

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer R 10, opérant respectivement à 60,00 MHz pour le noyau H^1 , 24,29 MHz pour le noyau P^{31} et 19,25 MHz pour le noyau B^{11} . Les divers composés ont été examinés en solutions (CCl_4) de concentration voisine de 10 %. Les déplacements chimiques sont donnés en parties par million (ppm) du champ magnétique inducteur nécessaire pour obtenir la résonance respectivement, des protons du tétraméthylsilane (interne), du bore de $(C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$ (externe) et du phosphore de P_4O_{10} (externe). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz (Hz). L'étude à 100 MHz a été effectuée sur le spectrographe HR 100 du service de M. le Professeur BARRANS que nous sommes heureux de remercier ici.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Cf. par exemple: G. JUGIE et J. P. LAURENT, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 838; — J. P. LAURENT, G. JUGIE et G. COMMENGES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 1353.
(2) P. N. GATES, E. F. MOONEY et D. C. SMITH, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 3511.

- (3) T. P. ONAK, H. LANDESMAN, R. E. WILLIAMS et I. SHAPIRO, *J. phys. Chem.*, 1959, **63**, 1533.
(4) D. J. PASTO et P. BALASUBRAMANIAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 295.
(5) H. NÖTH et H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 1966, **99**, 1049.
(6) J. B. HENDRIKSON, M. L. MADDOX, J. J. SIMS et H. D. KAESZ, *Tetrahedron*, 1964, **20**, 449.
(7) J. H. LETCHER et J. R. VAN WAZER, *Topics Phosphorous chem.*, 1967, **5**.
(8) B. P. DAILEY et J. N. SHOOLERY, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 3977.
(9) G. MARTIN et G. MAVEL, *C.R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 110.
(10) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 761.
(11) P. N. GATES, E. J. McLAUCHLAN et E. F. MOONEY, *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 1445.
(12) J. E. DRAKE et J. SIMPSON, *J. chem. Soc.*, 1968, p. 975.
(13) D. E. YOUNG, G. E. McACHRAN et S. G. SHORE, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 4390.
(14) R. W. RUDOLPH et R. W. PARRY, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 1621.
(15) J. P. LAUSSAC, G. JUGIE et J. P. LAURENT, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **269** C, 698; — G. JUGIE, J. P. LAUSSAC et J. P. LAURENT, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 2542.

N° 692. — Affinement de la structure de la kieserite $MgSO_4 \cdot H_2O$,

par Jean-Marie BRÉGEAULT*, Paulette HERPIN**, Jean-Marie MANOLI* et Guy PANNETIER*.

(*Laboratoire de cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris,
Équipe de recherche associée au CNRS, n° 24, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5^e.)

(**Laboratoire de minéralogie cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire associé au CNRS, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 21.4.70.)

La structure cristallographique de la kieserite $MgSO_4 \cdot H_2O$ a été affinée à partir des données de diffraction des rayons X obtenues avec un monocristal, par la méthode de Weissenberg ($R = 0,057$). Le groupe spatial est $C 2/c$, la maille a pour dimensions $a = 6,89_1$ Å; $b = 7,62_4$ Å; $c = 7,64_8$ Å; $\beta = 117^\circ 41'$, et contient quatre groupements formulaires. Chaque ion Mg^{++} est hexacoordiné. L'environnement ainsi réalisé constitue un octaèdre peu déformé de quatre atomes d'oxygène provenant de groupements sulfate différents et de deux atomes d'oxygène appartenant à des molécules d'eau, un oxygène de molécule d'eau étant commun à deux octaèdres. Les distances $Mg-O$ sont très voisines ($2,02$ Å à $2,18$ Å). Deux liaisons par pont hydrogène d'égales longueurs ($2,74$ Å) sont envisagées. Les relations entre cette structure et celle de $CdSO_4 \cdot H_2O$ (groupe spatial $P 2_1/c$) sont brièvement discutées.

I. — Introduction.

Dans le cadre d'une étude de la liaison par pont hydrogène dans les cristaux de sulfates ou d'hydroxysulfates hydratés, nous nous sommes intéressés dans un premier mémoire à l'étude structurale du sulfate de cadmium monohydraté (1, 2). Dans le présent travail nous examinons la structure du monohydrate du sulfate de magnésium dont le minéral correspondant est la kieserite.

