

- CASPI, E. & WICHA, J. (1966). *Chem. Commun.* **7**, 209–210.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A22**, 368–376.
 JOHNSON, C. K. (1970). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
 OSAWA, Y. (1972). *Endocrinology*. Proc. Fourth Int. Congr. of Endocrinology, Washington, edited by R. O. SCOW, pp. 814–819. Amsterdam: Excerpta Medica.
 OSAWA, Y., SHIBATA, K., ROHRER, D., WEEKS, C. & DUAX, W. L. (1975). *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4400–4402.
 ROHRER, D. C., WEEKS, C. M., OSAWA, Y. & DUAX, W. L. (1976). *J. Med. Chem.* **19**, 410–414.
 SKINNER, S. J. M. & AKHTAR, M. (1969). *Biochem. J.* **114**, 75–81.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.
 WICHA, J. & CASPI, E. (1968). *J. Chem. Soc. (C)*, pp. 1740–1746.
 WICHA, J. & CASPI, E. (1969). *J. Chem. Soc. (C)*, pp. 947–951.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2413

Configuration de l'Ion Ruthénate: Structure Cristalline du Dihydroxotrioxoruthénate(VI) de Baryum, Ba[RuO₃(OH)₂]

PAR G. NOWOGROCKI

U.E.R. Sciences exactes et naturelles, Université de Picardie, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cédex, France

ET F. ABRAHAM, J. TRÉHOUX ET D. THOMAS

Laboratoire de Cristallographie, U.E.R. de Chimie, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 25 février 1976, accepté le 16 mars 1976)

The structure of so-called barium ruthenate monohydrate has been determined from three-dimensional diffractometer data by Fourier and full-matrix least-squares methods. Crystal data show evidence of a hexagonal subcell: $a = 5.787$, $c = 8.491$ Å, $Z = 2$, space group $P6_3/mmc$. In this subcell, refinement to $R_1 = 0.033$ indicates partial occupancy of the O atom sites which can be explained by steric considerations. Refinement of the actual structure was carried out in a rhombohedral cell (hexagonal parameters $a' = a/\sqrt{3} = 10.023$, $c' = 3c = 25.471$ Å, $Z = 18$, space group $R\bar{3}c$) to $R_1 = 0.023$. The dihydroxotrioxoruthenate(VI) ions have a trigonal-bipyramid configuration with three short Ru–O bonds (1.755 Å) and two longer Ru–OH bonds (2.02 Å). They form six layers of $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ ions, stacked perpendicularly to the c' axis and separated by Ba^{2+} ions. Stacking defects in the succession of the layers lead to a statistical hexagonal symmetry.

Introduction

Lors d'une étude antérieure, les caractéristiques cristallographiques du ruthénate de baryum monohydraté BaRuO₄·H₂O ont été précisées (Nowogrocki, Thomas & Tridot, 1967): la maille de symétrie hexagonale ($a = 5,79$, $c = 8,46$ Å) contient deux unités formulaires. L'exploitation de mesures d'intensité sur film permet de déterminer sans difficulté la position des atomes métalliques mais celle des atomes d'oxygène ne put être menée à bien. Un examen plus attentif des enregistrements photographiques révèle la présence d'un petit nombre de réflexions, de faible intensité, incompatibles avec la maille annoncée. Dans les diagrammes de cristal tournant autour de c , elles sont disposées sur des strates intermédiaires, nécessitant la multiplication du paramètre suivant c par trois. L'exploration de ces strates par la méthode de Weissenberg conduit à définir une maille H' qui se déduit de la précédente (H) à l'aide des relations: $\mathbf{a}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}$ et $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}$. Les para-

Tableau 1. *Données cristallographiques de BaRuO₄·H₂O*

	H	H'
Système cristallin	Hexagonal	Rhomboédrique
Paramètres	$a = 5,787$ Å $c = 8,491$	$a' = 10,023$ Å $c' = 25,471$ (axes hexagonaux)
Groupe spatial	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}c$
D_m	4,25 g cm ⁻³	
D_c	4,32	
Z	2	18

mètres ont été précisés lors des mesures d'intensité sur monocristal et sont rassemblés dans le Tableau 1.

L'étude structurale a donc été reprise sur ces nouvelles bases.

