

## Recherche d'une description structurale des décompositions endothermiques solide 1 $\rightarrow$ solide 2 + gaz

### III. Cas de la réaction $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ : Comparaison des structures cristallines des deux hydrates et analyse radiocristallographique des pseudomorphes

M. BEN AMOR ET J. C. MUTIN\*

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

ET A. AUBRY ET A. COURTOIS

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, BP 239 54506 Vandoeuvre Les Nancy Cedex, France*

Received September 22, 1982; in revised form February 1, 1983.

The topological analysis of the crystal structure of initial and final phases of the dehydration  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  shows that the structural transformation may proceed by small and cooperative movements of the dihydrate's ions. Only one type of such movements may be described by this approach. However, the X-ray analysis of  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  crystals partially transformed into  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  reveals several relationships of nonequivalent orientation between the crystal lattices of the two solid phases. The possible significance of the peculiarities of the reticular orientations is discussed.

#### Introduction

Dans deux précédents articles ont été présentés, d'une part, le principe de la recherche entreprise, il vise à définir le mode de réarrangement structural qui accompagne les décompositions endothermiques (1); d'autre part, la manière selon laquelle la réorganisation structurale peut être décrite d'après l'analyse comparée des structures cristallines des deux phases concernées dans la transformation (2). C'est dans le

même esprit qu'a été étudiée la déshydratation  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Dans la présente note les résultats déduits de la comparaison des édifices cristallins des deux hydrates sont confrontés à ceux tirés de l'examen radiocristallographique de monocristaux de dihydrate partiellement ou totalement transformés en monohydrate.<sup>1</sup> Dans l'article IV de cette série les

<sup>1</sup> Comme c'est le cas dans la plupart des réactions de décompositions du type étudié, le produit de la transformation partielle ou totale conserve la morphologie du monocristal initial. C'est pourquoi on lui donne le nom de *pseudomorphe* qui sera employé dans la suite du texte.

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

observations auxquelles conduit cette analyse seront discutées (3).

La déshydratation de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a fait l'objet d'une étude systématique en fonction des conditions de température et de pression de vapeur d'eau (4). Le diagramme pression-température de la Fig. 1 fait apparaître notamment l'étrécissement du domaine de stabilité du dihydrate. La déshydratation en monohydrate impossible aux pressions inférieures à  $13 \cdot 10^3$  Pa se produit spontanément à  $55^\circ\text{C}$  lorsque la pression de vapeur atteint la valeur de saturation à cette température.

Cette transformation n'est en fait possible qu'à partir de dihydrate pulvérulent ( $\Phi$  moy  $< 100\mu$ ) et fraîchement préparé. Après

vieillessement des échantillons, soit dans les eaux mères, soit à l'air ambiant, l'obtention du monohydrate est beaucoup plus difficile. Elle est irréalisable sur le sel bien cristallisé ( $\Phi$  moyen de l'ordre de  $0,5$  mm), que la thermolyse soit effectuée en montée linéaire de température sous forte pression de vapeur d'eau ou par points d'équilibre pour différentes températures maintenues constantes). La déshydratation conduit, dans ces conditions, à l'hémihydrate.

Pour des monocristaux, la transformation en  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se produit en fait avec une cinétique extrêmement lente. C'est ainsi que l'échantillon d'où proviennent les pseudomorphes analysés dans la présente

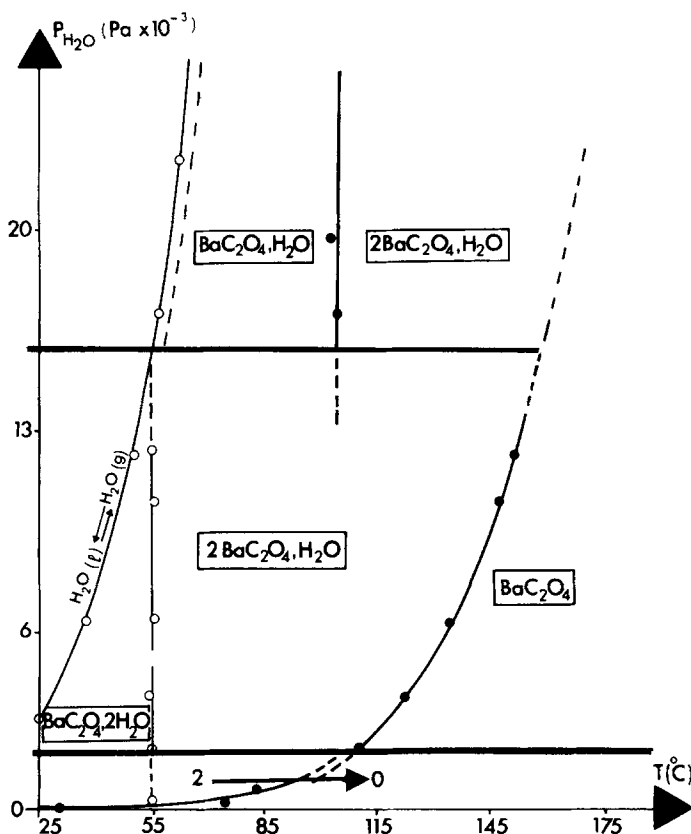


FIG. 1. Diagramme pression-température précisant le domaine de stabilité de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et les réactions de déshydratation observées lors de la thermolyse de ce sel sous différentes pressions de vapeur d'eau.

TABLEAU I  
CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES

Formule	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Masse moléculaire	261,34	243,34
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/C$	$C2/m$
$a; b; c(\text{Å})$	7,41(1); 10,98(1); 7,03(1)	10,10(2); 7,97(2); 6,83(1)
$\alpha; \beta; \gamma(^{\circ})$	90; 103,10; 90	90; 121,96; 90
$V(\text{Å}^3); d \text{ cal}; Z$	556; 3,07; 4	468; 3,43; 4
Morphologie moyenne	Prismatique tronquée: 1,5 × 0,7 × 0,3 mm	Aciculaire: 2 × 0,5 × 0,5 mm

étude a été préparé en 1970; et le taux de transformation, s'il varie d'un cristallite à l'autre, ne dépasse cependant pas globalement 50%.

### Syntheses et structures cristallines de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^2$

Les oxalates de baryum  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ont été préparés bien cristallisés par évolution lente (3 semaines à 1 mois) de l'oxalate acide  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau distillée (pH initial voisin de 5) pour le premier, dans une solution 1M/1 de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour le second (5).

Les deux hydrates cristallisent dans le système monoclinique, le premier sous forme de petits prismes aplatis et tronqués, le second sous forme d'aiguilles. Leurs caractéristiques physiques et cristallographiques sont précisées dans le Tableau I. Les structures cristallines de l'un et l'autre sont connues depuis une dizaine d'années (6) (7).

### L'Oxalate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le Tableau II indique les coordonnées fractionnaires des neuf atomes indépen-

<sup>2</sup> L'analyse structurale des deux oxalates n'a jamais fait l'objet de publications détaillées, c'est pourquoi leurs caractéristiques essentielles et les distances interatomiques importantes sont rapportées dans cet article.

dants de la maille, et les composantes du tenseur d'anisotropie thermique. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison, dans la structure, sont rassemblés dans le Tableau III.

Comme le révèle la projection de la Fig. 2, la caractéristique essentielle de la structure de cet hydrate est la succession dans la direction [100], de couches  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  et de couches de molécules d'eau. Celles-ci forment des rubans ondulés infinis qui en moyenne sont parallèles à (100).

Les groupements  $\text{C}_2\text{O}_4$ , non centrosymétriques, ont une configuration plane et présentent les caractéristiques dimensionnelles et angulaires des ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  prévus par Hahn (8).