II. — Rappel bibliographique.

Les paramètres cristallins de la kieserite ont été déterminés par WEINERT (3) et la structure cristalline par LEONARDT et WEISS (4) après analyse de la projection de FOURIER dans la direction $[110]$ sur (110). Dans ce travail les données sur la précision des positions atomiques manquent. Récemment COING-BOYAT et BASSI (5, 6, 7) ont proposé d'après l'étude du diagramme de poudre (31 réflexions) une représentation du modèle structural de $CoSO_4 \cdot H_2O$ très différente de celle fournie par LEONARDT et WEISS pour $MgSO_4 \cdot H_2O$, alors que ces sels sont considérés comme isotypes par plusieurs auteurs (8, 9, 10). De son côté OSWALD (10), avec un nombre de réflexions du diagramme de poudre plus important que celui de

COING-BOYAT, trouve pour $CoSO_4 \cdot H_2O$ un arrangement identique à celui de LEONARDT et WEISS, mais un facteur de fiabilité R , plus élevé que celui de COING-BOYAT. Il faut remarquer que pour les deux agencements proposés pour $CoSO_4 \cdot H_2O$, les distances interatomiques et les motifs sont très voisins, mais la disposition spatiale est différente. Sur le modèle établi pour $CoSO_4 \cdot H_2O$, LE FUR, COING-BOYAT et BASSI (6) ont affiné la structure des monohydrates $MSO_4 \cdot H_2O$ ($M \equiv Mn, Fe, Co, Ni$ et Zn) et abouti à des facteurs R pour la plupart inférieurs à 10 %. Pour $MgSO_4 \cdot H_2O$, WYCKOFF considère qu'un travail supplémentaire devrait être entrepris (11), mais que ce sel aurait probablement la structure de $CoSO_4 \cdot H_2O$ proposée par COING-BOYAT *et al.* (5).

Pour mieux exploiter les spectres obtenus par résonance magnétique nucléaire du proton et par spectrométrie infrarouge avec les monohydrates de la série magnésienne (12), nous avons tenté de parfaire l'un des modèles élaborés. Les résultats recherchés devraient aussi permettre d'entreprendre une étude par diffraction neutronique.

III. — Résultats expérimentaux.

Les monocristaux de kieserite provenant de la mine de Gebra-Lohra ont été fournis par K. HEIDE, du Minéra-

logisches Institut de Iéna (RDA). Nous tenons à l'en remercier. L'orientation du monocristal a été facilitée par l'étude morphologique qu'il avait entreprise (13).

Les paramètres de la maille élémentaire fournis par les diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession sont :

$$a = 6,89_1 \text{ \AA}; \quad b = 7,62_4 \text{ \AA}, \quad c = 7,64_5 \text{ \AA} \\ \alpha = \gamma = 90^\circ; \quad \beta = 117^\circ 41'$$

valeurs en accord raisonnable avec les mesures de LEONARDT et WEISS (4), mais assez différentes de celles de KUBISZ (14) et de LE FUR (15). Les extinctions systématiques observées satisfont aux conditions des groupes spatiaux $C 2/c$ et Cc .

Tous les clichés sont obtenus avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Nous avons utilisé la méthode classique d'enregistrement sur quatre films superposés pour les strates $0kl$, $1kl$, $2kl$, $3kl$, $4kl$ (chambre de Weissenberg). Les intensités des réflexions considérées sont intégrées par le système de Wiebenga et mesurées au densitromètre Nonius. Onze réflexions très intenses étant entachées d'erreurs de mesure, il a fallu renoncer à les prendre en considération. Les valeurs obtenues après remise à l'échelle relative sont corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation, puis mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur Control Data 3600. Nous obtenons ainsi la valeur absolue des facteurs de structure de 240 réflexions indépendantes. Avec le rayonnement choisi et les dimensions du cristal, toute correction d'absorption peut être négligée, ce qui est justifié par les valeurs suivantes :

$$\mu_{CuK\alpha} = 35 \text{ cm}^{-1}; \quad \mu \cdot R = 0,3.$$

Les deux hypothèses possibles, d'après les travaux mentionnés précédemment, ont servi de point de départ à l'affinement cristallographique. Pour cette opération nous avons utilisé le programme de BUSING, MARTIN et LEVY (16) avec les valeurs de CROMER et WABER (17) pour les facteurs de diffusion des ions et atomes Mg^{2+} , S^0 , O^0 de H_2O . Pour l'oxygène des groupements SO_4 , la moyenne des

valeurs données pour O neutre et O^- par FREEMAN (18) est retenue. Aucun facteur de pondération n'a été introduit.

