivi de séries de Fourier a permis de placer les atomes de carbone, d'oxygène et la molécule d'eau. L'affinement a été réalisé par une méthode de moindres carrés avec approximation diagonale sans pondération des facteurs de structure. Chaque atome est affecté d'un facteur d'agitation thermique anisotrope. Le facteur de confiance final est 0,065.³

Description et interprétation de la structure

Mode d'empilement

Dans le Tableau I sont indiqués les coordonnées fractionnaires, les écarts types sur celles-ci et le coefficient d'agitation thermique équivalente, des 15 atomes indépendants de la structure.

La nomenclature des atomes utilisés dans le texte et sur les figures est la suivante:

³ Limite imposée de manière à assurer une plus grande précision sur la mesure des intensités.

- i = (1 - x, 1 - y, 1 - z);
- ii = (x, 1 + y, z);
- iii = (1 - x, 2 - y, 1 - z);
- iv = (x, -1 + y, z);
- v = (1 - x, -y, 1 - z);
- vi = (x, y, 1 + z);
- vii = (1 - x, 1 - y, -z);
- viii = (-x, 1 - y, -z);
- ix = (-x, 1 - y, 1 - z);
- x = (x, -1 + y, 1 + z);
- xi = (1 - x, -y, -z);
- xii = (-1 + x, -1 + y, z);
- xiii = (-1 + x, -1 + y, 1 + z);
- xiv = (x, -1 + y, -z).

Le mode d'empilement représenté en projection sur le plan (001) (Fig. 1) fait apparaître une structure en canaux. Ceux-ci sont délimités par deux types d'ions (C_2O_4) différents:

—Le premier type est formé par les ions non centrosymétriques (C_2O_4)_I [O(5) O(6) C(3) C(4) O(7) O(8)] dont les liaisons C-C sont parallèles à la direction [001] d'allongement des canaux et dont les plans sont sensiblement parallèles au plan (210).

—Le deuxième type est constitué par les ions (C_2O_4)_{II} [O(1) O(2) C(1) C(2) O(3) O(4)] également non centrosymétriques. Les axes C-C sont inclinés d'environ 45° par rapport à la direction [001], l'orientation de

³ Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, New York, 10163. Remit in advance for each NAPS Accession Number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering; however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies for \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy of \$1.50 for a fiche.

TABLEAU I
COORDONNÉES FRACTIONNAIRES DES ATOMES
INDEPENDANTS^a

Atome	x	y	z	B_{eq}
Ba(1)	0,16894(8)	0,45967(9)	0,27827(15)	0,16(8)
Ba(2)	0,78232(9)	0,86353(9)	0,21428(15)	0,31(8)
C(1)	0,5912(26)	0,4182(28)	0,1784(45)	1,88(10)
C(2)	0,4472(23)	0,3181(28)	0,3270(40)	1,60(12)
O(1)	0,5569(26)	0,3707(33)	- 0,0197(34)	2,95(14)
O(2)	0,7388(27)	0,5464(29)	0,2623(42)	3,42(10)
O(3)	0,2884(26)	0,2469(34)	0,2432(43)	2,86(11)
O(4)	0,4906(29)	0,3126(43)	0,5234(42)	2,99(11)
C(3)	0,0979(29)	0,7784(28)	0,1338(46)	1,77(12)
C(4)	0,0979(26)	0,7838(28)	0,3888(39)	1,66(11)
O(5)	0,0427(19)	0,8555(22)	0,0273(34)	1,73(11)
O(6)	0,1361(24)	0,6856(27)	0,0484(41)	1,45(11)
O(7)	0,0499(17)	0,8668(20)	0,4765(34)	1,78(12)
O(8)	0,1403(27)	0,6939(26)	0,4892(41)	1,54(13)
W	0,5838(39)	0,0137(56)	0,2265(118)	6,05(15)

^a Les écarts types, entre parenthèses, sont multipliés par 10^4 pour les atomes de Ba et par 10^3 pour les autres atomes. Agitation thermique équivalente B_{eq} (Å^2).

leur plan moyen est sensiblement perpendiculaire à celle des ions $(\text{C}_2\text{O}_4)_1$ soit $(1\bar{1}0)$.