Les atomes de baryum sont entourés de 10 atomes d'oxygène (Fig. 3) dont trois sont ceux des molécules d'eau. Les distances Ba-O correspondantes sont en bon accord<sup>3</sup> avec les valeurs généralement trouvées

<sup>3</sup> L'examen des liaisons Ba-O révèle l'existence de 9 atomes d'oxygène situés à une distance moyenne de 2,82 Å, de 16 atomes localisés dans une seconde sphère de coordination de rayon supérieur à 5 Å, enfin d'un atome d'oxygène situé à 3,36 Å de  $\text{Ba}^{2+}$ . Cette distance étant plus proche de la valeur moyenne des neuf premières liaisons Ba-O que des seize autres, le dixième atome ( $\text{O}(1^{\text{a}})$ ) est inclus dans la première sphère de coordination. Le plus grand éloignement de cet atome se justifie par la sollicitation à laquelle il est soumis de la part d'une liaison hydrogène forte ( $\text{O}(1^{\text{a}}) - \text{W}(1^{\text{a}}) = 2,76 \text{ Å}$ ).

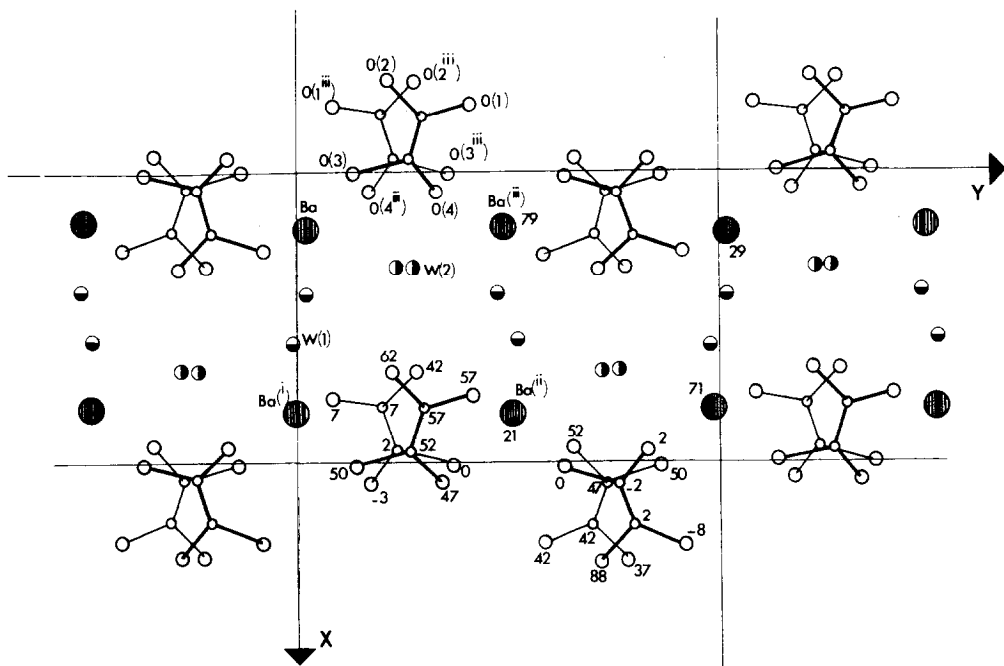


FIG. 2. Projection clinorhombique de la structure de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sur le plan (001). La nomenclature des atomes est conforme au code indiqué dans le Tableau III. Le nombre indiqué à côté de certains atomes correspond à leur cote  $z$  (lire 0,21 pour 21). Ba:  $\bullet$ ; W:  $\circ$  ou  $\ominus$ .

pour ce type d'environnement du baryum (9).

Les molécules d'eau jouent un rôle prépondérant dans la stabilité de l'édifice de l'hydrate, elles sont de deux types.

Celles désignées W(1) participent par deux à la coordination du cation  $\text{Ba}^{2+}$  et se

partagent entre deux polyèdres, assurant la cohésion entre les couches  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  par l'intermédiaire de liaisons  $\text{Ba}-\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}$ . Deux liaisons hydrogènes (2,76–2,90 Å) les relient l'une à un ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  l'autre à une molécule d'eau du second type W(2) (Fig. 4a).

Les molécules W(2), au contraire, n'ap-

TABLEAU II  
COORDONNÉES FRACTIONNAIRES DES ATOMES DE LA STRUCTURE DE  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ET COEFFICIENTS DE L'ELLIPSOÏDE D'AGITATION THERMIQUE

Atomes	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ba	.1910(1,6) <sup>a</sup>	.0089(0,6)	.2887(1,7)	32	1,6	32	3	12	-5
O(1)	.7578(34)	.4112(15)	.5594(33)	304	14	53	25	142	144
O(2)	.6916(28)	.2177(17)	.6293(33)	113	46	172	4	-11	29
O(3)	.9827(22)	.1411(16)	.5006(23)	153	58	203	-17	75	-54
O(4)	.0638(36)	.3339(13)	.4717(34)	188	46	243	36	108	-60
C(1)	.7937(41)	.2989(18)	.5693(38)	198	35	33	-69	60	46
C(2)	.9632(23)	.2511(18)	.5106(24)	109	55	94	-50	54	-57
W(1)	.4337(39)	.0234(18)	.6952(37)	223	79	195	-19	39	-58
W(2)	.3553(35)	.2432(16)	.3521(30)	181	43	152	22	115	73

<sup>a</sup> Les écarts types indiqués entre parenthèse sont  $\times 10^4$ .

TABLEAU III  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°)  
DANS L'OXALATE  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Code des opérations de symétrie	
(i) $1-x, 1-y, 1-z$	(v) $1+x, 1-y, 1-z$
(ii) $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	(vi) $2-x, 1-y, 1-z$
(iii) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$	(vii) $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$
(iv) $1-x, \frac{1}{2}+y, z-\frac{1}{2}$	(viii) $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
Polyèdre de coordination du baryum	
$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(1)$ 2,77(3) <sup>a</sup>	$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(4^v)$ 3,01(2)
$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(1^{iv})$ 3,36(3)	$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(4^i)$ 2,81(2)
$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(2^{iv})$ 2,66(2)	$\text{Ba}^{(ii)}-\text{W}(1^{iv})$ 2,78(2)
$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(3^{iv})$ 2,78(2)	$\text{Ba}^{(ii)}-\text{W}(1^i)$ 3,01(3)
$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(3^{iv})$ 2,72(2)	$\text{Ba}^{(ii)}-\text{W}(2^i)$ 2,84(2)
Groupements $\text{C}_2\text{O}_4$	
$\text{C}(1)-\text{O}(1)$ 1,26(3)	$\text{O}(1)-\text{C}(1)-\text{O}(2)$ 124(2)
$\text{C}(1)-\text{O}(2)$ 1,30(4)	$\text{O}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 120(2)
$\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 1,50(4)	$\text{O}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 116(2)
$\text{C}(2)-\text{O}(3)$ 1,22(3)	$\text{O}(3)-\text{C}(2)-\text{O}(4)$ 129(2)
$\text{C}(2)-\text{O}(4)$ 1,24(3)	$\text{O}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)$ 119(2)
	$\text{O}(4)-\text{C}(2)-\text{C}(1)$ 113(2)
Liaisons hydrogène	
$\text{W}(1^{iii})-\text{O}(1^i)$ 2,76(2)	$\text{W}(2^{ii})-\text{O}(4^{ii})$ 2,68(2)
$\text{W}(1^{iii})-\text{W}(2)$ 2,90(2)	$\text{W}(2^{ii})-\text{O}(2^{ii})$ 2,81(3)
$\text{W}(1^{iii})-\text{O}(2^{iii})$ 2,97(3)	$\text{W}(2^{ii})-\text{W}(1^i)$ 2,90(2)

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

partiennent qu'à un seul polyèdre de coordination. Leur deux protons sont orientés vers deux oxygènes d'ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (2,68–2,81 Å) (Fig. 4b), elles assurent ainsi la liaison entre les couches selon un enchaînement  $(\text{C}_2\text{O}_4)-\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{O}_4)$ .