Partie expérimentale

Le monocristal choisi, préparé selon la technique décrite précédemment (Nowogrocki *et al.*, 1967), se

présente sous la forme d'une aiguille prismatique de section hexagonale régulière de 0,017 mm de côté et de 0,29 mm de longueur, dont l'axe est parallèle à c' . Les intensités ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 en utilisant la radiation Mo $K\alpha$ (monochromateur au graphite). Deux unités asymétriques, soit un sixième de l'espace réciproque, ont été explorées pour $\theta < 40^\circ$. Seules les réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ étant l'écart-type sur l'intensité] sont considérées comme significatives. Après application des corrections de Lorentz-polarisation, il a été jugé utile, étant donnée la forme du cristal, de tenir compte des effets de l'absorption ($\mu = 111 \text{ cm}^{-1}$). Ceci a été réalisé à l'aide d'une version Algol (Abraham & Nowogrocki, 1975) du programme écrit par Alcock (1969) suivant la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965). Le facteur de transmission, calculé sur les intensités, varie de 0,76 à 0,69 quand l' (indice relatif à H') augmente de 0 à 45. L'examen des résultats ne révèle pas d'écart systématique entre les intensités de $h'k'l'$ et $k'h'l'$: la moyenne a donc été effectuée sur les réflexions équivalentes. Ce traitement fournit les intensités de 290 réflexions indépendantes. Parmi celles-ci, 254 sont relativement intenses et peuvent être indicées dans la maille H . Les 36 autres, faibles, sont dues uniquement à la maille H' . L'étude a donc été menée en deux étapes: sur la 'sous-maille' H pour obtenir une structure moyenne, puis sur l'ensemble des réflexions qui fournit la structure réelle.

Détermination de la structure moyenne

L'examen des réflexions équivalentes de la sous-maille H indique le groupe de Laue $6/mmm$. L'absence des réflexions hhl telles que $l = 2n + 1$ laisse le choix entre les groupes spatiaux $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ et $P6_3/mmc$. L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle montre la présence de maximums aux coordonnées (0,33; 0,67; 0,25), (0,67; 0,33; 0,25), (0; 0; 0,5), (0,33; 0,67; 0,5), (0,67; 0,33; 0,5). L'absence, dans la section $Z = 0$, de maximum ailleurs qu'à l'origine exclut l'existence de deux atomes métalliques à la même cote. Ces résultats sont compatibles avec les deux hypothèses: (I): Ba en (0; 0; 0) et (0; 0; $\frac{1}{2}$), Ru en ($\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}$; 0,25) et ($\frac{2}{3}$; $\frac{1}{3}$; 0,75), (II): Ru en (0; 0; 0) et (0; 0; $\frac{1}{2}$), Ba en ($\frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}$; 0,25) et ($\frac{2}{3}$; $\frac{1}{3}$; 0,75).

Elles ont été éprouvées dans les trois groupes spatiaux permis à l'aide d'une version Algol (Tréhoux & Nowogrocki, 1972) du programme d'affinement par moindres carrés *SFLS-5* de Prewitt (1966). Les facteurs de diffusion atomique pour Ba²⁺ et Ru⁴⁺ sont ceux de Cromer & Waber (1965) corrigés de la dispersion anormale d'après les données de Cromer (1965). L'affinement, effectué dans le groupe le moins symétrique ($P6_3mc$), fournit les résultats suivants (Tableau 2), où $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$.

Ils indiquent que l'hypothèse II doit être écartée. De plus, la valeur de $z(\text{Ru})$ incite à ne retenir que les

groupes $P\bar{6}2c$ et $P6_3/mmc$. Les positions des atomes métalliques ainsi déterminées ont été utilisées pour le calcul d'une fonction différence: les résultats sont identiques dans les deux groupes. Les coordonnées des maximums de densité électronique, relevées dans une demi-maille, sont répertoriées dans le Tableau 3.

Tableau 2. Résultats de l'affinement de la position des atomes métalliques

	Hypothèse I	Hypothèse II
R_1	0,113	0,173
z	0,250 (3)	0,242 (2)
$B(\text{Ba})$	1,35	2,20
$B(\text{Ru})$	1,29	0,68

Tableau 3. Coordonnées des positions atomiques de l'oxygène déduites de la fonction différence

Sections $z = 0,075$ et $z = 0,425$		Section $z = 0,25$			
x	y	x	y	x	y
0,14	0,57	0,30	0,00	0,30	0,30
0,43	0,57	0,70	0,00	0,70	0,70
0,43	0,86	0,00	0,30	0,17	0,34
		0,00	0,70	0,17	0,83
				0,66	0,83

Ces résultats appellent plusieurs remarques. (1) 30 maximums apparaissent alors que H ne contient que 10 atomes d'oxygène: il convient donc d'envisager une occupation partielle des sites cristallographiques correspondants. (2) Certains d'entre eux sont très proches (1 Å dans la section $z = 0,25$ et 1,6 Å dans la section $z = 0,075$) et il est impossible qu'ils soient occupés simultanément. (3) Certaines positions sont du type $(x, 2x, z)$; l'affinement a donc été poursuivi dans le groupe $P6_3/mmc$. Ce choix sera confirmé par le succès de la détermination.

