

## References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
- BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 357–358.
- BECKER, P. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 243–249.
- BECKER, P. & COPPENS, P. (1974a). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
- BECKER, P. & COPPENS, P. (1974b). *Acta Cryst.* **A30**, 148–153.
- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- BON, A. M., BENOIT, C. & BERNARD, O. (1976). *Phys. Status Solidi B*, **78**, 67–78.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- CYVIN, S. J. (1968). *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, p. 78. Trondheim: Universitetsforlaget.
- ERIKSSON, A., BERGLUND, B., TEGENFELDT, J. & LINDGREN, J. (1979). *J. Mol. Struct.* **52**, 107–112.
- Handbook of Chemistry and Physics* (1971–1972). Cleveland: Chemical Rubber Publishing Company.
- HERMANSSON, K., THOMAS, J. O. & OLOVSSON, I. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2857–2861.
- HERMANSSON, K., THOMAS, J. O. & OLOVSSON, I. (1980). To be published.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, 2nd ed., p. 197. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, p. 270. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 187–194.
- KOESTER, L. & STEYERL, A. (1977). *Neutron Physics*, p. 36. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- KVICK, Å., KOETZLE, T. F., THOMAS, R. & TAKUSAGAWA, F. (1974). *J. Chem. Phys.* **60**, 3866–3874.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- LUNDGREN, J.-O. (1979). *Crystallographic Computer Programs*. Report UUIC-B13-04-04, Institute of Chemistry, Univ. of Uppsala.
- LUNDGREN, J.-O. & LIMINGA, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1023–1027.
- LUNDGREN, J.-O. & TAESLER, I. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2384–2386.
- MARSHALL, W. & LOVESEY, S. W. (1971). *Theory of Thermal Neutron Scattering*. Oxford Univ. Press.
- NAKAMOTO, K. (1963). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, London: John Wiley.
- THORNLEY, F. R. & NELMES, R. J. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 748–757.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 1040–1044

## Structure de l'Oxyde de Plomb et de Rhodium $Pb_3Rh_7O_{15}$

PAR JEAN OMALY ET ROBERT KOHLMULLER

*Laboratoire de Chimie Minérale, Université de Clermont II, BP 45, F 63170 Aubière, France*

PATRICK BATAIL

*Laboratoire de Cristallographie, UER Sciences, F 35031 Rennes CEDEX, France*

ET RAYMOND CHEVALIER

*Laboratoire de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux Université de Clermont II, BP 45, F 63170 Aubière, France*

(Reçu le 17 juin 1979, accepté le 1 janvier 1980)

### Abstract

The synthesis of  $Pb_3Rh_7O_{15}$  and its structure determined by X-ray diffraction methods are described. The material crystallizes in the hexagonal space group  $P6_3/mcm$  with  $a = 10.342(2)$ ,  $c = 13.270(6)$  Å,  $Z = 4$  and  $d_c = 8.64$  Mg m<sup>-3</sup>. The final  $R$  value is 0.044 for 591 independent reflexions.  $Rh^{4+}$  ions are in 6( $f$ ) sites and statistically distributed with  $Rh^{3+}$  in 12( $i$ ) sites.

0567-7408/80/051040-05\$01.00

### Introduction

Le système  $PbO-Rh_2O_3$  en présence d'air a fait l'objet de peu d'études. Cependant Sleight (1971) signale l'existence d'une phase  $Pb_2^{4+}Rh_3^{3+}O_7$  obtenue sous pression. Gravier (1974) étudiant le système à 1173 K en vue d'employer  $PbO$  comme fondant pour l'élaboration de rhodite indique à cette température la présence d'une phase hexagonale de groupe Laue

© 1980 International Union of Crystallography

6/*mmm*, avec  $h\bar{h}0l$ ,  $l = 2n$  et de paramètres de maille  $a = 10,34$  et  $c = 13,26$  Å. La formulation  $Pb_3Rh_6O_{13}$  est proposée à titre indicatif. Lazarev & Shaplygin (1978) indique l'existence d'une phase  $PbRh_2O_4$ .

