

## Structure cristalline de la haidingérite

PAR M. CASSIEN, P. HERPIN ET F. PERMINGEAT,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris et B. R. G. M., Paris.

**Résumé.** — La haidingérite  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est orthorhombique ( $a = 6,935 \pm 0,003$  Å,  $b = 16,150 \pm 0,002$  Å,  $c = 7,940 \pm 0,003$  Å,  $Z = 8$ ). Le groupe spatial  $\text{Pcn}$  a été confirmé par l'analyse structurale, laquelle a été conduite de façon classique sur des cristaux artificiels. L'identité des composés de synthèse et des minéraux naturels est établie par l'examen préalable des propriétés cristallographiques, optiques et chimiques.

La structure en feuillets perpendiculaires à  $[010]$  explique le clivage facile  $(010)$ . Chaque feuillet est constitué de chaînes de tétraèdres  $\text{AsO}_4$  liés entre eux dans la direction  $[001]$  par des liaisons hydrogènes  $\text{O} - \text{H} - \text{O}$  de 2,54 Å. Les atomes de calcium hexacoordonnés relient les chaînes entre elles à l'intérieur du feuillet. Les molécules d'eau assurent la liaison entre les feuillets, la distance  $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_1$  est de 2,6 Å. On peut comparer cette structure à celles déjà connues de quelques phosphates hydratés.

Nous avons été conduits à déterminer la structure de la haidingérite  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à la suite des travaux de l'un de nous (F. Permingeat) et de R. Pierrot (1964) sur la minéralogie des arsénates calciques. Ce minéral est très rare, et n'ayant pu nous procurer des cristaux naturels suffisamment purs, nous avons utilisé pour l'étude radiocristallographique des cristaux artificiels obtenus par H. Guérin (1) lors de ses recherches sur les arsénates alcalino-terreux en 1941, et surtout des monocristaux plus développés synthétisés par R. Pierrot (1964) (1) en suivant la méthode de A. de Schulten (1903). L'étroite similitude des diverses propriétés des produits artificiels et naturels établit avec certitude leur identité.

### I. — DESCRIPTION DU MINÉRAL.

#### Cristallographie géométrique.

Les seules mesures goniométriques de cristaux naturels ont été faites par Haidinger (1825) sur la haidingerite de Jachymov analysée par E. Turner (1825). Les rapports paramétriques qu'il a déterminés sont en assez bon accord avec ceux donnés par les mesures goniométriques de A. de

Schulten (1903) et radiocristallographiques de Fischer (1960) sur des cristaux artificiels, comme le montre le tableau suivant :

| <i>a</i>      | <i>b</i>       | <i>c</i>       |
|---------------|----------------|----------------|
| 0,41955       | 1 0,49895      | Haidinger      |
| 0,42725       | 1 0,49279      | de Schulten    |
| 0,430         | 1 0,491        | Fischer        |
| 0,429 ± 0,001 | 1 0,492 ± 0,01 | présente étude |

Les cristaux artificiels étudiés ici, semblables à ceux obtenus par A. de Schulten (1903), sont tabulaires sur  $(010)$  qui est un clivage net. Les cristaux naturels de Haidinger étaient plus riches en faces, mais des cristaux de faciès variés ont été aussi obtenus par synthèses (Goguel, 1894 ; Guérin, 1941), même des cristaux prismatiques suivant l'axe  $a$  ont été décrits par A. de Schulten (1903).

La composition chimique de la haidingérite naturelle (Turner, 1825) comme celle des produits synthétiques (Guérin, 1941) correspond à la formule  $\text{CaH}(\text{AsO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### Propriétés optiques.

Les constantes de la haidingérite, mesurées par E. S. Larsen (1921) sur des cristaux de Jachymov, ont été retrouvées par des mesures en lu-

(1) Nous remercions bien vivement M. le Professeur H. Guérin et M. R. Pierrot qui nous ont aimablement communiqué des échantillons de leurs synthèses.

mière du sodium sur la haidingérite de Bade (1) et sur les cristaux synthétiques de H. Guérin (1941).