Dans un premier affinement, nous avons considéré l'hypothèse de COING-BOYAT : après un cycle sur les facteurs d'échelle, le facteur $R = \frac{\sum |F_{obs}| - \sum |F_{cal}|}{\sum |F_{obs}|}$ était

de 0,58. Après cinq cycles, en faisant d'abord varier simultanément les coordonnées atomiques et les facteurs d'échelle, puis en ajoutant comme paramètres variables les facteurs de température isotrope, le coefficient de reliabilité atteint encore 0,51. Cette valeur, et l'existence de facteurs de température négatifs permettent de rejeter cette première hypothèse de travail.

Avec le même traitement les valeurs de LEONARDT et WEISS conduisent après un cycle sur les facteurs d'échelle à $R = 0,23$; en ayant introduit les facteurs d'agitation thermique isotrope comme variables avec les coordonnées et les facteurs d'échelle, R prend la valeur 0,068. Les valeurs positives des facteurs de température isotrope nous ont permis d'affiner le modèle en introduisant pour chaque atome un facteur de température anisotrope de la forme :

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

Pour les atomes en positions semi-particulières (4e), c'est-à-dire S et O de H_2O , β_{12} et β_{23} sont nuls d'après les règles de LEVY (19). De plus, la position possible (8f), pour l'atome d'hydrogène doit respecter les distances $O-H$ voisines de 0,97 Å et l'angle HOH de l'ordre de 105°, pour la molécule d'eau. Par ailleurs, cette situation du proton doit permettre d'envisager des liaisons par pont hydrogène avec les atomes d'oxygène de groupements sulfate voisins. Les coordonnées adoptées sont :

$$x_H = 0,130; \quad y_H = 0,706; \quad z_H = 0,290.$$

Les valeurs du facteur de diffusion atomique de l'hydrogène sont celles des Tables Internationales (20). Les coefficients β_{ij} ont été affinés, ainsi que les facteurs d'échelle et les coordonnées atomiques. Il faut fixer alternativement

TABLEAU I

Paramètres structuraux de $MgSO_4 \cdot H_2O$ accompagnés de l'écart-type σ évalué par le programme d'affinement.

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$	$B(\text{\AA}^2)$	$\sigma(B)$
Mg	0,0000		0,5000		0,0000		0,67	0,07
S	0,0000		0,1548	0,0002	0,2500		0,39	0,06
O ₁	0,1755	0,0009	0,0445	0,0005	0,3942	0,0006	1,06	0,10
O ₂	0,0895	0,0009	0,2667	0,0005	0,1485	0,0006	0,98	0,09
O _{H₂O}	0,0000		0,6366	0,0007	0,2500		0,81	0,14
H	0,125	0,020	0,708	0,013	0,298	0,015	1,32	1,10

TABLEAU II

Facteurs d'agitation thermique anisotrope.

	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{12} \times 10^4$	$\beta_{13} \times 10^4$	$\beta_{23} \times 10^4$
Mg	64 (14)	20 (4)	35 (6)	— 0,7 (5)	16 (6)	— 0,2 (3)
S	13 (10)	10 (3)	26 (4)	0	9 (4)	0
O ₁	77 (22)	33 (6)	68 (9)	21 (8)	38 (10)	25 (6)
O ₂	71 (21)	34 (6)	63 (9)	0 (8)	45 (9)	21 (6)
O _{H₂O}	75 (30)	34 (9)	44 (12)	0	26 (13)	0

() Valeur de l'écart-type σ évalué par le programme d'affinement.