Parallèlement, dans le système  $PbO-Mn_2O_3$  Al'shin, Zorin, Drobyshev & Stepanishev (1972) proposent une phase  $PbMn_2O_4$  que Busch, Titov, Al'shin & Venevstev (1977) signalent être  $Pb_3Mn_6O_{13}$ . Latourette, Devalette, Guillen & Fouassier (1978) indiquent la stoechiométrie  $Pb_3Mn_7O_{15}$  et Darriet, Devalette & Latourette (1978) proposent pour cette phase le groupe spatial  $Cmc2_1$ . Les phases du système  $PbO-Mn_2O_3$  ont des propriétés catalytiques (Latourette *et al.*, 1978), diélectriques et magnétiques intéressantes (Busch *et al.*, 1977). Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre l'étude structurale de la phase mise en évidence dans le système  $PbO-Rh_2O_3$  à 1173 K.

### Partie expérimentale

#### Synthèse

Des monocristaux ont été obtenus par dissolution puis refroidissement de la phase ' $Pb_3Rh_6O_{13}$ ' dans l'oxyde  $PbO$  (jaune), le rapport de dissolution le plus favorable est de 1 mol de  $Pb_3Rh_6O_{13}$  pour 8 mol de  $PbO$ . Le mélange contenu dans un creuset de platine de 500 mm<sup>3</sup> fermé de manière étanche est chauffé à 1373 K puis refroidi à 1073 K à la vitesse moyenne de 3,5 K h<sup>-1</sup>. Les monocristaux obtenus ont la forme de plaquettes hexagonales pouvant atteindre 1 mm sur 0,2 mm d'épaisseur. Ils sont noir mat, leur morphologie ne permet pas la taille en sphère.

#### Données cristallographiques

L'étude des clichés de cristal tournant, Weissenberg, et de précession montre qu'il s'agit de cristaux appartenant au groupe de Laue 6/*mmm*, avec comme seule condition de présence la condition  $h\bar{h}0l$ ,  $l = 2n$  qui est compatible avec les trois groupes d'espace  $P6_3/mcm$ ,  $P6c2$  et  $P6_3cm$ . Les paramètres de maille, affinés sur poudre par la méthode des moindres carrés, sont  $a = 10,342$  (2) et  $c = 13,270$  (6) Å. La faible quantité de cristaux obtenus n'a pas permis de déterminer leur densité. Cependant, les mesures faites par picnométrie dans l'eau à 298 K sur 0,1 g de la phase obtenue à l'état pulvérulent conduisent à  $d_m = 7,8$  (5) Mg m<sup>-3</sup>, ce qui était en accord avec la formulation  $Pb_3Rh_6O_{13}$  ( $d_c = 7,83$  Mg m<sup>-3</sup> et  $Z = 4$ ). L'étude cristallographique conduira à  $d_c = 8,64$  Mg m<sup>-3</sup> avec  $Z = 4$  et une formulation différente:  $Pb_3Rh_7O_{15}$ . L'écart important constaté entre  $d_m$  et  $d_c$  peut être expliqué par l'existence d'un excès de  $PbO$

non décelable aux rayons X et à un dégazage difficile de la phase pulvérulente.

L'étude cristallographique a été faite sur un cristal limité par les faces (0 $\bar{1}0$ ), (1 $\bar{1}0$ ), (100), (110), (010), ( $\bar{1}10$ ), ( $\bar{1}00$ ), (001), (00 $\bar{1}$ ) dont les distances orthogonales par rapport à un point interne sont respectivement 38, 44, 49, 44, 46, 60, 71, 14, 14 × 10<sup>-3</sup> mm.

#### Détermination et affinement de la structure

Le travail récent de Darriet *et al.* (1978) proposant pour  $Pb_3Mn_7O_{15}$  le groupe d'espace  $Cmc2_1$  nous a incités à approfondir l'étude du groupe de Laue de la phase rhodite de plomb.

L'étude a été faite sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4, avec anticathode de molybdène et monochromateur de graphite. Nous avons enregistré des séries de 24 réflexions équivalentes qui, après correction de leurs facteurs d'absorption ( $\mu = 49,0$  mm<sup>-1</sup>), ont confirmé le groupe de Laue déterminé par la méthode photographique classique.

Nous avons alors procédé à l'enregistrement de l'unité asymétrique en utilisant une caractéristique du diffractomètre CAD-4 qui consiste à orienter le cristal de telle façon que l'absorption soit minimum (utilisation du sous programme FLAT), avec mesure de trois réflexions standard pour une périodicité de 100 réflexions et, ce, pour des valeurs de  $\sin \theta/\lambda < 0,807$  Å<sup>-1</sup>. Les intensités mesurées sont corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'absorption (Ahmed, 1974). Les facteurs de diffusion utilisés dans l'affinement sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Les corrections importantes de dispersion anormale  $f'$  et  $f''$  pour les atomes de plomb et de rhodium ont été introduites dès le début de l'affinement.