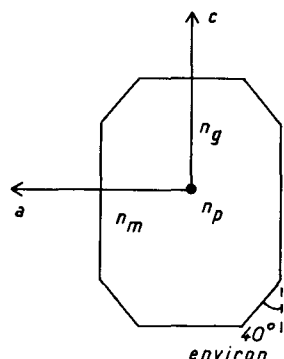


FIG. 1. — Cristal de haidingérite avec orientation optique.

|                  | LARSEN                  | BADE (1)    | SYNTHÉTIQUE             |
|------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|
| $n_p$ .....      | 1,590                   | 1,590       | 1,585                   |
| $n_m$ .....      | 1,602                   | 1,600       | 1,596                   |
| $n_g$ .....      | 1,638                   | 1,634       | 1,634                   |
| $\Delta n$ ..... | $\pm 0,003$             | $\pm 0,003$ | $\pm 0,001$             |
| $2V$ (mes.).     | $+58^\circ \pm 3^\circ$ | —           | $+62^\circ \pm 2^\circ$ |
| $2V$ (calc.).    | $+60^\circ$             | $+58^\circ$ | $+61^\circ$             |

L'orientation optique est indiquée sur la figure 1 :  $n_p$  suivant  $b$ ,  $n_m$  sur  $a$ ,  $n_g$  sur  $c$ . Ces cristaux sont biaxes positifs.

La haidingérite naturelle est incolore à blanc terne, elle a un aspect écailleux et l'on discerne à la loupe des empilements irréguliers de la-

TABEAU I. — Diagramme de Poudre.

Seeman Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence. Radiation  $\text{CuK}\alpha$ .

| $d_{hkl}$ mesuré | $hkl$           | $d_{hkl}$ calculé       | I    |
|------------------|-----------------|-------------------------|------|
| 8,059            | 020             | 8,055                   | FF   |
| 5,254            | 120             | 5,257                   | FF   |
| 5,217            | 101             | 5,216                   | FFFF |
| 4,436            | 121             | 4,430                   | fff  |
| 4,037            | 040             | 4,037                   | f    |
| 3,968            | 002             | 3,970                   | f    |
| 3,843            | 012             | 3,845                   | FF   |
| 3,361            | 112             | 3,365                   | fff  |
| 3,185            | 032-141-220     | 3,185-3,187-3,185       | FF   |
| 3,151            | 122             | 3,152                   | FF   |
| 3,113            | 211             | 3,117                   | F    |
| 2,955            | 221             | 2,955                   | FFF  |
| 2,891            | 132             | 2,894                   | mf   |
| 2,820            | 042             | 2,822                   | mf   |
| 2,615            | 202-240-142     | 2,610-2,629-2,614       | mF   |
| 2,571            | 212             | 2,575                   | fff  |
| 2,499            | 160-241-052     | 2,503-2,494-2,497       | f    |
| 2,475            | 222-103         | 2,482-2,468             | f    |
| 2,440            | 113             | 2,439                   | ff   |
| 2,386            | 161             | 2,386                   | ff   |
| 2,359            | 232-152-123     | 2,347-2,349-2,357       | ff   |
| 2,236            | 133-062         | 2,242-2,222             | fff  |
| 2,102            | 171             | 2,104                   | ff   |
| 2,083            | 213             | 2,082                   | fff  |
| 2,052            | 331-223-252-261 | 2,052-2,035-2,028-2,052 | f    |
| 1,959            | 014-233         | 1,963-1,955             | mf   |
| 1,939            | 322             | 1,938                   | mf   |
| 1,927            | 180-024         | 1,927-1,927             | mF   |
| 1,894            | 181-260         | 1,897-1,891             | ff   |
| 1,864            | 034             | 1,863                   | ff   |
| 1,757            | 360             | 1,759                   | fff  |
| 1,735            | 400             | 1,734                   | fff  |

(1) Échantillon n° 15561 de l'American Museum of Natural History, étiqueté « Haidingérite, Baden, Germany », aimablement communiqué par le Dr B. Mason à qui nous adressons nos bien vifs remerciements.

nelles, les cassures font apparaître un bon clivage à éclat vitreux, un peu nacré. Les cristaux artificiels sont incolores et transparents.