Compte tenu de ces remarques, l'affinement a été repris en fixant à $\frac{1}{3}$ le taux d'occupation des sites $6(h)$, $12(j)$ et $12(k)$. Les facteurs de diffusion atomique de l'oxygène sont ceux donnés par Tokonami (1965).

En affectant des coefficients d'agitation thermique isotropes à l'ensemble des atomes, R_1 décroît de 0,113 à 0,083; l'introduction d'une anisotropie de l'agitation thermique des atomes métalliques provoque une diminution importante de R_1 qui se stabilise à 0,033. Les différents paramètres sont rassemblés dans le Tableau 4.

Un essai d'affinement du taux d'occupation des sites des atomes d'oxygène n'apporte aucune amélioration: le taux de $\frac{1}{3}$ est donc vraisemblable et confirmé par les considérations stériques qui suivent.

Description de la structure moyenne

La Fig. 1 représente schématiquement les diverses positions possibles des atomes d'oxygène de cote z comprise entre 0 et 0,5. Si la position O(1) a ($z = \frac{1}{4}$) est occupée, O(2) b et O(2) c , aux cotes $z = 0,09$ et $z = 0,41$,

sont interdites car les distances $O(1)a-O(2)b$ et $O(1)a-O(2)c$ (1,99 Å) sont trop courtes pour un contact oxygène-oxygène. Ce sont donc les deux positions $O(2)a$ qui doivent être retenues. Pour les mêmes raisons, l'utilisation du site $O(2)a$ exclut celle de $O(1)b$ et $O(1)c$. $O(3)a$ et $O(3)f$ ne peuvent être occupés car $O(2)a-O(3)a=O(2)a-O(3)f=1,87$ Å; de même $O(3)b$ et $O(3)e$ doivent être éliminés [$O(1)a-O(3)b=O(1)a-O(3)e=0,95$ Å]. Seuls restent disponibles les sites $O(3)c$ et $O(3)d$: $O(1)a-O(3)c=2,68$, $O(2)a-O(3)c=2,63$ Å. Dans la structure moyenne, nous observons donc la superposition des trois environnements suivants pour

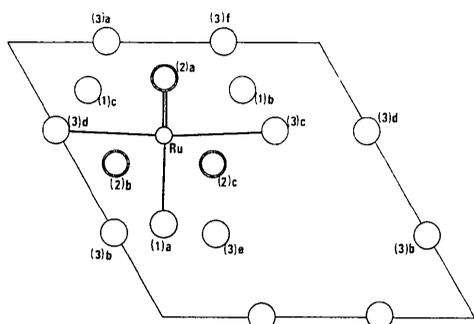


Fig. 1. Section $z=0,25$. Les doubles cercles représentent la projection des atomes d'oxygène $O(2)$ situés aux cotes $z=0,09$ et $z=0,41$.

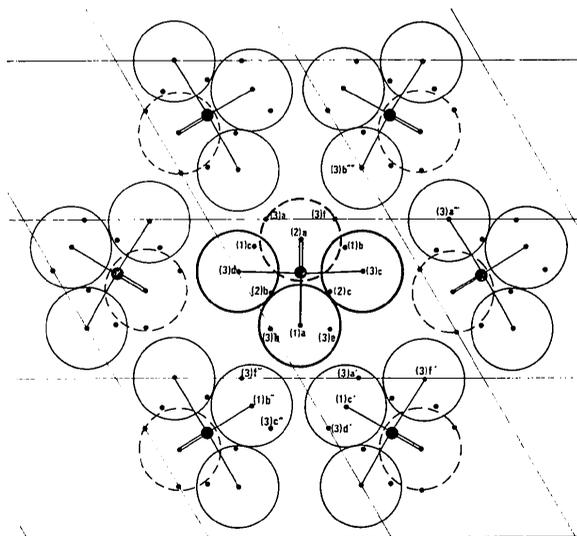


Fig. 2. Environnement d'un ion ruthénate de la structure moyenne.

l'atome de ruthénium situé à la cote $z=\frac{1}{4}$: $O(1)a-2O(2)a-O(3)c-O(3)d$, $O(1)b-2O(2)b-O(3)a-O(3)e$, $O(1)c-2O(2)c-O(3)b-O(3)f$.

Pour chacune des positions des atomes d'oxygène, l'hypothèse d'une occupation partielle des sites égale à $\frac{1}{3}$ se trouve donc justifiée.

L'environnement de tous les atomes de ruthénium est parfaitement défini: le polyèdre de coordination comprend un atome $O(1)$ situé à une distance de 1,66, deux atomes $O(2)$ à 1,72 et deux atomes $O(3)$ à 2,04 Å. Seule subsiste, au niveau de la structure moyenne, l'indétermination sur l'orientation mutuelle de ces polyèdres. Les longueurs de liaison seront légèrement révisées et l'environnement des atomes de baryum décrit à l'issue de l'étude de la structure réelle.