L'étude de la fonction de Patterson a permis de voir l'analogie existant entre la structure du rhodite et celle du manganite  $Pb_3Mn_7O_{15}$ .

Un premier cycle d'affinement effectué sur 595 réflexions portant sur les 12 atomes de plomb présents dans la maille, placés deux fois en site 6(*g*) et sur 22 atomes de rhodium placés en site 2(*b*), 8(*h*), 12(*i*), nous a conduits à un facteur  $R = 0,16$ . Des sections de la fonction différence de densité électronique nous ont permis de placer six atomes de rhodium en site 6(*f*). Un cycle d'affinement a alors fait converger le facteur  $R$  de 0,14 à 0,085.

A ce stade, un nouveau calcul de section différence de densité électronique nous a permis de localiser 60 atomes d'oxygène et de confirmer la formule  $Pb_3Rh_7O_{15}$  pour le rhodite.

Un affinement portant sur l'ensemble des atomes de la maille avec facteurs d'agitation thermique isotrope a permis d'abaisser le facteur  $R$  à 0,06.

L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de plomb a été effectué en

respectant les règles de symétrie dues à Peterse & Palm (1966). Celle-ci a alors conduit pour 591 réflexions indépendantes à la valeur  $R = 0,044$ .\*

Quatre réflexions fortement entachées par l'extinction secondaire non corrigée, ont été éliminées.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique des différents atomes ainsi obtenus sont donnés avec les écarts types entre parenthèses dans le Tableau 1.

### Description et discussion de la structure

Une vue partielle et idéalisée de la structure est représentée Fig. 1.  $Pb_3Rh_7O_{15}$  peut se décrire comme la succession de couches  $A-2B-A'-2B'-A$ , les couches  $A'$  et  $B'$  se déduisant des couches  $A$  et  $B$  par le plan de symétrie perpendiculaire à l'axe  $c$ .

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes des atomes de plomb ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35078: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et écarts types, et paramètres thermiques isotropes ou facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

	Site	$x$	$y$	$z$	$B$ ou $\langle B \rangle_{\text{éq.}}^*$ ( $\text{Å}^2$ )
Rh(1)	2(b)	0	0	0	0,1 (1)
Rh(2)	8(h)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1489 (2)	0,1 (0)
Rh(3)	6(f)	$\frac{1}{2}$	0	0	0,1 (0)
O(1)	24(l)	1579 (13)	6659 (14)	808 (9)	0,0 (1)
O(2)	12(k)	3343 (18)	0	804 (13)	0,2 (2)
O(3)	12(j)	5201 (20)	1784 (20)	$\frac{1}{2}$	0,2 (2)
O(4)	12(k)	8294 (17)	0	795 (14)	0,1 (2)
Pb(1)	6(g)	2635 (1)	0	$\frac{1}{2}$	0,4*
Pb(2)	6(g)	6048 (1)	0	$\frac{1}{2}$	0,6*
Rh(4)	12(i)	1684 (1)	-1684 (0)	0	0,1 (0)

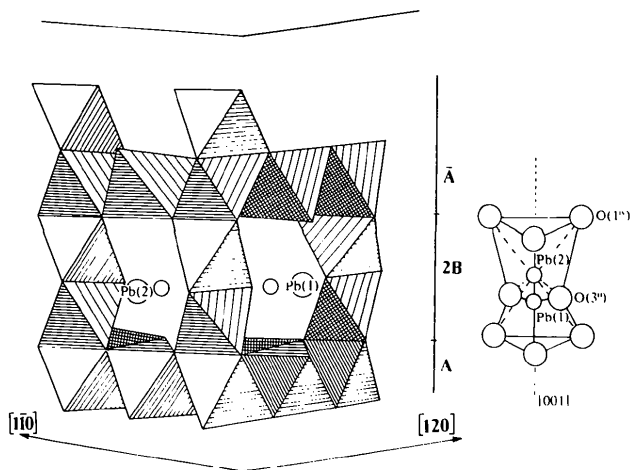


Fig. 1. Structure partielle et idéalisée de  $Pb_3Rh_7O_{15}$ ; environnement des atomes de plomb.