Un diagramme de poudre de haidingérite artificielle peut être indexé facilement à partir des paramètres qui sont donnés ci-dessous (tableau I). Il n'en est pas de même pour un diagramme de haidingérite naturelle : on ne peut indexer toutes les raies d'un tel cliché (méthode Seeman-Bohlin par transmission) qu'en les attribuant soit à la haidingérite naturelle soit à la weilite  $\text{CaHAsO}_4$  (P. Herpin et R. Pierrot, 1963). Il semble donc que la haidingérite s'altère en weilite, Pierrot (1964) était arrivé à la même conclusion dans l'étude des déshydratations des ortho-arséniates bicalciques.

## II. — ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

La symétrie est orthorhombique.

Les paramètres cristallins ont été mesurés sur des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg effectués avec le rayonnement  $\text{CuK}\alpha$ .

Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 6,935 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 16,150 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 7,940 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Volume de la maille  $889 \text{ \AA}^3$ . Densité mesurée :  $2,95 \text{ g/cm}^3$ . Densité calculée :  $D_x = 2,959 \text{ g/cm}^3$  avec  $Z = 8$ .

### Groupe spatial.

Les réflexions  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$  n'existent que pour  $h = 2n$ ,  $k = 2n$ ,  $l = 2n$ .

Les autres extinctions systématiques que nous avons observées sont les suivantes :

les réflexions  $0kl$  existent si  $l = 2n$

$$\begin{array}{lll} \text{—} & h0l & \text{—} & h+l=2n \\ \text{—} & hko & \text{—} & k=2n \end{array}$$

La présence de toutes les réflexions  $hkl$  nous permet de conclure à un réseau de type P et au groupe de symétrie  $Pcnb$ .

E. Fischer en 1960 trouvait 2 groupes possibles  $Pcm$  et  $Pc2b$ , il n'avait observé aucune extinction systématique pour les réflexions  $h0l$  et  $h00$ . Les projections de Patterson et les projections généralisées sur les strates  $1kl$  et  $2kl$  ont bien confirmé le groupe  $Pcnb$ .

## III. — ANALYSE STRUCTURALE.

Nous avons étudié la structure en projection sur les plans (100) et (001).

Les intensités estimées d'abord à l'aide d'une échelle étalonnée nous ont permis de déterminer sur les projections de Patterson, puis de Fourier-Bragg, les positions des atomes lourds As et Ca. Plus récemment les intensités de toutes les réflexions  $0kl$ ,  $h0l$ ,  $hko$ ,  $1kl$ ,  $2kl$  ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre selon la technique des films multiples. Les taches de diffraction étaient toutes intégrées sur une surface bien définie et leurs intensités corrigées par les facteurs de Lorentz et polarisation.

On a déduit les coordonnées des atomes d'oxygène des projections de densité électronique et des séries différence effectuées au photosommateurs de Eller.

### Affinement de la structure.

Nous l'avons effectuée en 2 temps : d'abord on fait varier les coordonnées de chaque atome d'une valeur  $\pm \Delta x$ ,  $\pm \Delta y$ ,  $\pm \Delta z$  et l'on choisit