$ F_0 $	F_c	$ F_0 $	F_c	$ F_0 $	F_c	$ F_0 $	F_c	$ F_0 $	F_c				
0, k, 0		1, 3, l		2, 2, l		3, 1, l		4, 2, l					
5.9	2.1	0	30.9	-32.6	0	26.2	-24.4	-3	7.8	5.8	5	17.2	-19.7
36.0	33.9	1	47.2	49.3	1	29.3	-29.9	-4	11.9	11.3	4	6.9	-6.9
36.6	36.9	2	5.0	4.7	3	43.7	42.0	-5	24.0	22.4	3	33.2	34.3
28.1	25.9	3	24.9	-19.8	4	23.7	21.5	-6	19.6	-20.2	2	27.1	26.7
		4	49.7	-46.2	5	40.8	-39.7	-7	26.1	-26.9	1	46.9	-46.7
0, 0, l		5	24.0	-24.5	6	13.1	11.8				0	22.7	20.3
42.5	-46.9	6	3.6	-3.1	7	19.4	23.3				-1	40.9	37.6
31.5	30.2	7	10.8	10.7							-2	37.7	34.9
16.1	-14.3										-3	48.2	-47.4
48.9	51.2										-4	27.0	23.6
											-5	47.4	48.9
											-6	43.5	42.5
											-7	24.3	-26.0
											-8	8.7	-10.9
0, 2, l		1, 5, l		2, 4, l		3, 3, l							
42.3	39.6	6	29.0	-28.2	6	42.2	41.8	-8	33.8	-33.1			
15.3	14.0	5	17.7	17.5	5	9.4	10.2	-7	23.8	23.3			
45.7	-42.5	4	10.5	-11.2	4	2.6	-2.2	-6	2.2	0.9			
10.8	10.2	3	31.6	-30.8	3	13.4	-12.1	-5	3.3	2.0			
38.3	37.2	2	22.0	-21.4	2	49.0	46.8	-4	35.0	-34.8			
6.8	5.8	1	11.5	9.9	1	44.0	41.2	-3	40.8	-42.6			
		0	26.8	-25.7	0	8.2	-7.6	-2	1.9	1.5			
		-1	12.6	12.6	-1	25.4	-24.3	-1	3.8	2.1			
		-2	40.9	-41.3	-2	70.5	76.9	0	67.0	-70.1			
		-3	37.3	37.1	-3	19.4	18.2	1	21.4	20.1			
		-4	5.8	-6.2	-4	28.0	-25.4	2	13.7	-11.9			
0, 4, l		-5	45.1	-44.7	-5	40.9	-40.1	3	3.5	-2.3			
2.3	3.1	-6	26.5	-24.4	-6	50.7	49.3	4	26.0	-25.2			
60.0	64.1	-7	6.4	6.8	-7	22.2	21.3	5	1.9	-0.4			
48.8	-50.6							6	8.3	9.1			
35.4	-34.3												
31.8	30.3												
46.9	49.3												
10.6	-9.5												
0, 6, l		1, 7, l		2, 6, l		3, 5, l							
21.4	19.7	-6	23.1	-22.5	-7	25.7	24.6	5	14.8	16.3			
6.7	-6.3	-5	10.2	9.4	-6	6.9	-6.7	4	10.3	-9.8			
35.4	-33.5	-4	5.9	-6.0	-5	23.7	-22.6	3	5.9	5.9			
56.7	57.2	-3	26.1	-24.7	-4	59.6	59.5	2	21.1	-19.7			

les composantes β_{11} et les facteurs d'échelle qui ont une forte corrélation, puisque les strates observées, d'échelles différentes, ne contiennent que des réflexions d'indice h constant. Le facteur de température de l'hydrogène est pris égal à $2,5 \text{ \AA}^2$ au départ, valeur de l'ordre de celles déterminées dans différents travaux (21, 22), il est toujours maintenu isotrope. Quatre itérations ont abaissé le facteur R à 0,057.

Cet affinement a conduit à un déplacement notable de certains atomes par rapport aux positions fixées par LEONARDT et WEISS. Une preuve indirecte de la justesse de la structure est apportée par les dimensions que nous trouvons pour l'ion sulfate qui est peu déformé par rapport au tétraèdre idéal. De plus, bien que le nombre de réflexions soit restreint, l'introduction des coordonnées atomiques pour l'hydrogène est parfaitement justifiée: après un écart initial des coordonnées de H de $4/100^\circ$ de maille dans les trois directions, H revient à la position préalablement déterminée après quatre itérations. Ainsi, au terme de l'affinement, le facteur de reliabilité R prend la

valeur 0,057. Les différents paramètres sont consignés dans les tableaux I et II avec les écarts-types correspondants. Les valeurs mesurées des modules des facteurs de structure et les valeurs calculées avec leur signe, sont rassemblées dans le tableau III.

IV. — Description de la structure et comparaison avec celle de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le tableau V donne les distances interatomiques évaluées à l'aide du programme de BUSING, MARTIN et LEVY (23). Un atome y est repéré par son symbole suivi d'un chiffre romain correspondant aux huit positions possibles dans la maille élémentaire (tableau IV). Pour les oxygènes du groupement SO_4 on distingue O_1 et O_2 .

La figure 1 représente la projection sur le plan (010). Cette projection est comparée à celle de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour

TABLEAU IV

Cartes de symétrie utilisées.