### l'Oxalate $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Les Tableaux IV et V indiquent, respectivement, les coordonnées fractionnaires

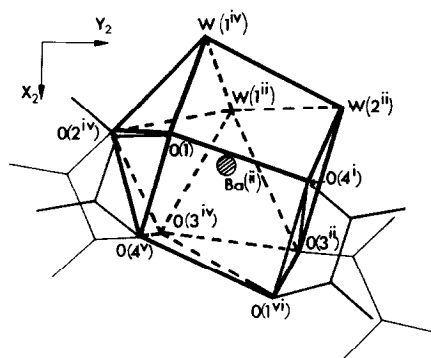


FIG. 3. Géométrie du polyèdre de coordination des ions  $\text{Ba}^{2+}$  dans la structure de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

des cinq atomes indépendants de la maille et les distances interatomiques et angles valentiels principaux de la structure.

Le mode d'empilement peut être décrit par une succession de couches de groupements formulaires  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dont les plans moyens sont parallèles à (102) (Fig. 5). Cet empilement fait cependant apparaître une localisation plus particulière des molécules d'eau, puisque celles-ci se répartissent régulièrement à l'intérieur de canaux parallèles à [001].

Les groupements  $\text{C}_2\text{O}_4$  sont plans et leur disposition par rapport au miroir  $m$  de la maille leur confère une symétrie  $2/m$ . Les valeurs des distances et angles caractéristiques sont conformes à celles de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

Chaque atome de baryum est entouré de manière symétrique par 10 atomes d'oxygène dont deux appartiennent à des molé-

TABLEAU IV  
COORDONNÉES FRACTIONNAIRES DES ATOMES DE LA STRUCTURE DE  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ET COEFFICIENT DE L'ELLIPSOÏDE D'AGITATION THERMIQUE

Atomes	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ba	.2175(0,8) <sup>a</sup>	.0000(0)	.3153(1,2)	18	15	17	4	25	56
O(1)	.4133(12)	.3346(21)	.1305(21)	95	113	173	10	152	44
O(2)	.3102(13)	.3300(22)	.3516(26)	115	107	252	-1	208	5
C	.3615(18)	.4030(19)	.2405(26)	82	32	114	8	72	203
W	.4712(18)	.0000(0)	.2439(46)	112	376	620	-102	336	-584

<sup>a</sup> Les écarts types indiqués entre parenthèse sont  $\times 10^4$ .

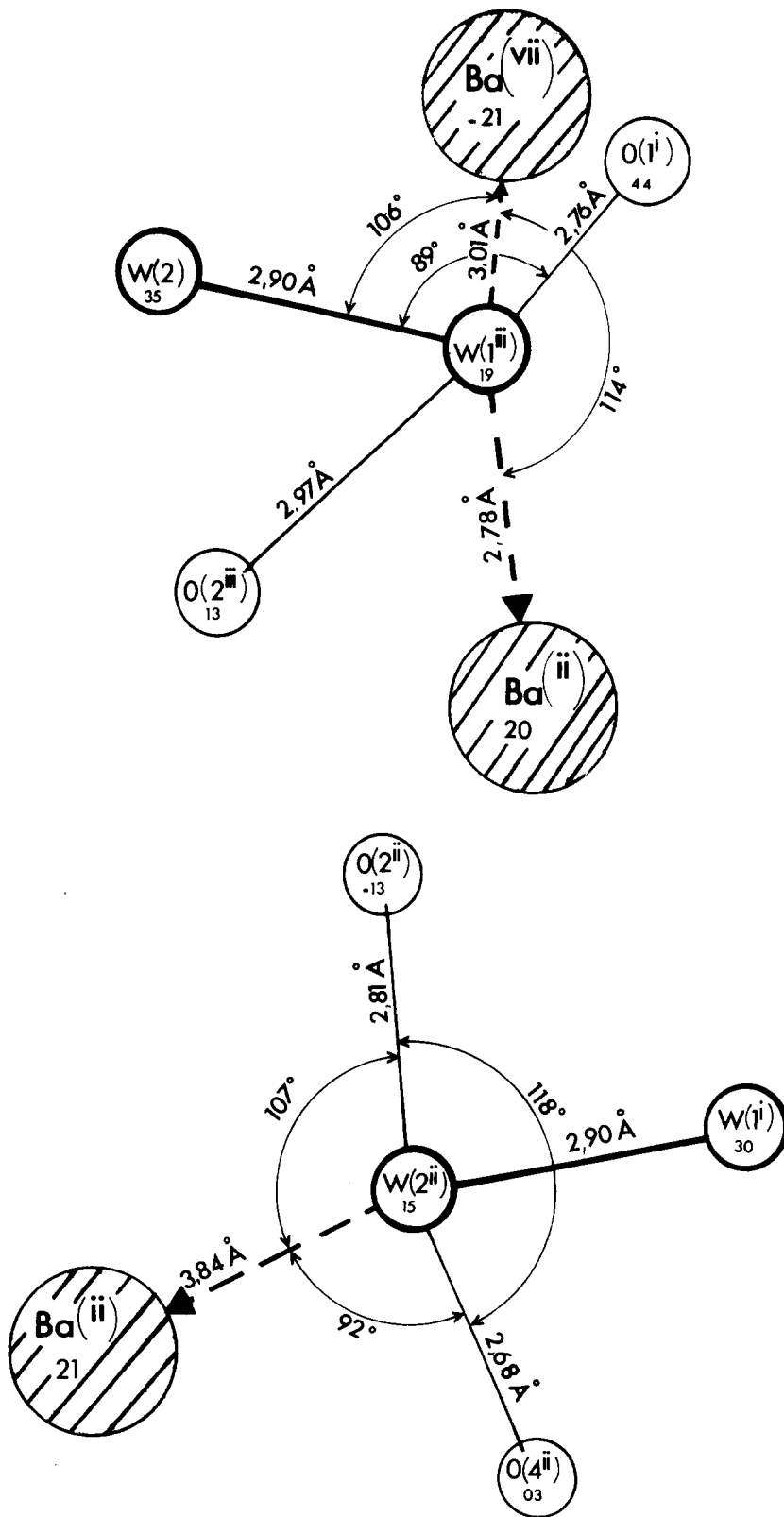


FIG. 4. Représentation simplifiée de l'environnement des deux types de molécules d'eau de la structure de BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

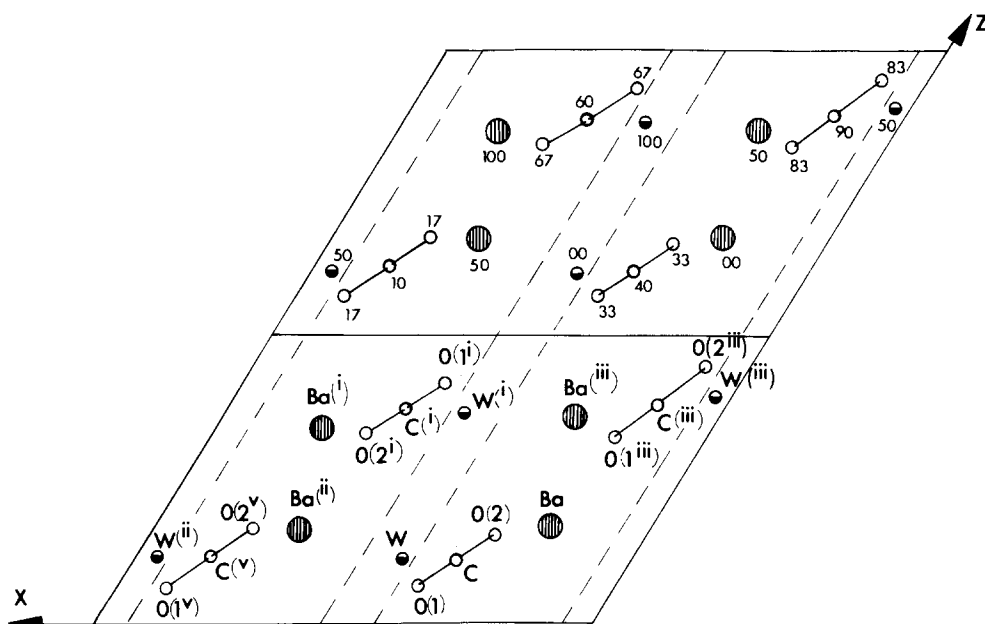


FIG. 5. Projection de la structure de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sur le plan (010). La nomenclature des atomes est conforme au code précisé dans le Tableau V.