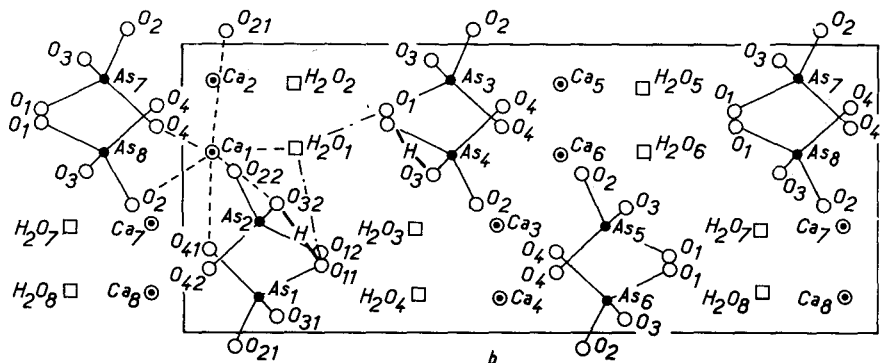


FIG. 2. — Projection de la structure sur le plan (001).

après chaque cycle comme nouvelles coordonnées atomiques celles qui diminuent le facteur de reliabilité :

$$R = < \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

(programme Borensztajn-Rimsky sur IBM 704 de l'Institut Blaise Pascal).

Nous avons obtenu :

$R = 0,214$  pour l'ensemble des réflexions  $o\ k\ l$

$R = 0,226$  pour l'ensemble des réflexions  $h\ k\ o$

Puis on affine successivement les coordonnées atomiques et les facteurs de température iso-

TABLEAU II.

Coordonnées atomiques.

|                         | $x/a$  | $y/a$  | $z/a$  |
|-------------------------|--------|--------|--------|
| As <sup>+++</sup> ..... | 0,1280 | 0,1087 | 0,0597 |
| Ca <sup>++</sup> .....  | 0,6245 | 0,0469 | 0,1824 |
| O <sub>1</sub> .....    | 0,2340 | 0,2004 | 0,1443 |
| O <sub>2</sub> .....    | 0,0428 | 0,0739 | 0,1942 |
| O <sub>3</sub> .....    | 0,0550 | 0,1344 | 0,1312 |
| O <sub>4</sub> .....    | 0,2897 | 0,0362 | 0,0615 |
| H <sub>2</sub> O.....   | 0,6283 | 0,1639 | 0,0053 |

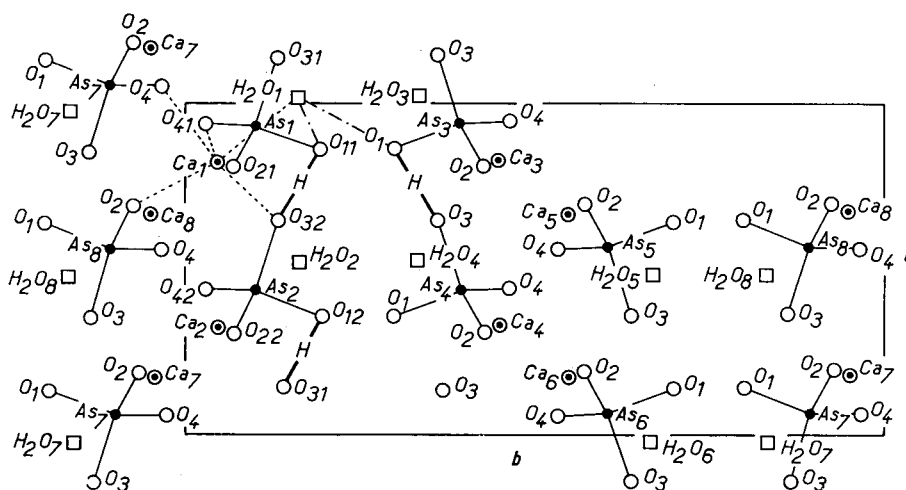


FIG. 3. — Projection de la structure sur le plan (100).

tropes de chaque atome par la méthode des moindres carrés (programme Busing Levy IBM 704), le facteur  $R$  est réduit à 0,142 si l'on considère tous les facteurs de structure observés et à 0,178 si l'on prend pour les facteurs de structure non observés une valeur  $F_{obs.} = 10$ , environ moitié du plus petit facteur mesuré.