Les atomes de baryum assurent la liaison entre les deux types d'ions oxalates. Les molécules d'eau se situent dans des canaux allongés suivant $[001]$ formés par les deux types ions oxalates et dont le

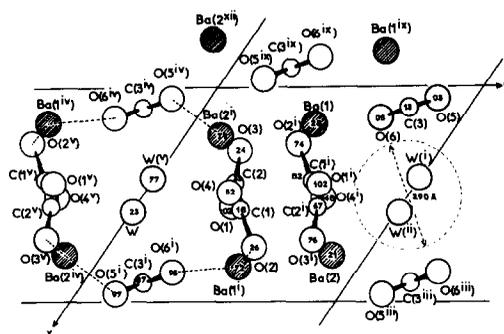


FIG. 1. La projection de la structure de l'oxalate $2\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur le plan (001) fait apparaître des canaux d'axe $[001]$ au milieu desquels sont localisées les molécules d'eau.

diamètre moyen est de l'ordre de 4 \AA (compte tenu du rayon ionique des oxygènes) (21).

Caractéristiques des ions (C_2O_4)

Dans le Tableau II sont rassemblés les distances et angles valentiels caractéristiques de chaque type de groupements (C_2O_4) . Les valeurs corroborent celles que l'on attribue à l'ion C_2O_4 totalement ionisé (22). L'importance des écarts-types sur les distances ne nous permet pas de discuter

TABLEAU I (suite)

PARAMÈTRES D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ($\times 10^4$)^a

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba(1)	29(3)	38(3)	25(3)	56(4)	6.5(3)	9.7(5)
Ba(2)	26(4)	29(4)	33(2)	38(3)	1.6(3)	5(4)
C(1)	130(6)	137(3)	182(4)	165(4)	- 22(4)	- 22(3)
C(2)	133(6)	182(5)	184(4)	228(5)	2(5)	- 1.4(6)
O(1)	177(7)	224(4)	168(5)	195(7)	19(2)	0.4(3)
O(2)	144(5)	115(5)	280(6)	82(3)	- 34(7)	54(5)
O(3)	153(6)	191(6)	266(4)	193(2)	- 17(3)	- 41(4)
O(4)	192(5)	369(4)	172(5)	334(6)	48(4)	116(6)
C(3)	149(8)	136(3)	196(4)	191(5)	12(3)	16(5)
C(4)	146(6)	143(5)	166(5)	192(4)	- 2(6)	- 5(7)
O(5)	178(4)	175(5)	212(6)	256(5)	40(4)	79(4)
O(6)	220(4)	216(6)	201(5)	338(4)	91(5)	46(3)
O(7)	162(5)	174(5)	231(6)	249(6)	- 2(3)	- 62(5)
O(8)	309(4)	229(5)	214(3)	439(7)	- 66(6)	- 4(4)
W	273(5)	340(4)	812(5)	436(3)	- 369(5)	- 259(3)