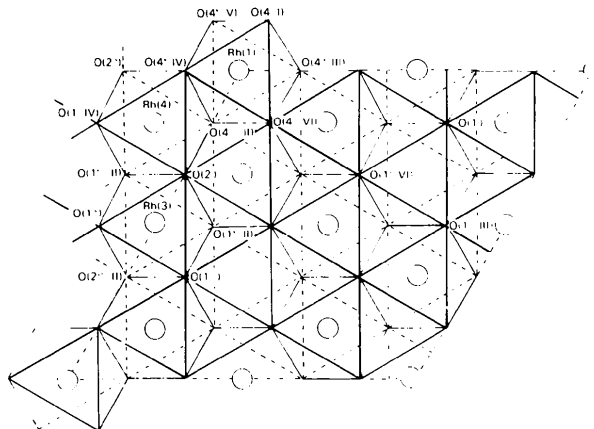


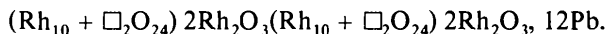
Fig. 2. Représentation idéalisée d'une couche  $A$ .

La couche  $A$  représentée Fig. 2, est constituée d'octaèdres légèrement distordus liés par des arêtes. Ces octaèdres constituent les polyèdres de coordination des atomes de rhodium Rh(1), Rh(3), Rh(4), respectivement en site 2(b), 6(f), 12(i) et, par conséquent, forment un feuillet  $(RhO_2)_\infty$ . En fait, la couche  $A$  contient 12 octaèdres par maille, dont deux sont vides, ce qui nous conduit à la formule  $(Rh_{10} + \square_2O_{24})_\infty$ . Les octaèdres vides sont, de manière idéalisée, centrés sur les axes  $\bar{6}$ .

Les couches  $B$ , au nombre de quatre par maille, sont constituées de deux octaèdres liés entre eux et aux couches  $A$  par des faces. Ils forment des 'piliers' centrés sur l'axe  $\bar{6}$  de la structure. Ces octaèdres constituent le polyèdre de coordination des atomes de rhodium Rh(2) en site 8(h). Ils reposent sur les octaèdres vides des couches  $A$ . Chaque pilier peut donc être formulé:  $Rh_2O_3$ .

Les atomes de plomb se disposent dans les espaces laissés vides par l'assemblage des couches  $A$  et  $B$ , à égale distance des couches  $A$  et  $A'$ . Ils sont donc dans le plan des faces liant entre eux les octaèdres formant les piliers  $B$ .

De manière formelle, la structure peut donc être décrite:



Le Tableau 2 consigne les distances interatomiques caractéristiques trouvées pour cette structure.

L'atome de rhodium Rh(1) est entouré de six atomes d'oxygène placés à égale distance de lui-même conformément à la symétrie du site 2(b).

Il existe deux atomes de Pb cristallographiquement indépendants: Pb(1) a une coordinence 4 apparentée à celle de  $Pb^{2+}$  dans la variété de type massicot de PbO, Pb(2) a une coordinence 6.

L'environnement des atomes de plomb reconstitue un groupement  $Pb_2O_8$  analogue à celui signalé pour  $Pb_3Mn_7O_{15}$  (Darriet *et al.*, 1978). Cependant, dans