(I)	$x; y; z$	(V)	$-x; 1-y; -z$
(II)	$-0,5+x; 0,5+y; z$	(VI)	$x; 1-y; 0,5+z$
(III)	$-x; y; 0,5-z$	(VII)	$0,5-x; 0,5-y; 1-z$
(IV)	$0,5-x; 0,5+y; 0,5-z$	(VIII)	$-0,5+x; 0,5-y; -0,5+z$

TABLEAU V

Distances interatomiques en angströms et angles des liaisons.

distances (Å)		angles	
a) Coordination du Mg^{++} .			
$(\times 2) \text{Mg}_1 - \text{O}_{1,IV}$	2,024 (0,007)	$(\times 2) \text{O}_{(H_2O)I} - \text{Mg}_1 - \text{O}_{1,IV}$	88,95° (0,25°)
$(\times 2) \text{Mg}_1 - \text{O}_{2,I}$	2,045 (0,005)	$(\times 2) \text{O}_{(H_2O)I} - \text{Mg}_1 - \text{O}_{2,I}$	93,14° (0,22°)
$(\times 2) \text{Mg}_1 - \text{O}_{(H_2O)I}$	2,180 (0,004)	$(\times 2) \text{O}_{(H_2O)I} - \text{Mg}_1 - \text{O}_{2,V}$	86,86° (0,22°)
		$(\times 2) \text{O}_{(H_2O)I} - \text{Mg}_1 - \text{O}_{1,VIII}$	91,04° (0,25°)
		$(\times 2) \text{O}_{2,I} - \text{Mg}_1 - \text{O}_{1,IV}$	93,97° (0,26°)
		$(\times 2) \text{O}_{2,I} - \text{Mg}_1 - \text{O}_{1,VIII}$	86,03° (0,26°)
$\text{Mg} - \text{O}$	2,083		
b) Tétraèdre SO_4 .			
$(\times 2) \text{S}_1 - \text{O}_{1,I}$	1,463 (0,006)	$(\times 2) \text{O}_{1,I} - \text{S}_1 - \text{O}_{2,I}$	109,17° (0,32°)
$(\times 2) \text{S}_1 - \text{O}_{2,I}$	1,468 (0,006)	$(\times 2) \text{O}_{1,I} - \text{S}_1 - \text{O}_{2,III}$	109,85° (0,30°)
		$\text{O}_{1,I} - \text{S}_1 - \text{O}_{1,III}$	109,80° (0,40°)
		$\text{O}_{2,I} - \text{S}_1 - \text{O}_{2,III}$	108,99° (0,40°)
$\text{S} - \text{O}$	1,465	$\text{O} - \text{S} - \text{O}$	109,47°
c) Environnement de la molécule d'eau.			
$\text{O}_{(H_2O)I} - \text{Mg}_1$	2,180 (0,004)	$\text{O}_{2,IV} - \text{O}_{(H_2O)I} - \text{O}_{2,II}$	137,97° (0,30°)
$\text{O}_{(H_2O)I} - \text{Mg}_{VI}$	2,180 (0,004)	$\text{Mg}_1 - \text{O}_{(H_2O)I} - \text{Mg}_{VI}$	122,83° (0,30°)
$\text{O}_{(H_2O)I} - \text{O}_{2,II}$	2,744 (0,008)		
$\text{O}_{(H_2O)I} - \text{O}_{2,IV}$	2,744 (0,008)		
d) Distances et angles concernant H de H_2O .			
$(\times 2) \text{O}_{(H_2O)I} - \text{H}_I$	0,9 ₈₅ (0,10)	$\text{H}_I - \text{O}_{(H_2O)I} - \text{H}_{III}$	109,13° (14°)
$\text{H}_I - \text{H}_{III}$	1,5 ₂₄ (0,25)	$\text{O}_{(H_2O)I} - \text{H}_I - \text{O}_{2,IV}$	155,08° (10,5°)
$\text{H}_I \dots \text{O}_{2,IV}$	1,8 ₇₁ (0,13)	$\text{O}_{(H_2O)I} - \text{H}_{III} - \text{O}_{2,II}$	155,08° (10,5°)
$\text{H}_{III} \dots \text{O}_{2,II}$	1,8 ₇₁ (0,13)		

le même plan de base. Rappelons que pour ce monohydrate les paramètres de la maille élémentaire sont du même ordre de grandeur que ceux de la kieserite, mais le groupe spatial est $P 2_1/c$ (1, 2). La figure 2 représente la projection de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tout à fait comparable à la figure 1.