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

TABLEAU II
DISTANCES ET ANGLES VALENTIELS
CARACTÉRISTIQUES DES DEUX TYPES DE
GROUPEMENT $(C_2O_4)^{2-}$

$(C_2O_4)_I$		$(C_2O_4)_{II}$	
Distance, d (Å)			
O(5)–C(3)	1,28(4)	O(1)–C(1)	1,25(3)
O(6)–C(3)	1,27(4)	O(2)–C(1)	1,26(2)
C(3)–C(4)	1,58(4)	C(1)–C(2)	1,52(3)
O(7)–C(4)	1,26(4)	O(3)–C(2)	1,27(3)
O(8)–C(4)	1,28(4)	O(4)–C(2)	1,26(3)
Angle, α (°)			
O(5)–C(3)–O(6)	124(2)	O(1)–C(1)–O(2)	123(2)
O(5)–C(3)–C(4)	116(2)	O(1)–C(1)–C(2)	118(2)
O(6)–C(3)–C(4)	118(2)	O(2)–C(1)–C(2)	117(2)
O(7)–C(4)–O(8)	125(2)	O(3)–C(2)–C(1)	123(2)
O(7)–C(4)–C(3)	119(2)	O(3)–C(2)–C(1)	117(2)
O(8)–C(4)–C(3)	115(2)	O(4)–C(2)–C(1)	119(2)

^a Les Écarts types sur les distances (valeurs entre parenthèses) sont $\times 10^4$.

des valeurs des liaisons C–C, par contre une caractéristique très importante distingue ces deux ions l'un de l'autre. Dans l'oxalate $(C_2O_4)_I$ la distance des atomes au plan moyen du groupement oxalique est inférieure à la valeur 3σ correspondante. Par contre dans l'ion $(C_2O_4)_{II}$ apparaît un angle de $30^\circ (\pm 2^\circ)$ entre les deux groupements carboxyliques. Cette déviation significative par rapport à la configuration plane approche celle de l'ion $C_2O_4^{2-}$ dans l'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$, H_2O_2 (24) i.e., la plus grande déviation observée jusqu'ici. Cette distorsion ne peut pas être attribuée à l'interaction des liaisons hydrogènes fortes s'exerçant entre l'ion oxalate et les ions ou molécules qui l'entourent comme c'est le cas dans la quasi totalité des structures dans lesquelles le groupement (C_2O_4) subit une déformation importante: $(NH_4)_2C_2O_4$, H_2O : $26,6^\circ$ (23); $(NH_4)_2C_2O_4$, H_2O_2 : $28,15^\circ$ (24); $NaH_2C_2O_4$, H_2O : $12,6^\circ$ (25); KHC_2O_4 : $13,92^\circ$ (26). Cette déformation est probablement d'origine stérique, "l'aptitude à l'empilement" l'emportant sur "la géométrie et la symétrie" (24).

Les deux types de groupements sont en effet localisés entre des rangées serrées

d'ions Ba^{2+} . Les groupements oxaliques, totalement ionisés subissent l'attraction de ces cations.

Les Figs. 1 et 2 montrent que l'ion $(C_2O_4)_I$ est pris en "sandwich" entre deux plans d'ions baryum: $Ba(2^{xiii})$ – $Ba(2^{xii})$ – $Ba(1^{ix})$ et $Ba(2^i)$ –($Ba(1^{vi})$)– $Ba(1)$. La valeur des distances Ba–O les plus courtes, 2,75–2,76 Å, correspond sensiblement à la somme des rayons ioniques du baryum et de l'oxygène, le groupement $(C_2O_4)_I$ est donc fortement sollicité par les trois cations $Ba(2^{xiii})$, $Ba(2^{xii})$ et $Ba(1^{ix})$, mais ces interactions comme d'ailleurs l'ensemble des forces exercées par les ions Ba^{2+} sont symétriques. Le groupement $(C_2O_4)_I$ n'est pas déformé (Tableau III).

Par contre (Figs. 1 et 3) le groupement oxalique $(C_2O_4)_{II}$ est soumis à une torsion selon son axe diagonal O(1)–O(4). Chacun de ces oxygènes est en contact avec deux ions Ba^{2+} $Ba(1^{vi})$ et $Ba(2^{vii})$ pour O(1); $Ba(1^i)$ et $Ba(2^i)$ pour O(4), les valeurs des distances Ba–O étant comprises entre 2,75 et 2,79 Å. Les deux autres oxygènes de l'anion subissent également l'attraction de deux des cations précédents $Ba(2^{vii})$ pour O(3) et $Ba(1^i)$ pour O(2) et celle des deux cations qui entourent le groupement symétrique (Fig. 1) $Ba(1)$ pour O(3) et $Ba(2)$ pour O(2). Sous l'effet de ces forces opposées, l'ion $(C_2O_4)_{II}$ se déforme (Tableau III).