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°) DANS L'OXALATE  
 $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Code des opérations de symétrie

(i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$	(vi) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$
(ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$	(vii) $x, 1 - y, z$
(iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$	(viii) $1 - x, y, -z$
(iv) $1 - x, y, 1 - z$	(ix) $1 - x, 1 - y, -z$
(v) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$	(x) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$

Polyèdre de coordination du baryum

$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(1) = \text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(1^{vii})$	2,94(1) <sup>a</sup>	$\text{Ba}^{(ii)}-\text{W}^{(ii)}$	2,85(2)
$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(1^{vii}) = \text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(1^{ix})$	2,92(1)	$\text{Ba}^{(ii)}-\text{W}^{(x)}$	2,99(2)
$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(2^{iv}) = \text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(2^i)$	2,78(2)		
$\text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(2^{ii}) = \text{Ba}^{(ii)}-\text{O}(2^v)$	2,76(2)		

Groupements  $\text{C}_2\text{O}_4$

$\text{C}(1)-\text{O}(1)$	1,25(2)	$\text{O}(1)-\text{C}(1)-\text{O}(2)$	127(1)
$\text{C}(1)-\text{O}(2)$	1,26(2)	$\text{O}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$	116(1)
$\text{C}(1)-\text{C}(2)$	1,55(2)	$\text{O}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$	117(1)

Liaisons hydrogène

$\text{W}^{(ii)}-\text{O}(1^{ii})$	2,75(2)
$\text{W}^{(ii)}-\text{O}(1^v)$	2,75(2)

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

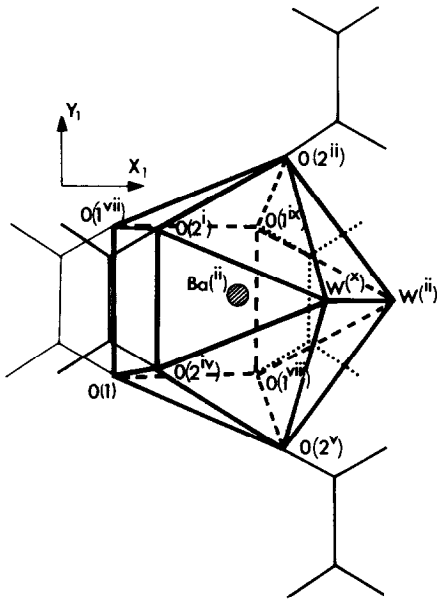


FIG. 6. Géométrie du polyèdre de coordination des ions  $Ba^{2+}$  dans l'oxalate  $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ .

cules d'eau (Fig. 6). Les distances Ba-O correspondantes sont parfaitement compatibles avec celles généralement trouvées

pour la coordination 10 du baryum par l'oxygène.

Les cations assurent à eux seuls la cohésion de l'édifice selon les trois directions principales de la maille.

Les quatre molécules d'eau de la maille sont du même type. Elles entrent par paires dans la coordination du baryum et sont partagées entre deux polyèdres. Elles renforcent ainsi la stabilité de l'édifice dans les directions [100] et [001] grâce à des liaisons Ba-H<sub>2</sub>O-Ba.

L'existence de deux liaisons hydrogène symétriques (2,75 Å) courbes (angle O-W-O très ouvert) échangés avec des ions  $C_2O_4^{2-}$  n'est pas exclue. L'environnement de chaque molécule d'eau serait alors celui représenté sur la Fig. 7.

#### Analyse radiocristallographique des pseudomorphes

L'examen radiocristallographique des monocristaux de  $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$  partiellement ou totalement transformés en  $BaC_2O_4 \cdot H_2O$  a été réalisé à partir de clichés

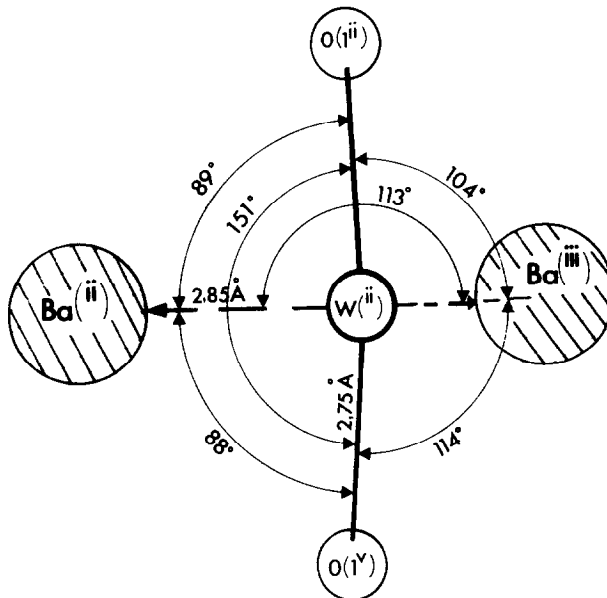


FIG. 7. Représentation schématique de l'environnement de la molécule d'eau de  $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ .



de cristal tournant et de Weissenberg enregistrés avec la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  (10).

L'analyse systématique d'un grand nombre de pseudomorphes a permis de constater qu'environ 10% seulement d'entre eux conduisent à des clichés de diffraction X exploitables (Fig. 8). Sur ceux-ci les réflexions, appartenant au monohydrate, montrent l'existence d'une texture de fibre et

proouvent le caractère topotactique de la transformation.

L'examen des clichés de diffraction X révèle que l'orientation relative des trièdres de référence des deux phases n'est pas identique d'un pseudomorphe à l'autre. Il est cependant possible de regrouper les cristaux transformés en deux groupes comme l'illustrent les projections stéréo-