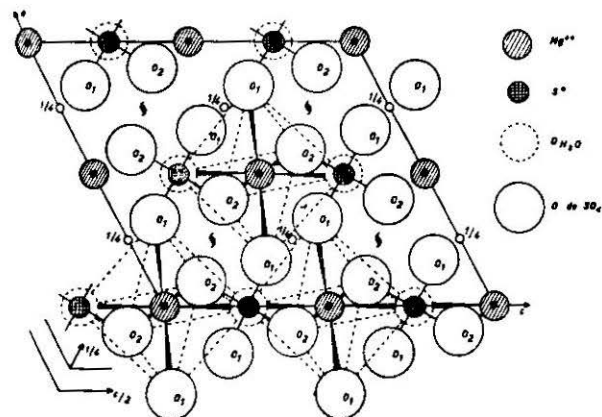


Fig. 1. — Positions atomiques projetées sur $\vec{ac}$ pour la kieserite $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

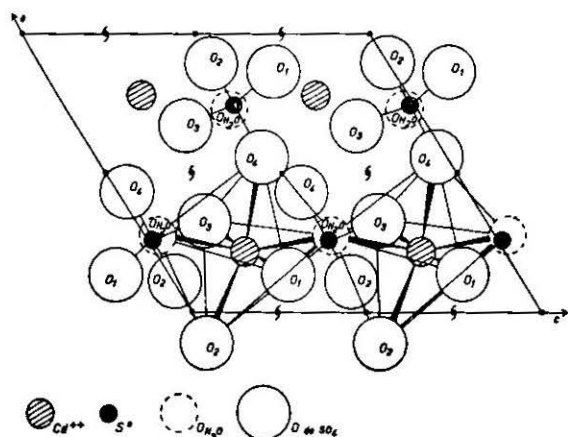


Fig. 2. — Positions atomiques projetées sur $\vec{ac}$ pour $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ces deux structures font apparaître des tétraèdres SO_4 et des ions Mg^{++} ou Cd^{++} au centre d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. D'après ces deux schémas les octaèdres de coordination mis en évidence sont liés entre eux par les atomes d'oxygène des molécules d'eau le long de la direction $[001]$. Les quatre autres sommets des octaèdres sont occupés par des atomes d'oxygène de groupements sulfate différents. Un écart significatif distingue les liaisons $\text{Mg}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ de $\text{Mg}-\text{O}_{(\text{SO}_4)}$ dans la kieserite, ce qui n'est pas le cas pour le sulfate de cadmium monohydraté. Cependant, l'octaèdre « $\text{MgO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ » est moins déformé que « $\text{CdO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ». Les « lignes » $\text{M}^{++}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}-\text{M}^{++}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}-\dots$ sont en « dents de scie » avec des valeurs d'angles $\text{M}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}-\text{M}$ très voisines : 127° pour $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $122,8^\circ$ pour $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les chaînes d'octaèdres parallèles à $[001]$, se déduisent l'une de l'autre par l'action d'un axe binaire hélicoïdal et n'ont entre elles aucun atome commun. En effet chaque oxygène d'un tétraèdre SO_4 n'appartient qu'à une seule chaîne et les ensembles ainsi formés sont reliés par pont hydrogène entre $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ et O_2 . Chaque ion SO_4 a deux atomes d'oxygène qui appartiennent à une même

chaîne d'octaèdres et les deux autres sont à deux chaînes voisines. Les tétraèdres SO_4 sont très peu déformés pour $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ contrairement encore à ceux de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Par ailleurs, l'environnement de la molécule d'eau n'est pas sans intérêt : les plus proches voisins sont deux ions Mg^{++} à $2,18 \text{ \AA}$ (ou deux ions Cd^{++} , l'un à $2,33 \text{ \AA}$, l'autre à $2,24 \text{ \AA}$) ainsi que deux atomes de type O_2 à la distance de $2,74 \text{ \AA}$ (pour $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on peut envisager deux proches voisins, l'un à $2,90 \text{ \AA}$ et l'autre à $2,73 \text{ \AA}$). Il est facile avec de telles distances, de concevoir l'existence de liaisons par pont hydrogène. L'angle $\text{O}_{2,\text{IV}}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})\text{I}}-\text{O}_{2,\text{II}}$ de 138° environ est très différent de celui correspondant pour $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (95°). Des recherches très précises sur les structures des hydrates ont montré que des angles $\text{O}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}-\text{O}'$ d'environ 130 à 140° existent mais ne sont pas fréquents. Ainsi au moyen de la diffraction neutronique, pour $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, BACON et CURRY (24) trouvent un angle de 130° et pour $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, BAUR (22) donne les valeurs $137,5$ et $146,8^\circ$. Il n'est pas possible par nos mesures de situer avec précision le plan de la molécule d'eau par rapport à celui de $\text{O}_{2,\text{IV}}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})\text{I}}-\text{O}_{2,\text{II}}$, mais d'ores et déjà on peut dire que les plans HOH et $\text{Mg}_2\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}\text{Mg}_{\text{VI}}$ sont sensiblement perpendiculaires ($92,3 \pm 9,8^\circ$).