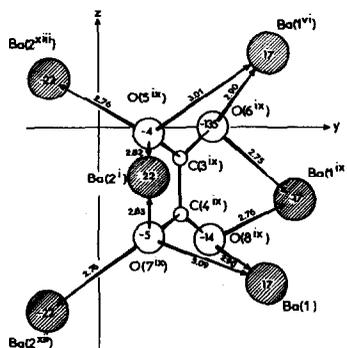


FIG. 2. L'ion $(C_2O_4)_I$, bien que localisé entre deux plans d'ions Ba^{2+} est sollicité symétriquement par ceux-ci et ne se déforme pas.

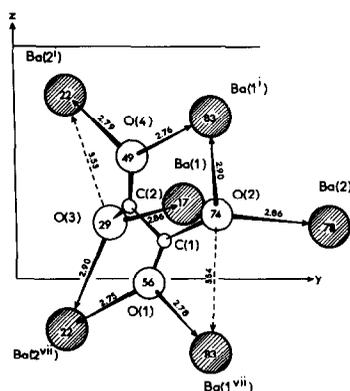


FIG. 3. L'ion $(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ du fait des sollicitations dissymétriques qu'il subit de la part des ions Ba^{2+} qui l'entourent s'écarte notablement de la configuration plane.

Nous n'avons pas trouvé, dans l'ensemble des structures d'oxalates connues, d'autre exemple de déformation stérique. Les déviations signalées dans le cas de l'oxalate d'argent (27) et les oxalates doubles $\text{CuK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (28, 29) ne nous semblent pas devoir être prises en considération étant donné le manque de précision de ces structures.

TABLEAU III

DISTANCES DES ATOMES AU PLAN MOYEN, ANGLE ENTRE PLANS

Distance atome-plan (Å)					
$(\text{C}_2\text{O}_4)_1$					
C(3)	C(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
0,04	0,02	- 0,02	- 0,01	0	- 0,02
Distance atome-plan (Å)					
$(\text{C}_2\text{O}_4)_2$					
Premier plan					
O(1)	O(2)	C(1)	C(2)		
0,003	- 0,001	0,001	- 0,001		
Deuxième plan					
O(3)	O(4)	C(1)	C(2)		
0,002	- 0,006	0,002	0,002		
Angle entre les deux plans: $30^\circ (\pm 2^\circ)$.					

TABLEAU IV
DISTANCES SÉPARANT LES DEUX ATOMES DE BARYUM INDÉPENDANTS DES ATOMES D'OXYGÈNE LES PLUS PROCHES^a

Distance	d (Å)	Distance	d (Å)
Ba(1)-O(6)	2,75(3)	Ba(2 ^h)-O(1 ^{vi})	2,75(2)
Ba(1)-O(4 ^h)	2,76(2)	Ba(2 ^h)-O(5 ^x)	2,76(2)
Ba(1)-O(8)	2,76(3)	Ba(2 ^h)-O(7 ^{iv})	2,76(2)
Ba(1)-O(1 ^{vii})	2,78(2)	Ba(2 ^h)-O(4)	2,79(2)
Ba(1)-O(3)	2,86(3)	Ba(2 ^h)-O(7 ^{ix})	2,82(2)
Ba(1)-O(2 ^l)	2,90(2, 5)	Ba(2 ^h)-O(2 ^h)	2,83(2)
Ba(1)-O(8 ^{ix})	2,90(2)	Ba(2 ^h)-O(5 ^{ix})	2,86(3)
Ba(1)-O(6 ^{viii})	2,90(2)	Ba(2 ^h)-O(3 ^{vi})	2,90(3)
Ba(1)-O(5 ^{viii})	3,01(2)	Ba(2 ^h)-W(^v)	2,94(6)
Ba(1)-O(7 ^{ix})	3,09(2)	Ba(2 ^h)-O(3)	3,53(3)
Ba(1)-O(2 ^{vii})	3,54(3)		

^a Les écarts types (valeurs entre parenthèses) sont $\times 10^2$.