Détermination de la structure réelle

Le nombre limité des réflexions spécifiques de la maille H' et leur faible intensité ne permettent pas l'utilisation des méthodes de résolution conventionnelles, d'autant que H' contient 18 groupements formulaires. Cependant, certaines considérations stériques, qui prolongent celles du paragraphe précédent, conduisent à proposer un modèle de la structure.

La Fig. 2 représente l'environnement d'un ion ruthénate de la structure moyenne. Les voisins de $O(1)a$ dans les mailles adjacentes ne peuvent être $O(3)a'$ et $O(3)f''$ car la distance de 2,43 Å est trop faible pour des atomes d'oxygène non liés et trop élevée pour la formation d'un pont peroxyde. Seules peuvent être occupées les positions $O(1)c'$ et $O(1)b''$, excluant $O(3)c''$ et $O(3)d'$.

Un raisonnement identique conduit à retenir comme voisins de $O(3)c$ les positions $O(3)a''$ et $O(3)b''''$. En conséquence, l'arrangement des ions dans un plan est déterminé de façon univoque: il est représenté sur la Fig. 3. Il impose le choix d'une nouvelle maille hexagonale H' dont le paramètre a' est la diagonale de la maille H . Les diverses orientations possibles de l'ion permettent de définir six couches schématisées sur la Fig. 4: A, B, C (type I) et A', B', C' (type II). La structure réelle sera définie par la séquence d'empilement le long de Oz de ces couches, au nombre de six puisque le paramètre c' est le triple de c , et séparées par les ions Ba^{2+} . De nouvelles incompatibilités stériques apparaissent: la présence des atomes $O(2)$, situés de part et d'autre des plans moyens des couches, interdit la juxtaposition de A et A' , B et B' , C et C' , qui créerait des distances $O(2)-O(2)$ de l'ordre de 2Å.

Tableau 4. Coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique avec leurs déviations standard

Les facteurs de température anisotropes sont sous la forme: $\exp(-10^{-4}\sum\beta_{ij}h_ih_j)$, avec $\beta_{11}=\beta_{22}=2\beta_{12}$ et $\beta_{13}=\beta_{23}=0$.

	Site	x	y	z	B (Å ²)	β_{11}	β_{33}
Ba	2(a)	0	0	0		164 (2)	32 (1)
Ru	2(c)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$		158 (3)	29 (1)
O(1)	6(h)	0,168 (3)	0,336	$\frac{1}{4}$	1,7 (3)		
O(2)	12(k)	0,438 (2)	0,876	0,090 (2)	2,0 (3)		
O(3)	12(j)	0,315 (3)	0,009 (3)	$\frac{1}{4}$	1,5 (2)		

L'examen des réflexions $h'k'l'$ révèle les conditions d'existence suivantes: $h'0l'$: $l'=2n$, $h'k'l'$: $h'-k'=3n$ si $l'=3n$, $h'-k' \neq 3n$ si $l' \neq 3n$. Ces dernières ne sont spécifiques d'aucun groupe spatial hexagonal. La première, par contre, indique la présence d'un plan de symétrie avec glissement c . Le choix est donc limité aux groupes $P\bar{6}c2$, $P6_3cm$ et $P6_3/mcm$. Il est confirmé par le fait que, dans les autres groupes, ne peuvent être générées que des structures à deux couches (du type $AB'AB' \dots$) ou ne satisfaisant pas à la règle de juxtaposition exposée précédemment. Les tentatives d'affinement de la position des atomes métalliques dans les trois groupes retenus ont échoué: le processus ne converge pas et les coordonnées réduites des atomes subissent des corrections aberrantes. Ce comportement est caractéristique des essais d'affinement de positions atomiques considérées comme indépendantes alors qu'elles sont reliées par des opérations de symétrie. Cet écueil peut être levé par l'utilisation d'un groupe spatial rhomboédrique qui dispose de positions équivalentes de multiplicité 18. Il faut alors considérer que la symétrie hexagonale observée est due à la superposition des symétries rhomboédriques 'obverse' et 'reverse', autrement dit que le cristal est, pour une moitié de son volume, du type 'obverse' et, pour l'autre moitié, du type 'reverse'. Ceci explique l'existence et l'égalité des intensités des réflexions $h'k'l'$ et $k'h'l'$. En effet, les réflexions de la maille H sont telles que $h'-k'=3n$ et $l'=3n$ et sont dues à la totalité du cristal; soit $2I_H$ leur intensité. Considérons une réflexion $h'k'l'$ due au cristal 'obverse' telle que $-h'+k'=3n+1$ et $l'=3n+2$ d'intensité I_H ; la réflexion $k'h'l'$ ($-k'+h'+l'=3n+1$) est alors absente. Dans le cristal 'reverse', au contraire, $I(h'k'l')=0$ et $I(k'h'l')=I_H$, car la condition d'existence s'écrit alors $h-k+l=3n$. Le traitement des intensités observées doit tenir compte du fait que les réflexions spécifiques de la maille H' ne sont dues qu'à la moitié du volume du cristal: la comparaison de I_H et $I_{H'}$ nécessite la multiplication par deux de ces dernières.