La programme ORFFE (23) permet de calculer l'orientation des axes principaux de l'ellipsoïde d'agitation thermique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et le déplacement quadratique moyen $(\bar{u}^2)^{1/2}$ suivant chacun de ces trois axes à partir des coefficients β_{ij} . En dépit de l'imprécision des résultats ($0,02 \text{ \AA}$ sur $(\bar{u}^2)^{1/2}$ et 10° sur les angles), nous constatons une très faible anisotropie de cet atome d'oxygène, due selon toute vraisemblance à son environnement tétraédrique. D'autre part, le grand axe de l'ellipsoïde se trouve dans le plan de la liaison $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$.

V. — Conclusion.

La parenté structurale définie entre les deux modèles étudiés nous permettra de mieux expliquer les analogies présentées par les spectres de ces monohydrates tant en résonance magnétique nucléaire qu'en spectrométrie infrarouge. En outre, l'interprétation des particularités de ces spectres devra être revue en distinguant la contribution des effets liés à la surface de ceux liés à la structure. L'existence de deux distances égales $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}-\text{O}_{(\text{SO}_4)}$ ($2,74 \text{ \AA}$) et la valeur de la distance $\text{S}-\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ($3,68 \text{ \AA}$) permettent d'écarter d'une part, la formule MSO_5H_2 proposée antérieurement (25, 26, 27), et d'autre part, celle avancée par JUNGREIS et BEN-DOR (28) : $[\text{MSO}_4\text{OH}]^- \text{H}^+$ pour expliquer certaines propriétés chimiques ou certaines caractéristiques des spectres infrarouges. Nous poursuivons actuellement une étude plus complète par diffraction neutronique. Les résultats ainsi obtenus seront confrontés à ceux de la résonance magnétique nucléaire.

Cet article fait partie d'une thèse de doctorat d'État ès sciences physiques, enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro A.O.5094, et soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris le 16 décembre 1970.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. HERPIN et J. M. BREGEAULT, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 1968, **91**, 296.
- (2) J. M. BREGEAULT et P. HERPIN, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 1970, **93**, 37.

- (3) G. WEINERT, *Naturwissenschaften*, 1938, **26**, 410.
 (4) J. LEONARDT et R. WEISS, *Naturwissenschaften*, 1957, **44**, 338.
 (5) J. COING-BOYAT et G. BASSI, *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 1482.
 (6) Y. LE FUR, J. COING-BOYAT et G. BASSI, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, **262**, 632.
 (7) J. COING-BOYAT, *Thèse*, Grenoble, 1966.
 (8) F. HAMMEL, *Ann. Chim.*, 1939, **11**, 247.
 (9) C. W. F. T. PISTORIUS, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1960, **307**, 226; *Bull. Soc. chim. belges*, 1960, **69**, 570; *Z. Kristallogr.*, 1961, **115**, 303; *Acta crystallogr.*, 1961, **14**, 534.
 (10) H. R. OSWALD, *Helv. chim. Acta*, 1965, **48**, 590.
 (11) R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, 2^{ème} édition, John Wiley and Sons, London, 1966, Vol. 3, p. 554.
 (12) J. M. BREGEAULT, 1966, Note n° 66-6015, C.E.N. Saclay.
 (13) K. HEIDE et D. O. VOIGT, *Chem. Erde*, 1967, **26**, 87; — K. HEIDE, communication privée.
 (14) J. KUBISZ, A.S.T.M., 13-102.
 (15) Y. LE FUR, *D.E.S.*, Grenoble, 1964.
 (16) W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LEVY, *A Fortran Crystallographic Least Squares program*, Report ORNL — TM — 305, Oak Ridge National Laboratory, 1962.
 (17) D. T. CROMER et J. T. WABER, *Acta crystallogr.*, 1965, **18**, 104.
 (18) A. J. FREEMAN, *Acta crystallogr.*, 1959, **12**, 261.
 (19) H. A. LEVY, *Acta crystallogr.*, 1956, **9**, 679.
 (20) *International Tables for X-Ray Crystallography*, 1^{re} édition, The Kynoch Press, Birmingham, 1962, p. 202.
 (21) A. ZALKIN, H. RUBEN et D. TEMPLETON, *Acta crystallogr.*, 1964, **17**, 235.
 (22) W. H. BAUR, *Acta crystallogr.*, 1964, **17**, 863.
 (23) W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LEVY, *A Fortran Crystallographic Function and Error program*, Report ORNL — TM — 306, Oak Ridge National Laboratory, 1964.
 (24) G. E. BACON et N. A. CURRY, *Proc. Roy. Soc.*, 1962, **266**, 95.
 (25) N. LENDORMY, *Chim. anal.*, 1962, **44**, 255; — N. LENDORMY, *C.R. Acad. Sci.*, 1961, **253**, 1804.
 (26) C. DUVAL, *Chim. anal.*, 1962, **44**, 102.
 (27) C. ROCCHICCIOLI, *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **257**, 3851. — C. ROCCHICCIOLI, *Chim. anal.*, 1964, **46**, 452.
 (28) E. JUNGREIS et L. BEN-DOR, *Israel J. Chem.*, 1964, **2**, 125.
 (29) L. BEN-DOR et R. MARGALITH, *Inorg. chim. Acta*, 1967, **1**, 49.

