

Structures Cristallines des Hydrates de la Soude. III. La Structure Cristalline de NaOH.H₂O

PAR J. A. WUNDERLICH

Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat, 12 Quai Henri IV, Paris 4, France

(Reçu le 14 février 1957)

The crystal structure of NaOH.H₂O has been determined. The space group is *Pcab* with $a = 6.21 \pm 0.03$, $b = 11.72 \pm 0.02$, $c = 6.05 \pm 0.02$ Å, measured at about -100° C. The heavy-atom positions were determined from three Harker sections and the (001) Patterson projection. Refinement is proceeding in order to locate the hydrogen atoms. This is a layer structure, held together by a system of coordination bonds and strong hydrogen bonds (2.64 and 2.66 Å) within the layers and by weak hydrogen bonds (3.11 Å) between them. Sodium coordination is tetrahedral with Na-O(I) = 2.30 Å, and Na-O(II) = 2.35, 2.39 and 2.41 Å. The atom O(II) is surrounded by three Na and three O(I) atoms forming a distorted octahedron. The O(I) is roughly at the centre of the base of an irregular trigonal pyramid made up of one Na and three O(II) atoms.

Dans la structure de NaOH.7 H₂O, Hémily (1953a) a montré que la coordination de l'atome de sodium est octaédrique. Par contre, dans la structure de NaOH.4 H₂O, (Hémily, 1953b, 1957) l'atome de sodium est entouré de cinq atomes d'oxygène, formant une bipyramide trigonale.

La détermination de la structure du monohydrate a été entreprise pour trouver le mode de coordination ainsi que pour étudier le système de liaisons-hydrogène.

Des cristaux uniques de NaOH.H₂O peuvent être préparés en laissant lentement refroidir une solution dont la concentration en NaOH peut varier de 74,3% à 50,8% et la température de cristallisation de 64,3° C. à 12,2° C. (Pickering, 1893).

Quoique le monohydrate ne fonde qu'à +65° C., toutes manipulations doivent être effectuées à basse température afin d'éviter l'absorption d'eau et de CO₂ de l'atmosphère. Ainsi tous les clichés de diffraction de rayons X ont été pris à -100° C. environ à l'aide d'un dispositif de refroidissement (Luzzati, 1953).

Il existe un plan de clivage très prononcé, perpendiculaire à l'axe b .

Le système cristallin est orthorhombique avec:

$$a = 6.21 \pm 0.03, \quad b = 11.72 \pm 0.02, \quad c = 6.05 \pm 0.02 \text{ \AA}.$$

Les réflexions qui sont systématiquement absentes sont: $0kl$ avec $l = 2n+1$; $h0l$ avec $h = 2n+1$; $hk0$ avec $k = 2n+1$.

Le groupe spacial est donc *Pcab-D_{2h}¹⁵* avec 8 positions générales. La densité a été mesurée en variant la température d'un liquide pur dont on connaît le coefficient de dilatation thermique, jusqu'à ce que le dernier cristal soit juste suspendu dans le liquide (Wunderlich, 1957) et nous estimons que l'erreur expérimentale ne dépasse pas 0,02 g.cm.⁻³. Dans l'iode de butyle normal, la densité mesurée était de 1,75 g.cm.⁻³ à -65° C., et 1,74 g.cm.⁻³ dans le dichlorodifluorméthane ('Fréon') à -104° C. La densité

calculée pour 8 unités de NaOH.H₂O par maille élémentaire est de $1,72 \pm 0,02$ g.cm.⁻³. L'espace réciproque contenu dans une sphère de rayon 1,23 Å⁻¹ a été exploré avec la radiation $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre.

Les trois sections de Harker, $P(\frac{1}{2}, V, W)$, $P(U, \frac{1}{2}, W)$ et $P(U, V, \frac{1}{2})$ ont permis de localiser sans équivoque l'atome de sodium. Les atomes d'oxygène ont été localisés à l'aide de la projection $P(U, V, 0)$ et les sections de Harker. Jusqu'à présent les coordonnées n'ont été précisées qu'en projections. Dans la projection $\rho(x, z)$ les atomes d'oxygène se superposent considérablement, ce qui gêne la détermination de leurs paramètres x et z . Par contre, dans la projection généralisée $C_1(x, z)$, où interviennent les réflexions hll , les valeurs de $\cos 2\pi y$ sont grandes dans les deux cas, mais de signes opposés, conduisant à une très bonne résolution des positions atomiques.