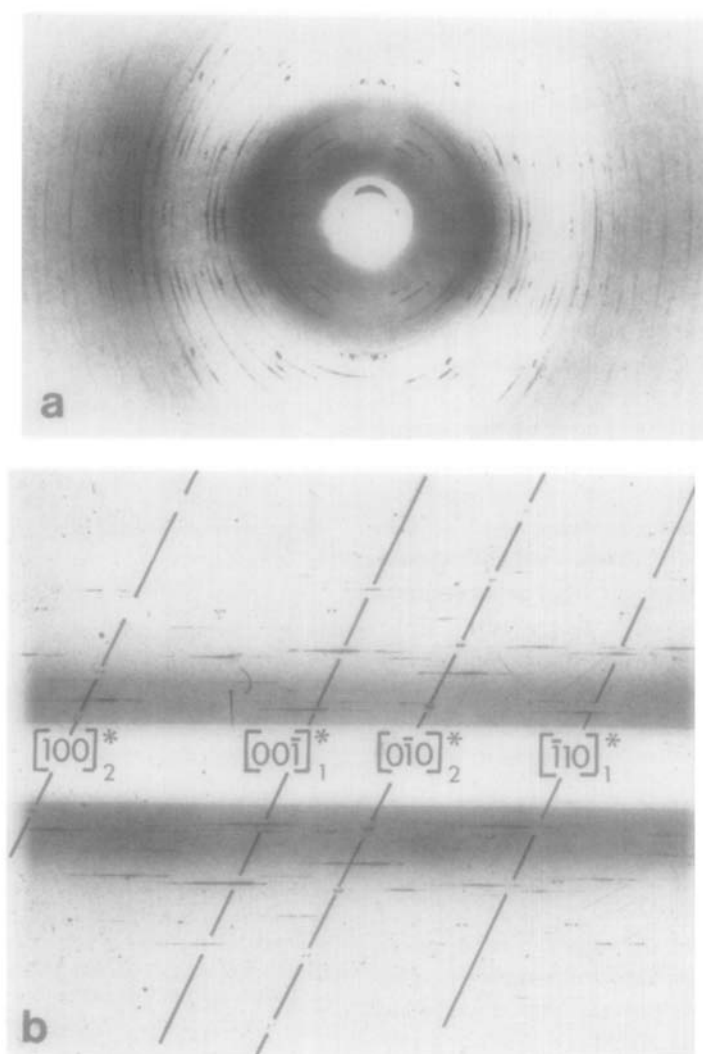


FIG. 8. (a) Cristal tournant (rotation de  $360^\circ$ ) obtenu lorsque la direction  $[001]_2$  du pseudomorphe A est réglée selon l'axe de la chambre. Les taches ponctuéées sont dues au  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  restant, les réflexions allongées au  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  formé. (b) Cliché de Weissenberg de la strate zéro du cristal tournant (a), il montre la superposition des plans réciproques  $(001)_2^*$  et  $(110)_1^*$ .

graphiques de la Fig. 9. Sur celles-ci on a représenté la position de l'axe de fibre du monohydrate le plus proche de l'axe d'allongement du cristal de dihydrate, i.e.,  $[001]_2$ . Pour les pseudomorphes du premier groupe c'est l'axe de fibre  $[110]_1$  qui paraît pouvoir occuper toutes les positions possibles à l'intérieur d'une cône d'axe  $[00\bar{1}]_2$  et d'ouverture  $20^\circ$  (Fig. 9a). Pour les pseudomorphes du second groupe, il s'agit de l'axe de fibre  $[001]_1$ , la déviation maximum entre les deux rangées  $[001]$  est alors de  $30^\circ$  (Fig. 9b).

L'orientation relative des axes et plans principaux des réseaux des deux phases, a été déduite des clichés de Weissenberg enregistrés lorsque le pseudomorphe tourne autour d'une rangée du dihydrate ou de l'axe de fibre qui lui est proche. Elle est schématisée sur les projections stéréographiques de la Fig. 10, pour des pseudomorphes des deux groupes. A partir de telles constructions il a été possible de déterminer, pour chaque cristal analysé, les axes et plans (d'indices simples) des deux réseaux qui sont en coïncidence (écart inférieur à  $5^\circ$ ). Les relations de coïncidence sont récapitulées dans le Tableau VI pour cinq cristaux différents.

Cet examen systématique révèle que la coïncidence parfaite entre deux axes simples, telle que celle observée entre les rangées  $[00\bar{1}]_2$  et  $[110]_1$  dans le pseudomorphe A (Fig. 10a), est l'exception plus que la règle. Cependant, malgré les déviations observées (Fig. 9, a et b) il existe bien une orientation du réseau du monohydrate par rapport à celui du dihydrate caractéristique de chacun des deux groupes. Ceci apparaît clairement lorsque l'on compare les projections stéréographiques établies dans le cas des deux pseudomorphes A et B de la première famille (Fig. 10, a et b). La distinction de deux orientations types semble donc justifiée. L'examen du Tableau VI montre que les relations de coïncidence les plus simples

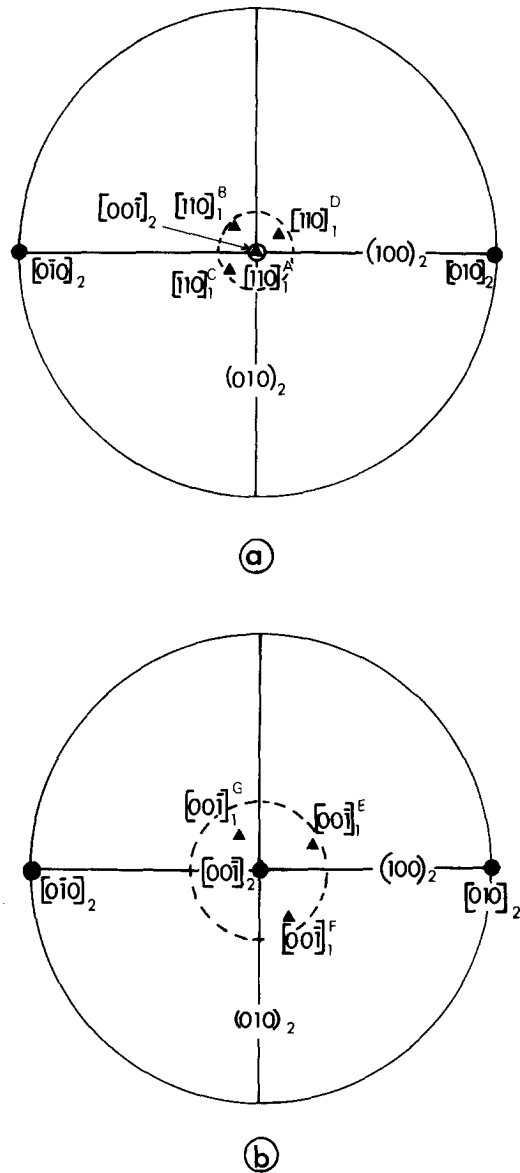


FIG. 9. (a) Positions de l'axe de fibre  $[110]_1$ , par rapport à la direction  $[001]_2$  telles qu'elles ont été trouvées pour différents pseudomorphes de la famille "A." (b) Positions de l'axe de fibre  $[001]_1$ , par rapport à la direction  $[001]_2$  telles qu'elles ont été trouvées pour différents pseudomorphes de la famille "E."

sont celles trouvées dans le cas des cristaux A et E. Celles-ci seront considérées comme représentatives, respectivement, du premier et du second groupe (on parlera