L'affinement a donc été repris dans le groupe $R\bar{3}c$ sur la totalité des réflexions. Les positions initiales, déduites des résultats obtenus sur la maille H , sont les suivantes: Ba(1): 6(b); Ba(2): 12(c) ($z \approx 0,167$); Ru: 18(e) ($x \approx 0,333$); O(1): 18(e) ($x \approx 0,167$); O(2): 36(f) ($x \approx 0,44$; $y \approx 0,00$; $z \approx 0,197$); O(3): 36(f) ($x \approx 0,46$; $y \approx 0,23$; $z \approx 0,25$).

L'utilisation de coefficients d'agitation thermique anisotropes pour les atomes métalliques et isotropes

pour les atomes d'oxygène conduit à des valeurs de R_1 et R_2 ($R_2 = |\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2|^{1/2}$) respectivement égales à 0,024 et 0,027. La réflexion 0,0,12 mesurée une seule fois et vraisemblablement affectée par l'extinction secondaire, a été éliminée. L'introduction de coefficients d'agitation thermique anisotropes pour les atomes d'oxygène améliore peu les résultats ($R_1 = 0,023$ et $R_2 = 0,026$). Pour les 36 réflexions telles que $l' \neq 3n$, l'indice R_1 vaut 0,030. Ces valeurs sont une confirmation *a posteriori* du choix d'un groupe spatial rhomboédrique. L'affinement de deux facteurs d'échelle S_H et $S_{H'}$ donne des valeurs différant de moins de 1% et ne modifie pas les paramètres. Ceci nous conduit à supposer qu'il ne s'agit pas d'un maillage accidentel mais que les volumes 'obverse' et 'reverse' sont statistiquement égaux, d'autant que l'égalité des intensités

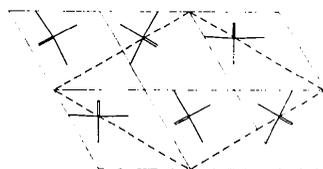


Fig. 3. Représentation schématique de l'arrangement des ions ruthénate dans un plan.

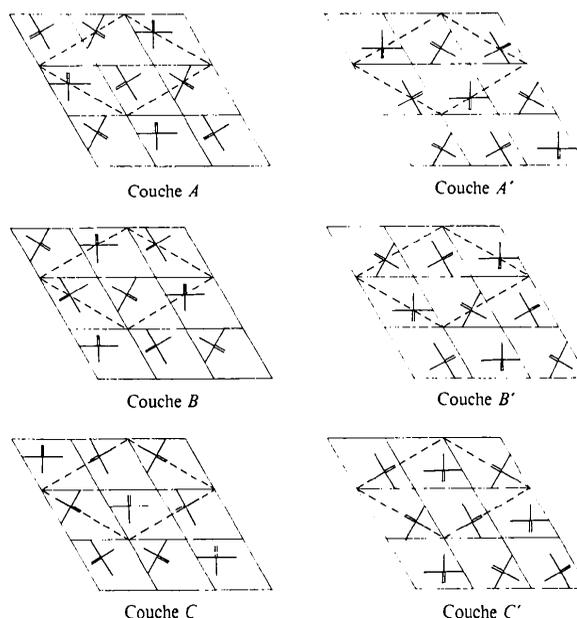


Fig. 4. Les différentes couches possibles d'ions ruthénate.

Tableau 5. Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique avec leurs déviations standard

Les facteurs de température sont sous la forme $\exp(-10^{-5} \sum \beta_{ij} h_i h_j)$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba(1)	0	0	0	690 (22)	$=\beta_{11}$	36 (12)	$=\beta_{11}/2$	0	0
Ba(2)	0	0	0,1637 (1)	519 (11)	$=\beta_{11}$	17 (7)	$=\beta_{11}/2$	0	0
Ru	0,3461 (2)	0	$\frac{1}{3}$	279 (12)	374 (15)	34 (1)	$=\beta_{22}/2$	14 (5)	$=2\beta_{13}$
O(1)	0,1706 (9)	0	$\frac{1}{3}$	432 (99)	860 (170)	53 (15)	$=\beta_{22}/2$	0 (24)	$=2\beta_{13}$
O(2)	0,4377 (8)	0,0041 (9)	0,1910 (3)	698 (120)	538 (108)	74 (12)	293 (99)	65 (35)	-39 (36)
O(3)	0,4594 (7)	0,2346 (7)	0,2502 (3)	506 (93)	300 (92)	44 (10)	151 (86)	-7 (30)	-30 (31)