Les coordonnées des trois atomes lourds sont les suivantes:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Na	0,136	0,053	0,214
O(I)	0,123	0,383	0,956
O(II)	0,040	0,126	0,858

Nous indiquons ci-dessous les valeurs successives du facteur $R = \sum ||F_o| - |F_c|| \div \sum |F_o|$ pour les trois zones équatoriales après chaque cycle de 'raffinement':

0kl:	0,347	0,158	0,157	—
h0l:	0,312	0,238	0,179	0,161
hk0:	0,401	0,203	0,189	0,138

Le calcul d'une série-différence à trois dimensions est en cours, afin de localiser les atomes d'hydrogène, et de préciser davantage les paramètres des trois atomes lourds.

La structure (Fig. 1) est formée de feuillets infinis perpendiculaires à l'axe b . La distance minimum entre les feuillets est de 3,11 Å. Une telle structure explique

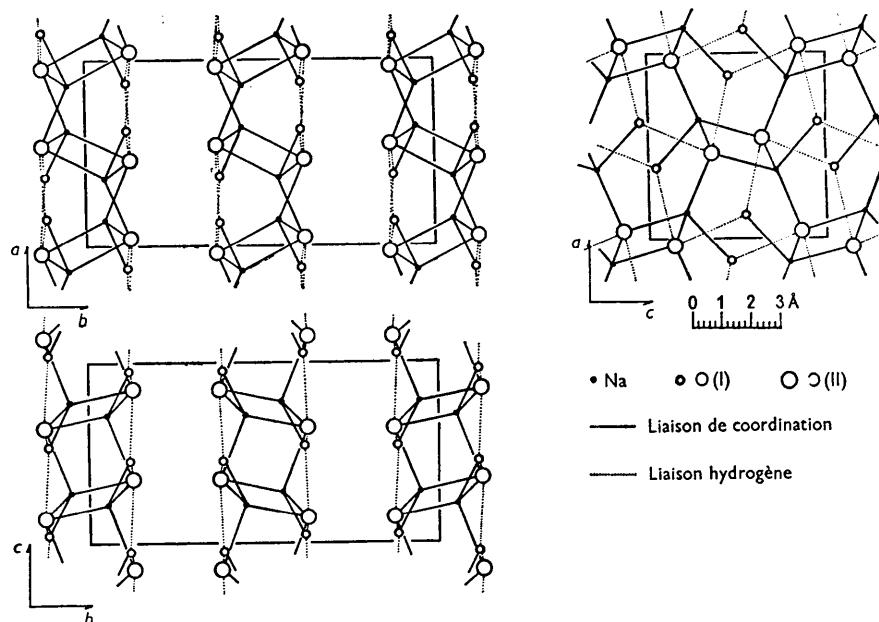


Fig. 1. La structure de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans la projection (x, z) , seul le feuillet à $y = 0$ est représenté.

bien l'excellent clivage parallèle à (010). Ces feuillets sont composés de tétraèdres légèrement déformés, avec les atomes d'oxygène aux sommets et l'atome de sodium au centre. Chaque tétraèdre partage une arête avec son voisin centrosymétrique. Ces paires de tétraèdres sont liées entre elles par les quatre sommets où se trouvent les atomes O(II) et également par des liaisons-hydrogène liant chaque atome O(I) à deux atomes O(II), et chaque atome O(II) à deux atomes O(I). Chaque feuillet est lui-même formé de couches d'atomes parallèles à (010) (les atomes d'oxygène se trouvant à environ $y = \pm 0,122$, et les atomes de sodium à $y = \pm 0,053$). Les liaisons-hydrogène se trouvent dans les plans moyens des atomes d'oxygène.

L'atome d'oxygène O(II) est au centre d'un octaèdre irrégulier, formé de trois atomes de sodium, et de trois atomes O(I), dont un dans le feuillet voisin. La distance entre O(II) et O(I), du feuillet voisin est de 3,11 Å, ce qui peut correspondre à une liaison-hydrogène faible. Les distances de O(II) aux cinq

autres sommets de l'octaèdre sont normales (2,39 Å, 2,41 Å et 2,35 Å pour les distances Na–O(II) et 2,64 Å et 2,66 Å pour les liaisons-hydrogène O(I)–O(II)). L'atome O(I) n'est entouré que par quatre atomes (un de sodium avec Na–O(I) = 2,30 Å et trois de O(II), dont un dans le feuillet voisin). Les atomes O(I) et Na et les deux atomes O(II) du même feuillet sont grossièrement dans le même plan. L'atome O(II) du feuillet voisin (avec O(I)–O(II) = 3,11 Å), complète une pyramide trigonale légèrement déformée.

Bibliographie

- HÉMILY, P. W. (1953a). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 1579.
- HÉMILY, P. W. (1953b). Thèses, Université de Paris.
- HÉMILY, P. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 37.
- LUZZATI, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 152.
- PICKERING, S. (1893). *J. Chem. Soc.* **63**, 890.
- WUNDERLICH, J. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 433.