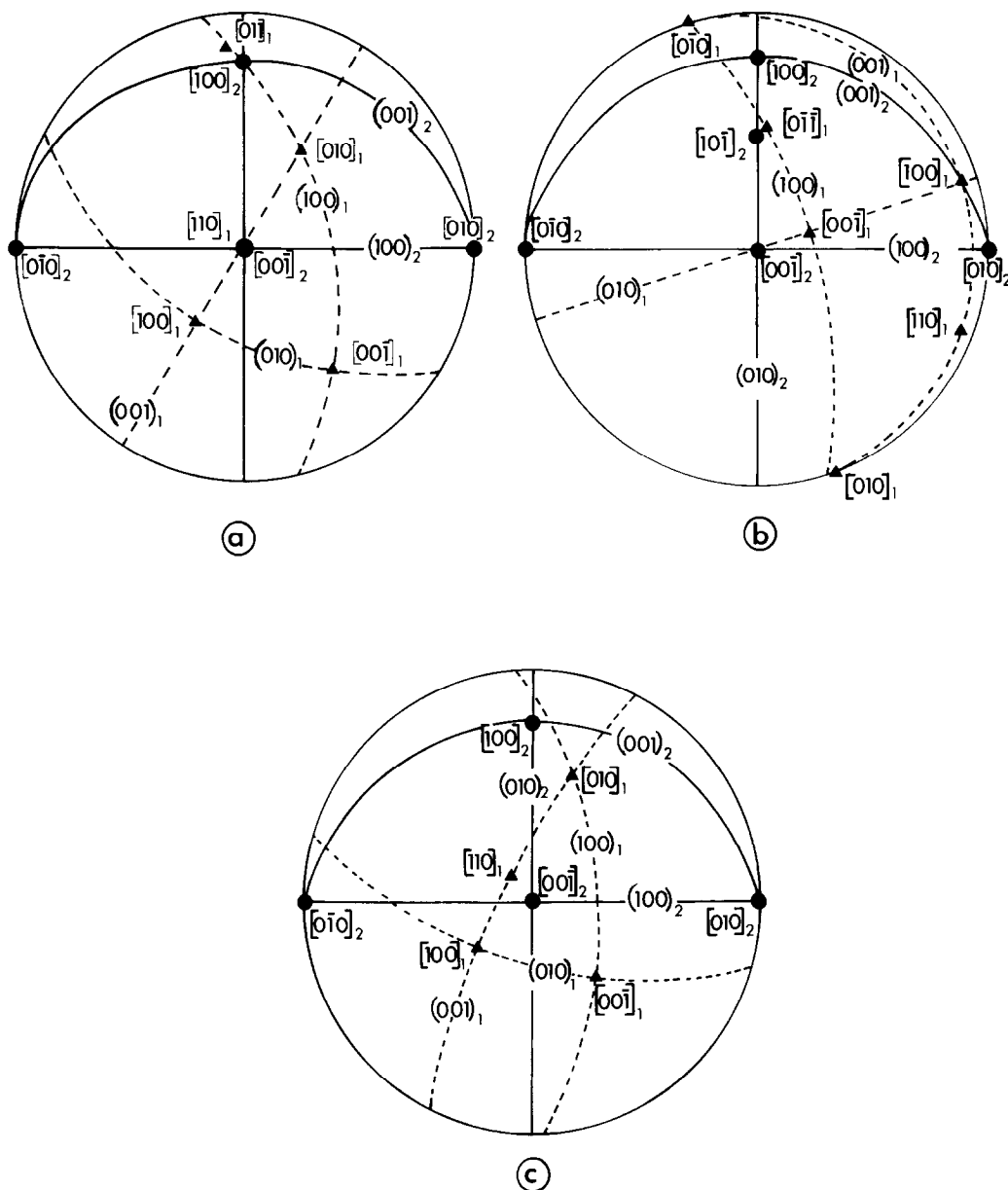


FIG. 10. Projections stéréographiques montrant l'orientation relative des réseaux des phases  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : (a) et (b) dans les pseudomorphes A et B (orientation type "A"); (c) dans le pseudomorphe E (orientation type "E"). ● pôles associés à celles de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ▲ pôles associés à celles de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Les deux orientations types "A" et "E" se distinguent notamment par la position relative des deux plans  $(001)_2$  et  $(001)_1$ . Dans l'orientation type "A" ces deux plans sont quasiment perpendiculaires, alors que dans l'orientation type "E" ils sont pratiquement parallèles.

TABLEAU VI

A	Pseudomorphe A	
	Rangées	$[00\bar{1}]_2 // [110]_1$ $[100]_2 // [011]_1$
	Plans	$(\bar{1}00)_2 // (\bar{1}11)_1$ $(\bar{1}20)_2 // (00\bar{1})_1$ $(010)_2 // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_1$ $(120)_2 // (\bar{1}10)_1$ $(01\bar{1})_2 // (11\bar{1})_1$ $(02\bar{1})_2 // (100)_1$
B	Pseudomorphe B	
	Rangées	$[2\bar{1}3]_2 // [001]_1$
	Plans	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_2 // (110)_1$ $(120)_2 // (\bar{1}10)_1$ $(12\bar{1})_2 // (01\bar{1})_1$ $(14\bar{1})_2 // (001)_1$
E	Pseudomorphe E	
	Rangées	$[10\bar{1}]_2 // [0\bar{1}\bar{1}]_1$ $[120]_2 // [100]_1$
	Plans	$(010)_2 // (41\bar{1})_1$ $(\bar{2}10)_2 // (010)_1$ $(10\bar{2})_2 // (01\bar{1})_1$
F	Pseudomorphe F	
	Rangées	$[100]_2 // [\bar{1}42]_1$
	Plans	$(141)_2 // (100)_1$ $(\bar{1}12)_2 // (02\bar{1})_1$ $(\bar{1}11)_2 // (011)_1$
G	Pseudomorphe G	
	Rangées	$[10\bar{1}]_2 // (\bar{1}\bar{1}\bar{2})_1$
	Plans	$(120)_2 // (410)_1$ $(\bar{1}21)_2 // (1\bar{1}\bar{1})_1$ $(10\bar{2})_2 // (11\bar{2})_1$

dans la suite des orientations (ou familles) "A" et "E").

A l'intérieur d'une même famille les déviations peuvent faire apparaître la même coïncidence entre plans sous deux formes voisines. Ainsi (Tableau VI), la relation  $(010)_2 // (41\bar{1})_1$  trouvée dans le pseudomorphe E s'apparente à celle  $(141)_2 // (100)_1$  observée dans le cristal F; l'une et l'autre traduisent la coïncidence entre les plans principaux

$(010)_2$  et  $(100)_1$  caractéristiques de l'orientation "E."

On remarquera enfin que *chacun des pseudomorphes étudiés présente l'une ou l'autre des deux orientations*. Il ne faut cependant pas exclure la possibilité de les trouver ensemble dans un même cristal transformé. Bien qu'il n'ait pas été possible d'apporter la preuve expérimentale de cette éventualité, la complexité des diagrammes de diffraction obtenus dans de nombreux cas pourrait bien s'interpréter par la superposition des deux orientations.

### Discussion et conclusion

#### Analogies entre les modes d'empilement des deux hydrates

Si l'on admet que le réarrangement structural qui accompagne les décompositions endothermiques est une transformation sans diffusion, on peut s'attendre à de fortes analogies entre l'édifice cristallin du solide produit et celui du solide initial. Cette parenté structurale peut se traduire par la proximité de certaines distances réticulaires.

C'est le cas des deux hydrates  $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$  et  $BaC_2O_4 \cdot H_2O$  pour lesquels les valeurs des paramètres des mailles élémentaires sont comparables (Tableau I):

$$a_2 \# b_1 \quad b_2 \# a_1 \quad \text{et} \quad c_2 \# c_1.$$

Les projections orthogonales des motifs des deux hydrates sur les plans (001) révèlent la similitude des deux modes d'empilement (Fig. 11), similitude à laquelle on peut associer les relations d'orientation réticulaires suivantes:

$$(001)_2 // (001)_1 \quad [100]_2 // [010]_1 \quad [010]_2 // [100]_1.$$

L'analogie entre les environnements cationiques (Figs. 3 et 6) prévisible dans la mesure où le nombre des atomes d'oxygène coordonnant les  $Ba^{2+}$  est le même dans les