$h'k'l'$ et $k'h'l'$ a été vérifiée sur un grand nombre de cristaux. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5. Etant donné la présence d'atomes lourds, il n'a pas été jugé réaliste de tenter la détermination de la position des atomes d'hydrogène.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31737: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

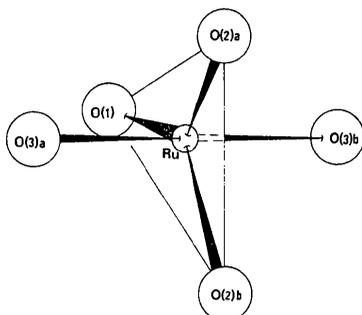


Fig. 5. Ion $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$.

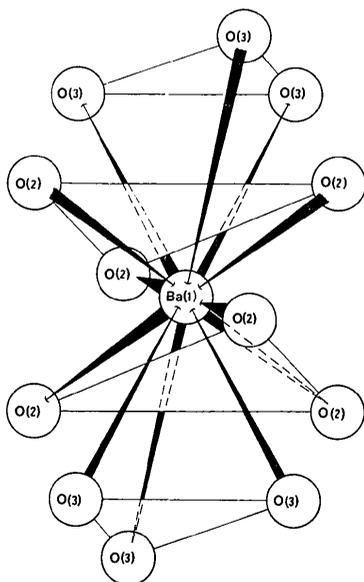


Fig. 6. Environnement d'un atome Ba(1).

Description de la structure et discussion

L'examen des distances et des angles de l'environnement du ruthénium (Tableau 6) met en évidence deux types d'atomes d'oxygène: trois d'entre eux sont situés en moyenne à 1,755 Å de l'atome métallique, les deux autres à 2,04 Å. Cet arrangement constitue une bipyramide triangulaire presque régulière (Fig. 5) dont l'axe est très légèrement incliné sur le plan moyen d'une couche. Ceci exclut la possibilité d'existence, dans ce composé, de l'anion hydraté $\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et montre que l'ion ruthénate est sous la forme $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ [ion dihydroxotrioxoruthénate(VI)]. Ce type de coordination se rencontre rarement dans les anions oxygénés; il existe dans $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Evans, 1960) où le vanadium se trouve au centre d'une bipyramide triangulaire déformée, mais les polyèdres sont reliés entre eux par des arêtes et forment des chaînes infinies.

Les distances Ru-O les plus longues correspondent vraisemblablement à des liaisons simples: les atomes d'oxygène O(3) sont donc, en réalité, des groupements hydroxyles situés en position axiale.

Les longueurs de liaison Ru-O sont comparables à celles observées dans KRuO_4 (1,79 Å) (Silverman & Levy, 1954) et dans RuO_4 à l'état vapeur (1,705 Å) (Schäfer & Seip, 1967).

Dans $\text{K}_2\text{OsO}_2(\text{OH})_4$ (Atovmyan, Andrianov & Porai-Koshits, 1962), primitivement formulé $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, où l'osmium se trouve également à l'état d'oxydation VI, les distances intraioniques Os-O (1,77 Å) et Os-OH (2,03 Å) sont très voisines de celles déterminées dans le présent travail. Par contre, les distances interioniques OH-OH (2,79 Å) permettent à ces auteurs de postuler la présence de liaison hydrogène. Dans le cas du ruthénate de baryum, les plus courtes distances OH-OH entre deux ions d'une même couche (3,12 Å) ou O-OH entre deux ions de couches adjacentes (3,02 Å) sont trop importantes pour envisager avec certitude une telle éventualité.

La sphère de coordination des atomes Ba(1) (Fig. 6) est constituée de six O(3) à une distance de 2,78 Å, disposés aux sommets d'un antiprisme à base triangulaire allongé selon l'axe ternaire. Les plus proches voisins suivants sont des atomes O(2), situés à 3,06 Å et également disposés aux sommets d'un antiprisme écrasé suivant l'axe ternaire. L'ensemble constitue un icosaèdre déformé semblable à celui existant dans $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mani & Ramaseshan, 1960).