#### IV. — DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

Dans les cristaux de haidingérite tous les atomes sont en position générale (multiplicité 8). Dans le tableau II figurent les coordonnées des atomes, As, Ca, O. On n'a pas tenu compte dans le calcul des facteurs de structure des positions des atomes d'hydrogène. Le coefficient d'agitation thermique moyen pour ce cristal est  $B = 1,54 \text{ \AA}^2$ .

Le cristal est formé de feuillets perpendiculaires à  $[010]$  et chaque feuillet est constitué de chaînes parallèles à  $[001]$  et liées entre elles par les cations  $\text{Ca}^{++}$ , fig. 2 et 3.

TABLEAU III.

Distances interatomiques.

|                                                          |                                           |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| As-O <sub>1</sub> = 1,76 Å                               | octaèdre autour de Ca                     |
| As-O <sub>2</sub> = 1,70 Å                               | O <sub>51</sub> -O <sub>47</sub> = 3,27 Å |
| As-O <sub>3</sub> = 1,65 Å                               | O <sub>51</sub> -O <sub>21</sub> = 3,14 Å |
| As-O <sub>4</sub> = 1,62 Å                               | O <sub>51</sub> -O <sub>32</sub> = 3,85 Å |
| Ca <sub>1</sub> -O <sub>32</sub> = 2,37 Å                | O <sub>21</sub> -O <sub>47</sub> = 3,18 Å |
| Ca <sub>1</sub> -O <sub>41</sub> = 2,51 Å                | O <sub>21</sub> -O <sub>28</sub> = 4,29 Å |
| Ca <sub>1</sub> -O <sub>21</sub> = 2,35 Å                | O <sub>21</sub> -O <sub>32</sub> = 3,95 Å |
| Ca <sub>1</sub> -O <sub>47</sub> = 2,42 Å                | O <sub>41</sub> -O <sub>28</sub> = 2,85 Å |
| Ca <sub>1</sub> -O <sub>28</sub> = 2,44 Å                | O <sub>41</sub> -O <sub>32</sub> = 3,09 Å |
| Ca <sub>1</sub> -O <sub>51</sub> = 2,40 Å                | O <sub>41</sub> -O <sub>51</sub> = 3,16 Å |
| H <sub>2</sub> O <sub>41</sub> -O <sub>13</sub> = 2,66 Å | O <sub>41</sub> -O <sub>47</sub> = 3,31 Å |
| H <sub>2</sub> O <sub>51</sub> -O <sub>11</sub> = 3,03 Å | O <sub>22</sub> -O <sub>32</sub> = 3,35 Å |
| O <sub>11</sub> -O <sub>32</sub> = 2,54 Å                | O <sub>47</sub> -O <sub>28</sub> = 3,46 Å |

Les atomes de calcium sont entourés de 6 oxygènes qui forment un octaèdre un peu déformé dont les distances sont données dans le tableau III. La distance Ca-O est comprise entre 2,35 et 2,50 Å.

Les atomes d'arsenic sont entourés tétraédriquement de 4 oxygènes. L'arête du tétraèdre a une longueur moyenne de 2,74 Å et la distance As-O est de 1,68 Å.

Chaque atome de calcium est entouré d'oxygènes appartenant à des tétraèdres différents : O<sub>4</sub> (7) et O<sub>2</sub> (8) font partie d'une même chaîne parallèle à [001] ; O<sub>2</sub> (1), O<sub>3</sub> (2) et O<sub>4</sub> (1) appar-

un oxygène O<sub>1</sub> d'un ion AsO<sub>4</sub> lié déjà à ce même calcium donc appartenant au même feuillet (distance 3 Å) puis à un oxygène O<sub>1</sub> du feuillet voisin à une distance plus courte de 2,6 Å.

Les feuillets sont perpendiculaires à la direction [010] et les liaisons faibles entre ces feuillets assurées par les molécules d'eau expliquent le clivage très facile (010).