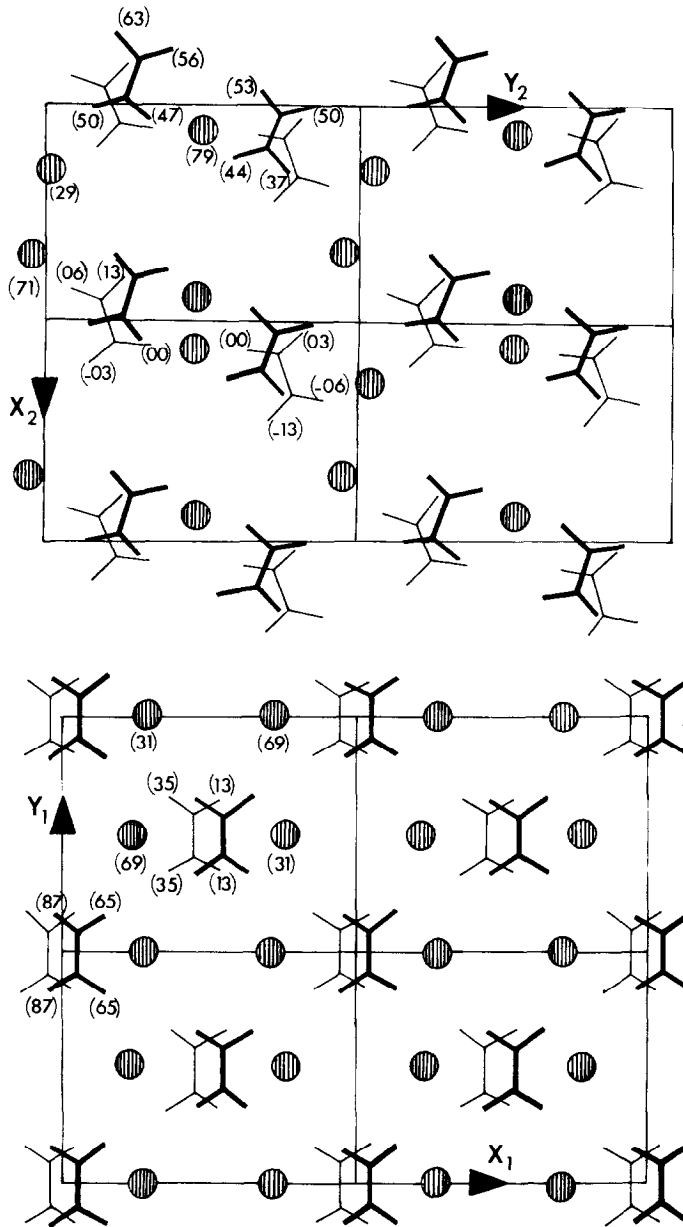


FIG. 11. La projection orthogonale des motifs des mailles de chaque hydrate révèle que dans l'un et l'autre, les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  forment des couches qui alternent le long de l'axe de projection  $z^*$  (axe réciproque). Le nombre indiqué entre parenthèses correspond à la cote  $z$  (lire 0,29 pour 29. . .).

deux structures (10 atomes) n'apparaît cependant bien que si l'on procède à la comparaison des différentes faces des deux polyèdres en tenant compte de trois particularités (10): (i) il y a, dans les deux

cas, trois groupements  $\text{C}_2\text{O}_4$  qui jouent le rôle de coordinats bidentés; (ii) dans l'un et l'autre des polyèdres deux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  forment une arête; (iii) chaque polyèdre est constitué de deux faces planes rectangu-

lares ou quasi-rectangulaires et de quatre pinacoïdes construits sur six atomes. Leurs dimensions sont comparables d'un hydrate à l'autre.

Sur la Fig. 12 les empilements des deux oxalates sont représentés à l'aide des polyèdres de coordination. Leur comparaison met en évidence la nature du réarrangement de l'environnement cationique et le rôle des molécules  $H_2O$  dans cette réorganisation.

On constate en effet que dans  $BaC_2O_4 \cdot H_2O$  comme dans  $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$  les

polyèdres s'associent par deux de leurs arêtes pour former des chaînes ininterrompues parallèles à  $y_1$  et  $x_2$ , respectivement. Ces chaînes sont elles-mêmes unies les unes aux autres, dans la direction du troisième axe de la maille, par une de leurs faces (faces hachurées Fig. 12), la géométrie de celle-ci n'est pratiquement pas modifiée par la transformation.

La modification essentielle qui résulte de l'élimination d'un tiers des molécules d'eau de la structure de  $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$  apparaît

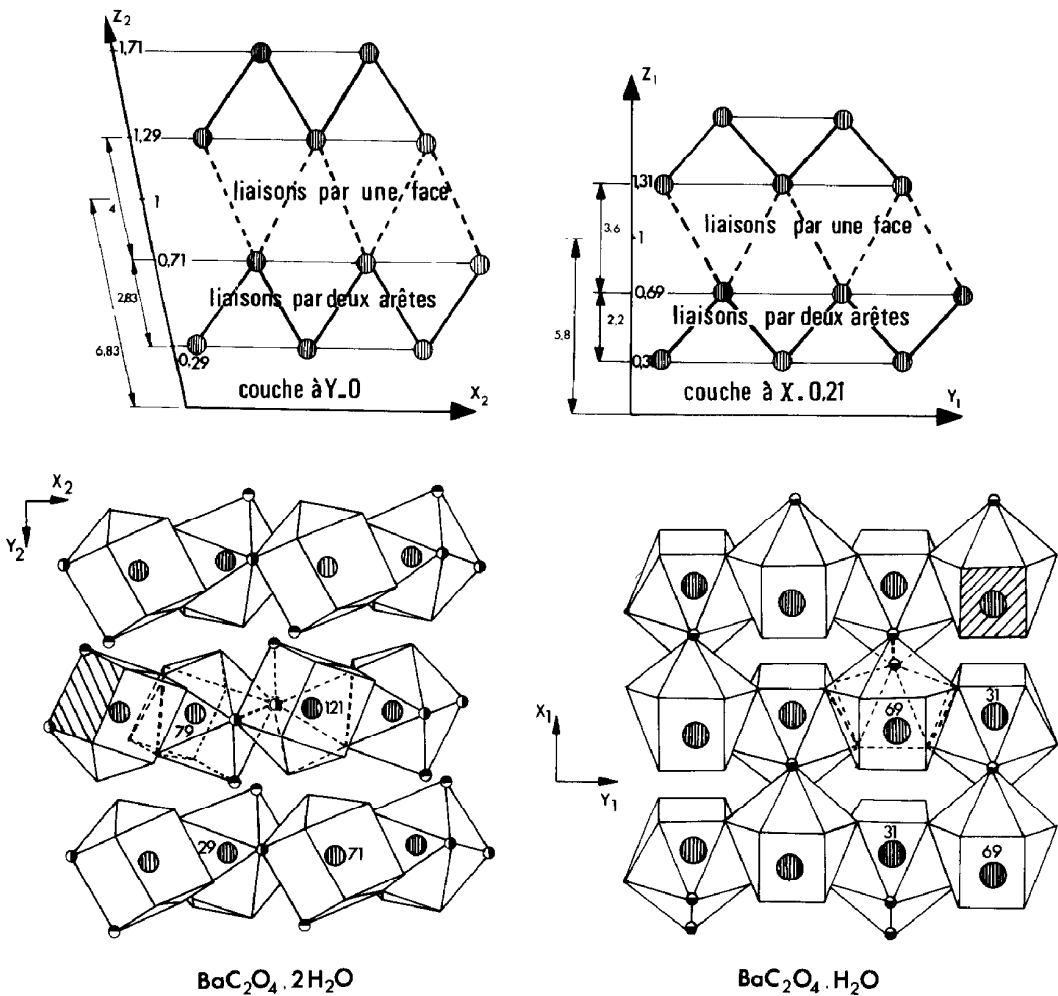


FIG. 12. La présentation, à partir des projections orthogonales sur les plans (001), des environnements cationiques, donne une autre illustration du réarrangement atomique qui accompagne l'élimination d'un tiers des molécules d'eau de la maille de  $BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ .

dans le resserrement des couches de polyèdres dans la direction  $y_2/x_1$ .