Les atomes Ba(2) sont entourés de trois O(1) à

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans $\text{BaRuO}_3(\text{OH})_2$

Ion $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ (Fig. 5)

Ru-O(1) = 1,759
 Ru-O(2)a = Ru-O(2)b = 1,751
 Ru-O(3)a = Ru-O(3)b = 2,036
 O(1)-O(3)a = O(1)-O(3)b = 2,665
 O(1)-O(2)a = O(1)-O(2)b = 3,053
 O(2)a-O(2)b = 3,007
 O(2)a-O(3)a = O(2)b-O(3)b = 2,674

O(2)a-O(3)b = O(2)b-O(3)a = 2,724
 O(3)a-O(3)b = 4,072
 O(1)-Ru-O(2) = 120,82
 O(2)-Ru-O(2) = 118,36
 O(1)-Ru-O(3) = 88,88
 O(2)-Ru-O(3) = 89,51 et 91,68
 O(3)-Ru-O(3) = 177,76

Tableau 6 (suite)

Environnement d'un ion [RuO ₃ (OH) ₂] ²⁻	
O(1)-O(1) 2,961	O(2)-O(3) 3,021
O(2)-O(2) 3,23	O(3)-O(3) 3,117
Environnement d'un ion Ba(1) (Fig. 6)	
Ba(1)-O(3) 2,779	Ba(1)-O(2) 3,063
Environnement d'un ion Ba(2) (Fig. 7)	
Ba(2)-O(1) 2,785	Ba(2)-O(2) 2,979
Ba(2)-O(3) 2,728	

2,78 Å et de trois O(3) à 2,73 Å (Fig. 7) situés aux sommets d'un prisme à base triangulaire déformé dont les bases ont subi une rotation l'une par rapport à l'autre de 28,5° autour de l'axe ternaire. Cet environnement est complété par trois O(2) situés à 2,98 Å et proches du plan médian du prisme. Il s'agit donc d'un 'tricapped trigonal prism' déformé.

La structure complète se présente sous la forme d'un empilement de couches d'ions [RuO₃(OH)₂]²⁻, séparées par des ions Ba²⁺ (Fig. 8), chacun de ces ions ayant une coordinence égale à six. Deux types de séquences d'empilement de ces couches

...BC'AB'CA'... et AC'BA'CB'... sont compatibles avec les orientations 'obverse' et 'reverse' du groupe $R\bar{3}c$. La conduite et les résultats de l'affinement impliquent que ces séquences coexistent dans le cristal et sont statistiquement en nombre égal. Ceci doit entraîner la présence de défauts d'empilement ne perturbant que peu l'environnement des ions. Par exemple, la couche B' de la première séquence peut être remplacée par une couche C' suivie de BA'C... caractéristique de la deuxième séquence:
...B'CA'BC'AC'BA'CB'....

Aucune distance interatomique courte (à l'intérieur d'une couche ou entre couches adjacentes) n'est sensiblement modifiée; cependant les ions de la couche A dont le plan moyen fait office de miroir doivent subir une légère rotation destinée à rendre l'axe des bipyramides perpendiculaire à c'. Des tentatives de mise en évidence de ces défauts par microscopie et microdiffraction électronique n'ont pas abouti en raison du diamètre trop important des cristaux isolés.

Conclusion

Les connaissances sur la géométrie de l'environnement oxygéné du ruthénium(VI) étaient limitées par l'absence d'étude structurale sur un composé cristallisé. Dans cet état d'oxydation, l'existence d'un ion RuO₄²⁻, de symétrie tétraédrique, était couramment admise. Le présent travail a permis de montrer que, dans BaRuO₄.H₂O, le ruthénium(VI) intervient sous la forme d'un ion dihydroxotrioxoruthénate(VI) [RuO₃(OH)₂]²⁻. Il serait intéressant de vérifier si cette configuration existe dans d'autres composés. Des études préliminaires effectuées sur le 'ruthénate de strontium monohydraté'

révèlent certaines analogies qui devront être précisées ultérieurement.

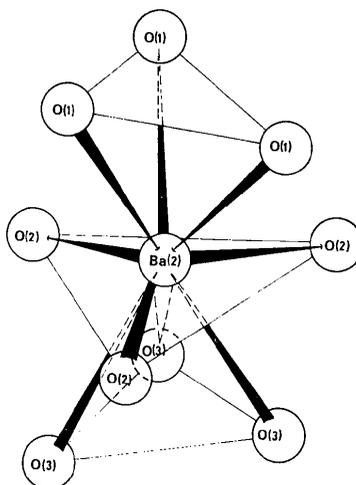


Fig. 7. Environnement d'un atome Ba(2).