Environnement des atomes de baryum

Le Tableau IV rassemble les distances les plus courtes séparant chaque atome de baryum indépendant des atomes d'oxygène qui l'entourent.

Le choix du nombre exact de contacts des deux cations doit être discuté. En effet, —dans l'environnement de l'atome Ba(1) on compte 10 atomes d'oxygène à des distances variant de 2,75 à 3,09 Å (moyenne 2,87 Å), un atome d'oxygène à 3,54 Å puis 7 oxygènes à moins de 5 Å (de 4,16 à 3,88 Å—moyenne 4,75 Å).

Pour l'atome Ba(2), la situation est analogue puisque l'on trouve 9 valeurs s'échelonnant entre 2,75 et 2,94 Å (moyenne 2,82 Å), une distance Ba-O de 3,53 Å et 8 valeurs comprises entre 3,96 et 4,96 Å (moyenne 4,55 Å).

Dans l'un et l'autre cas, l'introduction des atomes d'oxygène situés à 3,54 et 3,53 Å dans la première sphère de coordination peut paraître excessive dans la mesure où ces distances diffèrent de près 25% des valeurs moyennes des liaisons les plus courtes, lesquelles sont par ailleurs en ac-

cord avec les grandeurs généralement admises pour les coordinations du baryum par 10 et 9 oxygènes (30).

Cependant les atomes concernés sont plus proches de ceux de la première sphère que de ceux de la seconde, l'examen des distances séparant ces oxygènes de leurs voisins dans le polyèdre ne révèle aucune anomalie par rapport aux valeurs que nous avons obtenues dans les structures des autres oxalates de baryum, enfin l'introduction de ces atomes accroît la symétrie de l'environnement cationique.

Les Figs. 4 et 5 illustrent également la répartition des groupements oxalates autour des ions Ba^{2+} . Autour de l'un et l'autre des atomes de Ba indépendants, les oxygènes se partagent entre trois groupements (C_2O_4) de chaque type. Dans le cas de l'ion Ba(1) cinq des six (C_2O_4) se comportent comme des coordinats bidentés; il n'y en a que trois pour l'atome Ba(2). La molécule d'eau entre dans la coordination de ce dernier.

Environnement de la molécule d'eau

Etant donné l'absence d'informations sur la position des protons, il est difficile de proposer une géométrie de la molécule d'eau telle qu'elle a pu être établie dans les structures d'hydrates par différents auteurs (31-33).

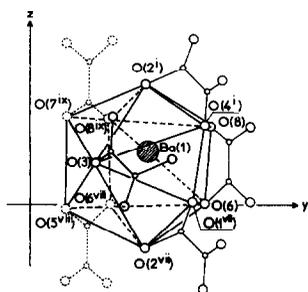


FIG. 4. L'environnement de l'atome Ba(1) comporte 11 atomes d'oxygène; géométriquement rien ne s'oppose à ce que l'atome O(2^{vii}) appartienne au polyèdre.

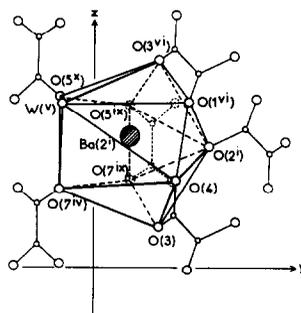


FIG. 5. L'environnement de l'atome Ba(2)ⁱ est constitué par 9 atomes d'oxygène et une molécule d'eau; géométriquement rien ne s'oppose à ce que l'atome O(3) appartienne au polyèdre.