Cette structure peut se rapprocher de celles des phosphates hydratés déjà étudiés. Nous avons indiqué dans le tableau ci-dessous les formules de ces divers sels.

brushite monoclinique  
HCaPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O  
C. A. Beevers (1958)  
Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O triclinique  
G. Mac Leron et C. A. Beevers (1956)  
  
monetite triclinique  
G. Mac Leron et C. A. Beevers (1955)  
HCaPO<sub>4</sub>

pharmacolite monoclinique  
HCaAsO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O  
  
haidingérite orthorhombique  
HCaAsO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O  
weilite triclinique  
HCaAsO<sub>4</sub>

tiennent à la chaîne voisine constituant le feuillet mais O<sub>2</sub> (1) et O<sub>4</sub> (1) sont liés à 2 arsenics distants de *a*, c'est ce qui forme la liaison entre 2 chaînes dans la direction [100].

Les chaînes parallèles à [001] sont constituées des tétraèdres AsO<sub>4</sub> liés entre eux par une liaison O-H-O entre O<sub>1</sub> (1) et O<sub>3</sub> (2) dont la longueur est 2,54 Å, cette distance est très comparable à celles trouvées dans d'autres sels acides : sesqui-carbonate de sodium, arséniate acide de potassium.

Les molécules d'eau assurent la liaison entre les feuillets. Chaque molécule d'eau, H<sub>2</sub>O (1) par exemple est liée au calcium (distance 2,4 Å), à

Si l'on compare dans ces divers composés la distance entre les feuillets on remarque qu'elle est comprise entre 7,6 et 8,5 Å (8 Å pour la haidingérite). Pour les dihydrates brushite, pharmacolite, le feuillet élémentaire est constitué de 2 chaînes doubles de tétraèdres liés par les ions Ca<sup>++</sup> alors que dans le phosphate de calcium monohydraté et la haidingérite les feuillets sont formés de 2 de ces feuillets élémentaires. Dans le phosphate triclinique ces feuillets élémentaires se correspondent par rotation autour du centre de symétrie et dans la haidingérite par un plan de symétrie avec glissement parallèle à [001].

## BIBLIOGRAPHIE

- BEEVERS, C. A. et RAISTRICK (1954). — *Nature*, G. B., 173, 542.  
BEEVERS, C. A. (1958). — *Acta Cryst.*, 2, 272-277.  
BERTHIER (1827). — *Ann. Chim. Phys.*, 35, 351.  
BERTHIER (1827). — *Ann. Phys. Chem., Leipzig*, II, 478.  
FISHER, E. (1960). — *Chem. d. Erde, Dtsch.*, 3, 162-168.  
GOGUEL (1894). — Thèse, Fac. Sci., Bordeaux.  
GUÉRIN, H. (1937). — Thèse, Fac. Sci., Paris.  
GUÉRIN, H. (1941). — *Ann. Chim., Fr.*, 16, 101-53.  
HAIDINGER (1825). — *Edinburgh J. Sci.*, 3, 302.  
HAIDINGER (1827). — *Edinburgh J. Sci.*, 7, 353.  
HERPIN, P. et PIERROT, R. (1963). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 368-72.  
HEY, M. H. (1955). — *Chemical index of minerals*, British Museum Editeur.  
LARSEN, E. S. et BERMAN, H. (1921). — *The microscopic determination of the monopaque minerals*, 2<sup>e</sup> édition, 110.  
MAC LEMAN, G. et BEEVERS, C. A. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 579.  
MAC LEMAN, G. et BEEVERS, C. A. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 187-190.  
PIERROT, R. (1964). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 87, 169-211.  
SCHULTEN, A. de (1903). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 26, 18-24.  
TURNER, E. (1825). — *Edinburgh J. Sci.*, 3, 306-10.  
TURNER, E. (1827). — *Edinburgh J. Sci.*, 6, 317-8.