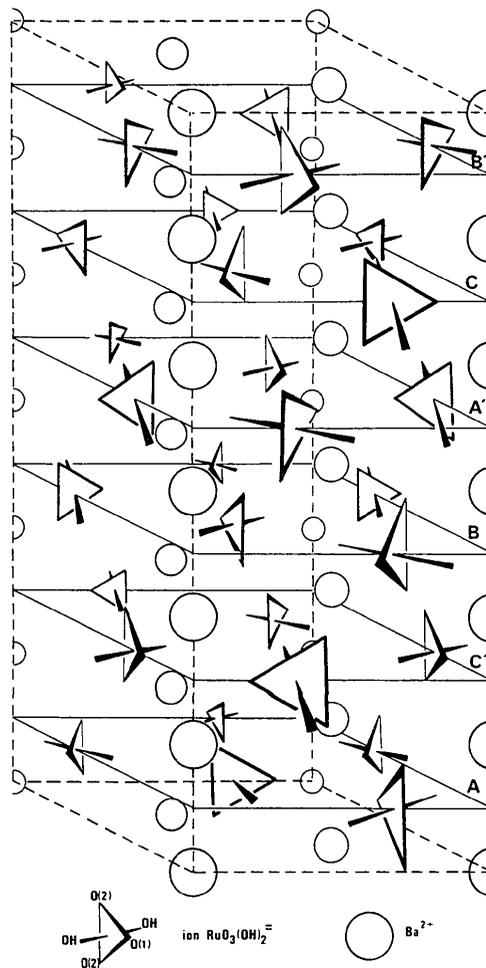


Fig. 8. Représentation schématique de la structure complète du dihydroxotrioxoruthénate(VI) de baryum.

Références

- ABRAHAM, F. & NOWOGROCKI, G. (1975). Programme non publié.
- ALCOCK, N. W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 518–520.
- ATOVMYAN, L. O., ANDRIANOV, V. G. & PORAI-KOSHITS, M. A. (1962). *Zh. Strukt. Khim.* **3**, 685–690.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- EVANS, H. T. JR (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 257–277.
- MANI, N. V. & RAMASESHAN, S. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 200–214.
- MEULENAER, S. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- NOWOGROCKI, G. THOMAS, D. & TRIDOT, G. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **265**, 1459–1460.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- SCHÄFER, L. & SEIP, H. M. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **21**, 737–744.
- SILVERMAN, M. D. & LEVY, H. A. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3317–3318.
- TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
- TRÉHOUX, J. & NOWOGROCKI, G. (1972). Programme non publié.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2419

The Crystal Structure of Synthetic Copper Sodium Silicate: $\text{Cu}_3\text{Na}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$

BY K. KAWAMURA AND A. KAWAHARA

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Okayama University, Tsushima, Okayama-700, Japan

(Received 9 December 1975; accepted 17 March 1976)

The crystal structure of synthetic copper sodium silicate, $\text{Cu}_3\text{Na}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$, *Pnma*, $a=7.519(4)$, $b=10.203(5)$, $c=13.567(8)$ Å, $Z=4$, has been determined with three-dimensional counter-measured intensities. The structure was deduced from Patterson syntheses and refined by both diagonal and full-matrix least-squares methods to $R=0.053$ for 1141 observed reflexions. The structure consists of bent Si–O chains, like those of haradaite [$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7(\text{Si}_4\text{O}_{12})$] and batisite [$\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_7(\text{Si}_4\text{O}_{12})$], linked by three kinds of Cu and two kinds of Na atoms. The Cu atoms have four nearest neighbours of O atoms. The coordination polyhedra of Na atoms are irregular in shape, with six nearest neighbours of O atoms. The bond lengths and angles about Si and Cu agree reasonably well with those of other structures.

Introduction

It is important from the viewpoint of coordination of divalent copper ions to investigate the crystal structure of copper silicates. But since the natural specimens are polycrystalline and very small in size, it is difficult to study them by the X-ray single-crystal method. Accordingly, synthesis of these minerals became important. As for the synthesis of copper silicates, Tarte (1964) attempted to synthesize the hydrated copper silicate minerals such as shattuckite [$\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_2$], plancheite [$\text{Cu}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH}) \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$], diopside ($\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and chrysocolla [$\text{Cu}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$]. He reported that these minerals could not be synthesized and that only chrysocolla was obtained. Recently, Kawamura, Kawahara &

Henmi (1976) succeeded in synthesizing both plancheite and shattuckite, and also obtained two new phases, both of which are anhydrous copper sodium silicates. These new phases have been found neither as natural minerals nor as synthetic products. The present paper reports the crystal structure of one of the new phases obtained.

Throughout the investigation, calculations were carried out at the Computer Center of Okayama University and also at the Computer Center of the University of Tokyo.

Experimental

Hydrothermal syntheses were carried out with the apparatus made by Kitahama Manufacturing Company, Osaka. This apparatus is of the test-tube type,

Table 1. *The conditions in the hydrothermal runs*

Starting materials	Temperature (°C)	Pressure (kg cm ⁻²)	Period (d)	By-products
CuSO ₄ + SiO ₂ + 2Na ₂ CO ₃	500	1000	8	CuO
	600	1100	7	Phase 2,* CuO, Cu ₂ O
CuO + SiO ₂ + 2Na ₂ CO ₃	600	1100	7	CuO, Cu ₂ O
	500	1000	7	

* Phase 2: $\text{CuO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$.