Cependant l'examen des distances séparant le dipôle H_2O des atomes d'oxygène et de baryum qui l'entourent conduit à deux constatations (Tableau V, Fig. 1):

—Premièrement, la molécule d'eau n'appartient qu'à un seul polyèdre de coordination, celui des atomes $Ba_2 Ba(2^{iv})-W = 2,94 \text{ \AA}$.

—Deuxièmement, une seule distance $W-O$ est inférieure à 3 \AA ($W-O(8^i) = 2,90 \text{ \AA}$) et peut correspondre à une liaison hydro-

TABLEAU V
DISTANCES ENTRE LA
MOLECULE D'EAU ET LES
ATOMES D'OXYGÈNE
L'ENVIRONNANT^a

Distance	<i>d</i> (\AA)
W-O(8 ⁱ)	2,90(5)
W-W(x ⁱ)	3,01(9)
W-O(6 ^{vii})	3,20(5)
W-O(4 ^v)	3,24(7)
W-O(7 ⁱ)	3,26(5)
W-O(1 ^{xii})	3,34(6)
W-O(5 ^{vii})	3,48(5)
W-O(3 ^v)	3,78(7)
W-O(1)	3,89(7)
W-Ba(2 ^{iv})	2,94(6)
W-Ba(1 ⁱ)	4,42(6)

^a Les écarts types (valeurs entre parenthèses) sont $\times 10^2$.

gène faible. Parmi les autres distances la seule qui puisse être prise en considération est celle qui sépare les deux molécules d'eau ($W-W^{(xl)} = 3,01 \text{ \AA}$). Mais si l'on suppose le premier proton dirigé vers $O(8^l)$ il est peu probable que le second soit orienté vers $W^{(xl)}$; en effet, les deux molécules W et $W^{(xl)}$ se déduisant l'une de l'autre par le centre d'inversion devraient jouer l'une vis à vis de l'autre le rôle de donneur et d'accepteur de liaisons hydrogène. Cette disposition est incompatible avec le modèle d'environnement de l'eau défini notamment par Ferraris *et al.* (33).

Quoiqu'il en soit, l'eau localisée dans des canaux de diamètre important (très supérieur au diamètre de Van der Waal, des molécules H_2O (34) et n'échangeant aucune liaison hydrogène forte avec le reste de l'édifice présente a priori les caractéristiques structurales d'une eau zéolitique. Or l'étude de la déshydratation de l'oxalate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ montre que cet hydrate forme avec la vapeur d'eau un système solide-gaz monovariant (l'hydrate et le sel anhydre constituant deux phases solides distinctes (35)). Cette opposition entre les caractéristiques thermodynamiques et structurales s'explique par le rôle prépondérant que joue la molécule d'eau dans la coordination du cation (36).

Conclusion

L'analyse structurale de l'oxalate $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fait apparaître deux particularités intéressantes. La première concerne l'écart à la configuration plane que présente l'ion $(\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{II}}$. Contrairement aux autres cas de déformation connus, celle-ci ne peut pas s'expliquer par l'intervention de liaisons hydrogène fortes, elle est d'origine stérique. La seconde est relative à l'environnement de l'eau. De tous les hydrates de la série des oxalates de baryum dont nous avons déterminé la structure, le

sel $2 \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est celui pour lequel les caractéristiques structurales de la molécule d'eau (localisation dans des canaux, absence de liaison hydrogène) sont apparemment le plus en contradiction avec les propriétés thermodynamiques de la réaction de déshydratation. Ce problème sera examiné dans un prochain article.

Remerciements

Les auteurs remercient Messieurs G. Gertrand et J. C. Niepce pour leur collaboration à ce travail.

