

The mean carbon-carbon bond length of 1.515 Å compares well with that of 1.518 Å in  $\alpha$ -D-glucose-urea adduct (Snyder & Rosenstein, 1971), and that of 1.524 Å (with spread of 0.021 Å), quoted by Strahs (1970) in his review of carbohydrate crystal structures. The carbon-oxygen bond lengths show significant variations; thus C(1)-O(5) and C(5)-O(5) differ by 0.024 Å,  $8\sigma$ . This C(1)-O(5)-C(5) situation is paralleled in many pyranose-ring carbohydrates, with O(5)-C(5) always longer by 0.02-0.03 Å; in the  $\alpha$ -D-glucose-urea adduct (Snyder & Rosenstein, 1971) the difference is 0.029 (4) Å. The  $\alpha$ -D-glucose ring in raffinose pentahydrate (Berman, 1970) has a difference of 0.014 (8) Å, and  $\alpha$ -rhamnose monohydrate has one of 0.022 (3) Å (Killean, Lawrence & Sharma, 1971).

Excluding C(1)-O(5), C(5)-O(5) and C(1)-O(1) (which is slightly short), the other carbon-oxygen bonds have an average length of 1.429 Å, with a standard deviation of 0.007 Å. Strahs quotes an average of 1.425 Å, with a spread of 0.016 Å.

The dimensions reported here strengthen the conclusion of Strahs that there is no ideal or uniform average bond dimension for carbohydrates, probably because of the

distorting effects of the extensive hydrogen bonding in the crystal lattice.

We are grateful to the Science Research Council for funds to purchase the diffractometer.

#### References

- ALLEN, F. H., ROGERS, D. & TROUGHTON, P. G. H. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1325-1337.  
 BERMAN, H. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 290-299.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104-109.  
 KILLEAN, R. C. G., FERRIER, W. G. & YOUNG, D. W. (1962). *Acta Cryst.* 15, 911-912.  
 KILLEAN, R. C. G., LAWRENCE, J. L. & SHARMA, V. S. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1707-1710.  
 NEIDLE, S. & ROGERS, D. (1970). *Nature, Lond.* 225, 376.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175-3187.  
 SNYDER, R. L. & ROSENSTEIN, R. D. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1969-1975.  
 STRAHS, G. (1970). *Advanc. Carbohydrate Chem.* 25, 53-107.

*Acta Cryst.* (1973). B29, 367

**Structure cristalline de Ga $\delta$ .** Par L. BOSIO, H. CURIEN,\* M. DUPONT et A. RIMSKY,\* *Groupe de Recherche 'Physique des Liquides et Electrochimie' du C.N.R.S., associé à l'Université Paris VI, 9 Quai St Bernard, Paris 5ème, France*

(Reçu le 24 juillet 1972, accepté le 18 octobre 1972)

Supercooled liquid gallium can crystallize in the metastable  $\delta$ -form at atmospheric pressure. A crystallographic study on monocrystals and powders has shown that  $\delta$ -Ga has the space group  $R\bar{3}m$  with  $a = 7.729$  Å and  $\alpha = 72^\circ 02'$ . The rhombohedral unit cell contains 22 atoms distributed on five independent special sites.

Des mesures thermiques différentielles effectuées à la pression atmosphérique ou à haute pression et des mesures de supraconductibilité ont montré que, dans certaines conditions, des échantillons de gallium de faible masse pouvaient cristalliser dans une forme distincte de celles déjà connues: Ga $\alpha$  (Bradley, 1935), Ga $\beta$  (Bosio, Defrain, Curien & Rimsky, 1969), Ga $\gamma$  (Bosio, Curien, Dupont & Rimsky, 1972). Cette variété, Ga $\delta$ , métastable à la pression atmosphérique, fond à 253,7 K. L'étude cristallographique de cette phase solide a été effectuée en réalisant des clichés de diffraction des rayons X sur des monocristaux de masse voisine du milligramme et sur des poudres constituées de particules de 1 à 10  $\mu$ m de diamètre.

L'orientation quelconque du monocristal formé dans la chambre de diffraction nécessite l'emploi d'une méthode déjà utilisée pour l'étude des autres phases métastables du

gallium: sur les deux moitiés d'un même film cylindrique, on réalise successivement avec le même monocristal un diagramme de cristal tournant et un diagramme de Weissenberg à partir desquels on peut construire une projection cotée du réseau réciproque. Les diagrammes relatifs à deux échantillons monocristallins ont été ainsi obtenus: les quelques deux cents taches de diffraction qu'ils contenaient ont été indexées et les paramètres de la maille déterminés avec une précision de 2%. Afin de vérifier ces résultats et affiner les paramètres, plusieurs diagrammes de poudre ont été réalisés dans une chambre de Debye-Scherrer (Bosio, Defrain & Dupont, 1971) et sur un diffractomètre  $\theta$ - $\theta$  à largeur de fente variable.

L'ensemble de ces mesures montre que la variété Ga $\delta$  est rhomboédrique; à  $191 \pm 2$  K, les paramètres affinés par une méthode de moindres carrés sont:

$a = 7,729 \pm 0,004$  Å et  $\alpha = 72^\circ 02' \pm 03'$  dans la description rhomboédrique et  $A = 9,087 \pm 0,006$  Å,  $C = 17,02 \pm 0,01$  Å dans la description hexagonale.

\* Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université Paris VI.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteur d'agitation thermique de Ga $\delta$

	x	y	z	$\beta$
Ga(1)	0	0	0	$1,0 \pm 0,6$
Ga(2)	$\frac{1}{2}$	0	0	$1,9 \pm 0,6$
Ga(3)	$0,1735 \pm 0,0008$	$0,347 \pm 0,002$	$0,7304 \pm 0,0009$	$1,1 \pm 0,3$
Ga(4)	$0,101 \pm 0,001$	$0,202 \pm 0,002$	$0,1771 \pm 0,0008$	$1,7 \pm 0,3$
Ga(5)	$0,101 \pm 0,001$	$0,201 \pm 0,002$	$0,5770 \pm 0,0008$	$1,2 \pm 0,3$

La masse volumique, déterminée à partir de l'enthalpie de fusion et de la pente à l'origine de la courbe de fusion, étant égale à  $6,22 \text{ g.cm}^{-3}$ , la maille élémentaire rhomboédrique contient 22 atomes. Aucune extinction systématique n'a été observée et les groupes de symétrie possibles sont  $R\bar{3}$ ,  $R\bar{3}$ ,  $R32$ ,  $R3m$  et  $R\bar{3}m$ .

La difficulté d'obtention des monocristaux de  $\text{Ga}\delta$  nous a amenés à mesurer les intensités des taches de diffraction sur les diagrammes déjà utilisés pour la détermination du réseau; ces mesures ont été faites à la fois sur le cliché de cristal tournant et sur le cliché de Weissenberg. On a pu constater un très bon accord entre les intensités des raies de diffraction relevées sur les diffractogrammes et les intensités mesurées sur les diagrammes de monocristaux.

Les cartes vectorielles de la fonction de Patterson tracées à différentes sections ont pu être assez facilement interprétées dans l'hypothèse du groupe spatial  $R\bar{3}m$  en admettant l'existence de cinq atomes indépendants placés dans les positions spéciales suivantes:

- 1 atome Ga(1) en position 1(a)
- 1 atome Ga(2) en position 3(e)
- 3 atomes Ga(3), Ga(4) et Ga(5) en position 6(h).

Cette hypothèse a été confirmée par les cartes de densité électronique et des fonctions de Patterson des facteurs de structure calculés, tracées à différentes sections.

L'affinement des coordonnées atomiques par une méthode de moindres carrés, en admettant une agitation thermique isotrope, conduit à un indice de fiabilité  $R$  égal à 0,09. Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques et

leur écart-type ainsi que le facteur d'agitation thermique des cinq atomes indépendants dans la représentation hexagonale.

Comme dans la phase cristalline  $\text{Ga}\gamma$ , les atomes ont des nombres de coordination différents ainsi que le montre le Tableau 2.

Tableau 2. Nombre et distances inférieures à 3,25 Å des plus proches voisins dans  $\text{Ga}\delta$

Ga(1): 6 voisins à 2,74 Å	Ga(4): 1 voisin à 2,57 Å 2 voisins à 2,77
Ga(2): 4 voisins à 2,76 Å 2 voisins à 2,85 4 voisins à 2,89	1 voisin à 2,85 2 voisins à 2,86 2 voisins à 2,95
Ga(3): 1 voisin à 2,74 Å 1 voisin à 2,85 2 voisins à 2,86 2 voisins à 2,89 2 voisins à 2,95	Ga(5): 1 voisin à 2,57 Å 2 voisins à 2,75 2 voisins à 2,76 1 voisin à 2,85 2 voisins à 3,07

#### Références

- BRADLEY, A. J. (1935). *Z. Kristallogr.* **91**, 302–316.  
 BOSIO, L., DEFRAIN, A., CURIEN, H. & RIMSKY, A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 995–995.  
 BOSIO, L., DEFRAIN, A. & DUPONT, M. (1971). *J. Chim. Phys.* **68**, 542–544.  
 BOSIO, L., CURIEN, H., DUPONT, M. & RIMSKY, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1974–1975.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 368

**The crystal structure of 7-syn-6-endo-dehydroxybicyclo[2.2.1]-heptane-2-endo-carboxylic acid  $\alpha$ -lactone,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Erratum.** By JUDITH L. FLIPPEN, *Laboratory for Structure of Matter, Naval Research Laboratory, Washington, D. C., U.S.A.*

(Received 26 September 1972; accepted 29 September 1972)

In *Acta Cryst.* (1972). **B28**, 2046 the compound should be named 7-syn-acetoxy-6-endo-hydroxybicyclo[2.2.1]heptane-2-endo-carboxylic acid lactone.

In a paper with the above title (Flippen, 1972), the compound has been incorrectly named. The name should read 7-syn-acetoxy-6-endo-hydroxybicyclo[2.2.1]-heptane-2-endo-carboxylic acid lactone in both the title and the abstract.

#### Reference

- FLIPPEN, J. L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2046–2048.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 368

**Sodium silicate hydrates. IV. Location of hydrogen atoms in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  by neutron diffraction: an addendum.** By P. P. WILLIAMS, *Chemistry Division, D.S.I.R., Petone, New Zealand* and L. S. DENT GLASSER, *Department of Chemistry, University of Aberdeen, Scotland*

(Received 19 October 1972; accepted 19 October 1972)

The angles Si–O(3)–H(3) and Si–O(4)–H(4) in the  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  ion are 118.6 (8) and 122.0 (9)° respectively.

It has been pointed out by Professor D. W. J. Cruickshank (private communication) that in our earlier paper (Williams & Dent Glasser, 1971) we did not include the values for the Si–O–H angle in the  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  ion. These should be:

Si–O(3)–H(3)	118.6 (8)°
Si–O(4)–H(4)	122.0 (9)

The mean value of the Si–O–H bond angle in this compound is thus about 120°.

#### Reference

- WILLIAMS, P. P. & DENT GLASSER, L. S. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2269–2275.