Les molécules d'eau, seuls éléments réellement mobiles de l'édifice, jouent un rôle majeur dans le réarrangement. C'est en effet par leur intermédiaire que se fait l'association des couches qui se succèdent le long de  $y_2$ .

L'existence dans  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entre les couches de polyèdres des molécules d'eau  $W(2)$ , relativement libres et en nombre juste suffisant (1/3) peut laisser croire à l'élimination préférentielle de ces molécules lors de la déshydratation  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La manière selon laquelle les molécules d'eau semblent intervenir dans la réorganisation structurale exclut cette éventualité.

#### *Parenté structurale et orientations réticulaires vraies*

La projection stéréographique 10c révèle que dans le cas des pseudomorphes du type E, les plans (001) des deux phases sont quasiment parallèles et que les axes  $[100]_1$  et  $[0\bar{1}0]_1$  s'écartent d'environ  $20^\circ$  des rangées  $[010]_2$  et  $[100]_2$ , respectivement. Cette orientation s'apparente à celle déduite de la simple comparaison des structures de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ce qui prouve que les analogies structurales mises en évidence ne sont pas fortuites.

Pendant le nombre et la nature des relations d'orientation déduites de l'examen radiocristallographique des pseudomorphes (Tableau VI) révèlent les limites de l'analyse topologique comparée des édifices cristallins. Celle-ci montre bien que l'édifice du monohydrate est "inscrit" dans celui du dihydrate et que le réarrangement structural ne doit faire intervenir que des mouvements atomiques coopératifs et d'amplitude limitée des atomes de la maille de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Mais cet examen qui ne prend en considération que ce qui est géométriquement le plus remarquable dans chaque empilement s'avère ici insuffisant car il ne

peut tenir compte des modifications qui résultent de la *dynamique* de la transformation.

Partant de cette constatation il convient de tirer des résultats de l'analyse radiocristallographique les renseignements qu'ils apportent sur le *mécanisme vrai* du réarrangement structural. Ces indications sont contenues dans les réponses aux trois questions que suscitent les observations expérimentales:

(i) *Quelle est l'origine des deux orientations types différentes A et E?* Il n'est pas rare, de trouver, pour le même pseudomorphe plusieurs orientations différentes du réseau du produit de la transformation par rapport à celui de la phase initiale (11) (12) (13) (14). Il s'agit très souvent, d'orientations équivalentes et équiprobables dont l'existence est liée au degré de symétrie des deux réseaux concernés.

Dans le cas de la réaction étudiée l'origine est différente puisque la symétrie des réseaux de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ne permet pas d'expliquer la possibilité pour la maille du monohydrate de s'orienter de deux manières "quasi-orthogonales" l'une de l'autre par rapport à la maille du dihydrate.

(ii) *Quelle est l'origine des déviations observées dans l'orientation relative des deux réseaux à l'intérieur d'une même famille?* On sait que, dans le cas des décompositions topotactiques, l'orientation de chaque cristallite de la phase finale autour de la direction de l'axe de fibre est généralement très imparfaite. Cette désorientation qui peut être plus ou moins grande selon les cas (15, 16) est liée à l'importance de la contraction de volume et du flux gazeux qui accompagnent la transformation.

Par contre, la multiplicité des orientations que peut prendre le réseau de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par rapport à celui de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , beaucoup plus inattendue, ne peut pas s'expliquer à partir de considérations analogues.

(iii) Les relations de coïncidence entre plans (Tableau VI) désignent les plans (d'indices simples) dont l'orientation est inchangée au cours de la transformation (plans invariants)<sup>4</sup> *Quel rôle faut-il attribuer aux plans invariants dans la réorganisation structurale?*

Il existe, d'ailleurs, deux types de plans invariants. Les plans que l'on peut qualifier de "parfaitement invariants" parce qu'ils satisfont également à au moins une relation de coïncidence entre les rangées. C'est le cas de la plupart des plans dans les pseudomorphes A et E. Les plans "imparfaitement invariants" sont ceux pour lesquels la relation de coïncidence entre les rangées n'est pas vérifiée. C'est le cas des plans dans B, F, et G (par exemple, les rangées  $[00\bar{1}]_2$  et  $[110]_1$  dans les plans  $(120)_2$  et  $(\bar{1}10)_1$  de B font entre elles un angle de  $17^\circ$  alors qu'elles sont colinéaires dans A).

Si l'on suppose que le réarrangement structural s'apparente à une transformation parcisaillement certains des plans inventoriés peuvent jouer le rôle d'interfaces cohérentes entre les deux phases solides lors de l'avancement de la réaction.

Pour répondre à ces questions, l'analyse

<sup>4</sup> Il convient d'insister sur la notion de "plan invariant." Il s'agit d'un plan du réseau direct de la phase initiale qui, lors de la transformation, et sans changer d'orientation (et pour l'essentiel de composition atomique), devient un plan du réseau direct de la phase finale. Le fait d'identifier un plan (*hkl*) comme plan invariant pour un pseudomorphe d'une famille donnée, n'impose nullement qu'il soit également un plan invariant dans la transformation de tous les pseudomorphes de cette famille. On remarquera que le plan invariant défini dans le cristal E par la coïncidence  $(010)_2 // (41\bar{1})_1$  est défini dans le cristal F de la même famille par la coïncidence  $(141)_2 // (100)_1$ .

systématique de la composition atomique des plans du dihydrate et du monohydrate trouvés en coïncidence, dans chaque orientation type, a été effectuée. Les résultats de cette étude longue et détaillée ne pouvant pas être présentés dans les limites de cette publication font l'objet d'un second article (3).

## Bibliographie

1. J. C. MUTIN, Y. DUSAUSOY, ET J. PROTAS, *J. Solid State Chem.* **36**, 356 (1981).
2. J. C. MUTIN ET Y. DUSAUSOY, *J. Solid State Chem.* **38**, 394 (1981).
3. M. BEN AMOR, A. AUBRY, A. COURTOIS, ET J. C. MUTIN, *J. Solid State Chem.* **48**, 231 (1983).
4. J. C. MUTIN, Thèse Spécialité, Université Dijon (1968).
5. C. HUARD, J. C. MUTIN, ET A. THRIERR, *C.R. Acad. Sci.* **270**, 1283 (1970).
6. J. C. MUTIN, A. COURTOIS, G. BERTRAND, J. PROTAS, ET G. WATELLE, *C.R. Acad. Sci.* **273**, 1512 (1971).
7. J. C. MUTIN, A. AUBRY, G. BERTRAND, E. JOLY, ET J. PROTAS, *C.R. Acad. Sci. Paris* **278**, 1001 (1974).
8. T. HAHN, *Z. Krist.* **109**, 438 (1957).
9. "International Tables for X-Ray Crystallography," Tome III, p. 257, Kynoch, Birmingham, England (1952).
10. M. BEN AMOR, Thèse Spécialité, Université Dijon (1982).
11. N. FLOQUET ET J. C. NIEPCE, *J. Mater. Sci.* **13**, 766 (1978).
12. F. WATARI, J. VAN LANDUYT, P. DELAVIGNETTE, ET S. AMELINCKX, *J. Solid State Chem.* **29**, 137 (1979); **29**, 417 (1979).
13. J. R. GÜNTER, R. BISCHOF, ET H. R. OSWALD, *J. Solid State Chem.* **41**, 205 (1982).
14. R. PORTIER ET D. GRATIAS, "Les transitions de phases dans les solides minéraux," tome 2, p. 304, S.F.M.C. édit. (1982).
15. J. C. MUTIN ET G. WATELLE, *J. Solid State Chem.* **28**, 1 (1979).
16. J. C. NIEPCE, Thèse Etat, Dijon (1976).