Références

1. W. J. DUNNING, *Mater. Sci. Res.* **4**, 132 (1969).
2. J. R. GUNTER, *J. Solid State Chem.* **5**(3), 354 (1972).
3. F. FREUND, *Spectrochim. Acta Part A* **26**, 195 (1970).
4. M. CATTI ET G. FERRARIS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 359 (1976).
5. G. WATELLE, G. BERTRAND, M. LALLEMANT, J. C. MUTIN, ET J. C. NIEPCE, 9th ISRS, Cracovie (1980).
6. G. BERTRAND, M. LALLEMANT, ET G. WATELLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1303 (1974).
7. G. BERTRAND, M. LALLEMANT, ET G. WATELLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 819 (1978).
8. J. C. NIEPCE, M. T. MESNIER, ET D. LOUER, *J. Solid State Chem.* **22**, 341 (1977).
9. N. FLOQUET ET J. C. NIEPCE, *J. Mater. Sci.* **13**, 766 (1978).
10. J. C. MUTIN, G. WATELLE, ET Y. DUSAUSOY, *J. Solid State Chem.* **27**, 407 (1979).
11. J. C. MUTIN ET G. WATELLE, *J. Solid State Chem.* **28**, 1 (1979).
12. L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010 (1929).
13. J. LIMA DE FARIA, *Z. Kristallogr.* **148**, 1 (1978).
14. Y. DUSAUSOY, J. PROTAS, J. C. MUTIN, ET G. WATELLE, *Acta Crystallogr.*, **26**, 1567 (1970).
15. J. C. MUTIN, A. COURTOIS, G. BERTRAND, J. PROTAS, ET G. WATELLE, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C* **273**, 1512 (1971).
16. J. C. MUTIN, A. AUBRY, G. BERTRAND, E. JOLY, ET J. PROTAS, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **287**, 1001 (1974).
17. J. C. MUTIN, A. AUBRY, ET A. COURTOIS, *J. Solid State Chem.* à paraître.

18. L. WALTER—LEVY ET J. LANIEPCE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **258**, 217 (1964).
19. N. A. KLASSENS, M. G. PERDOK, ET P. TERPSTRA, *Z. Kristallogr., A* **96**, 227 (1937).
20. N. GERARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1263 (1965).
21. "Handbook of Chemistry and Physics," 57th Ed., F 213, Chem. Rubber Co., Cleveland (1977).
22. T. HAHN, *Z. Kristallogr.* **109**, 438 (1957).
23. J. H. ROBERTSON, *Acta Crystallogr.* **18**, 410 (1965).
24. B. PEDERSEN, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 746 (1972).
25. R. TELLGREN ET I. OLOVSON, *J. Chem. Phys.* **54**, 127 (1971).
26. H. EINSPAHR ET R. E. MARSH, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 2194 (1972).
27. R. L. GRIFFITH, *J. Chem. Phys.* **11**, 499 (1943).
28. M. A. VISWAMITRA, *Z. Kristallogr.* **117**, 437 (1962).
29. M. A. VISWAMITRA, *J. Chem. Phys.* **37**(7), 1408 (1962).
30. "International Tables for Crystallography," Vol. III, p. 257, Kynoch Press, Birmingham (1968).
31. W. M. BAUR, *Acta Crystallogr.* **19**, 909 (1965).
32. R. CHIDAHBARAM, A. SEQUEIRA, ET S. K. SIKKA, *J. Chem. Phys.* **41**, 11, 3617 (1964).
33. G. FERRARIS ET M. FRANCHINI-ANGELA, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 2194 (1972).
34. R. M. BARRER, "Molecular Sieve Zeolites" (R. F. Gould Ed.), Vol. II, p. 15, Advances in Chemistry Series 102, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. (1971).
35. J. J. GARDET, B. GUILHOT, J. C. MUTIN, M. SOUSTELLE, ET G. WATELLE, 3rd International Conference on Chemical Thermodynamics, Vienna (1973).
36. J. C. MUTIN ET G. WATELLE, *J. Solid. State Chem.*, à paraître.