N° 693. — Nouvelle méthode de résolution de l'équation séculaire de Wilson dans le cadre du champ de forces de valence généralisé: méthode des pas logarithmiques et « déblocage ».

Application à des halogénocomplexes de symétrie T_d .

par Edgar WENDLING et Saâd MAHMOUDI.

(Faculté des Sciences d'Alger, Département de chimie,
Laboratoire de chimie minérale physique,
2, rue Didouche Mourad, Alger (République Algérienne.)

(Manuscrit reçu le 20.5.70.)

Le nombre de fréquences normales expérimentales d'une molécule a toujours été considéré comme insuffisant pour déterminer la matrice « énergie potentielle » F complète du champ de forces de valence généralisé : n représentant le nombre de fréquences normales de même espèce de symétrie, il faut en effet déterminer $n(n+1)/2$ éléments de matrice F . La méthode des pas logarithmiques que nous proposons, permet de calculer le jeu complet des constantes de force de déformation et d'interaction du champ de force de valence généralisé sans recourir à d'autres données expérimentales que les fréquences normales. La méthode a été appliquée à 41 halogénocomplexes tétraédriques.

I. — Introduction.

Nous avons vu ailleurs (31) que toute utilisation d'un champ de forces (C.F.) de valence simple, orbitaire ou du C.F. centrales pour calculer les constantes de force relatives à des groupements de symétrie T_d , comporte une très grosse part d'aléa, sans compter qu'en fait, les constantes de force les plus intéressantes sont celles du C.F. de valence généralisé [C.F.V.G. XII, tableau II de la référence (32)]. Or nous avons montré (32) que dans le cadre du C.F.V.G., le nombre de fréquences normales expérimentales est, en général, insuffisant pour déterminer la matrice F complète : n représentant le nombre de fréquences normales de même espèce de symétrie, il faudrait en effet déterminer $n(n+1)/2$ éléments de matrice F . C'est cette difficulté fondamentale rencontrée lors de la résolution de « l'inverse du problème de valeurs propres » (32) qui a, de tout temps, incité les auteurs à éviter le C.F.V.G. XII pour se contenter, faute de mieux, des C.F. de valence simples, orbitaires ou de forces centrales.

Pourtant, LARNAUDIE (13) proposait dès 1954 sa méthode de rigidité progressive qui permet de lever l'indétermination dans le cadre du C.F.V.G. Cette méthode, très rare-

ment utilisée, a été appliquée à des halogénocomplexes par ALEXANDROVSKAIA, GODNIEV et ORLOVA (23, 9, 1). Mais elle ne semble pas très satisfaisante : c'est ainsi que pour InCl_4^- , elle conduit à une variance s optimale (31) de $78 \text{ (cm}^{-1})^2$ alors que la méthode que nous exposerons par la suite, conduit, pour le même ion, à un s_{opt} de $0,46 \cdot 10^{-8} \text{ (cm}^{-1})^2$.

En 1964, FADINI (5, 6, 7, 8) puis SAWODNY, FADINI et BALLEIN (26) ont proposé une méthode bien plus satisfaisante permettant d'isoler parmi l'infinité de solutions mathématiques, l'unique matrice F à signification physique plausible ou au moins une matrice complète et symétrique qui s'en rapproche : pour appliquer cette méthode, il suffit de connaître, en plus de la géométrie moléculaire, les fréquences expérimentales et il est inutile de faire appel à des données complémentaires (fréquences de molécules isotopiques, amplitudes moyennes de vibration, intensités de raies Raman ou constantes de Coriolis) (32).

La méthode de Fadini, comme celle de LARNAUDIE, reste sous-utilisée (11, 20, 27, 28, 15, 21), peut-être en raison de la nécessité de déterminer les n^4 coefficients de la matrice R (voir plus loin) qui constitue selon FADINI le problème le plus difficile.