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Pb(1)—O(3 <sup>i</sup> ) } Pb(1)—O(3 <sup>iii</sup> ) }	2,36 (2)	Rh(3)—O(2 <sup>i</sup> ) } Rh(3)—O(2 <sup>viii</sup> , II) }	2,02 (2)
Pb(1)—O(2 <sup>i</sup> ) } Pb(1)—O(2 <sup>iii</sup> ) }	2,37 (2)	Rh(4)—O(1 <sup>i</sup> , IV) } Rh(4)—O(1 <sup>xiii</sup> , II) }	1,98 (1)
Pb(2)—O(3 <sup>i</sup> ) } Pb(2)—O(3 <sup>iii</sup> ) }	2,41 (3)	Rh(4)—O(4 <sup>viii</sup> , II) } Rh(4)—O(4 <sup>x</sup> , IV) }	2,03 (1)
Pb(2)—O(1 <sup>iv</sup> ) } Pb(2)—O(1 <sup>v</sup> ) }	2,66 (1)	Rh(4)—O(2 <sup>i</sup> ) } Rh(4)—O(2 <sup>ix</sup> ) }	2,03 (1)
Pb(2)—O(1 <sup>vi</sup> ) } Pb(2)—O(1 <sup>viii</sup> ) }		O(1 <sup>i</sup> )—O(2 <sup>ix</sup> , III) } O(2 <sup>i</sup> )—O(1 <sup>ix</sup> , II) } O(2 <sup>i</sup> )—O(1 <sup>xiii</sup> , II) }	
Rh(1)—O(4 <sup>i</sup> , I) } Rh(1)—O(4 <sup>viii</sup> , II) } Rh(1)—O(4 <sup>x</sup> , III) } Rh(1)—O(4 <sup>x</sup> , IV) } Rh(1)—O(4 <sup>xi</sup> , V) } Rh(1)—O(4 <sup>xv</sup> , VI) }	2,06 (2)	O(3 <sup>i</sup> )—O(3 <sup>x</sup> , II) } O(2 <sup>i</sup> )—O(4 <sup>viii</sup> , II) } O(4 <sup>i</sup> )—O(2 <sup>viii</sup> , II) }	2,70 (3)
Rh(2)—O(1 <sup>i</sup> ) } Rh(2)—O(1 <sup>x</sup> , VI) } Rh(2)—O(1 <sup>xiii</sup> , III) }		2,02 (2)	O(1 <sup>i</sup> )—O(3 <sup>vi</sup> ) } O(1 <sup>i</sup> )—O(3 <sup>xv</sup> , III) } O(1 <sup>i</sup> )—O(1 <sup>xiii</sup> , VI) }
Rh(2)—O(3 <sup>vi</sup> ) } Rh(2)—O(3 <sup>xiii</sup> , VI) } Rh(2)—O(3 <sup>iii</sup> , III) }	2,06 (1)	O(1 <sup>i</sup> )—O(3 <sup>ii</sup> , III) } O(3 <sup>i</sup> )—O(1 <sup>ii</sup> , VI) } O(3 <sup>i</sup> )—O(1 <sup>xv</sup> , VI) }	2,77 (2)
Rh(3)—O(1 <sup>xi</sup> , II) } Rh(3)—O(1 <sup>iv</sup> ) } Rh(3)—O(1 <sup>vii</sup> ) } Rh(3)—O(1 <sup>xiii</sup> , II) }		1,99 (1)	O(1 <sup>i</sup> )—O(1 <sup>x</sup> , VI) } O(1 <sup>i</sup> )—O(1 <sup>ix</sup> , III) }
			2,81 (2)
			2,86 (2)
			3,14 (3)

## Codes de symétrie

(i) $x, y, z$	(xii) $\bar{x}, y - x, \frac{1}{2} - z$
(ii) $x - y, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$	(xiii) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$
(iii) $x, y, \frac{1}{2} - z$	(xiv) $x, x - y, \bar{z}$
(iv) $y - x, \bar{x}, z$	(xv) $x - y, \bar{y}, z$
(v) $y - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$	(I) $(x - 1), y, z$
(vi) $y, x, \frac{1}{2} - z$	(II) $(1 + x), y, z$
(vii) $y, x, z$	(III) $x, (y + 1), z$
(viii) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(IV) $x, (y - 1), z$
(ix) $y, y - x, \bar{z}$	(V) $(x - 1), (y - 1), z$
(x) $\bar{y}, x - y, z$	(VI) $(1 + x), (1 + y), z$
(xi) $x - y, x, \bar{z}$	

notre cas, la distance Pb(1)—Pb(2) est de 3,529 (3) Å et elle est par conséquent, nettement supérieure aux distances trouvées pour cet élément dans les métaux (3,47 Å). Les deux types de plomb et leurs coordinances sont visibles sur la Fig. 1.

Les distances entre les atomes de rhodium Rh(2) en site 8(*h*) sont les distances métal—métal les plus courtes de cette structure, conformément aux liaisons par faces de leurs polyèdres de coordination. Leurs valeurs:  $d = 2,684$  (5) Å sont comparables aux distances métal—métal dans le rhodium (2,68 Å) (Wells, 1975).

Les distances O—O varient de 2,69 (2) à 3,14 (3) Å. La distance la plus courte correspond à l'arête commune liant les polyèdres de coordination du rhodium Rh(3) avec celui du rhodium Rh(4). La distance la plus grande est trouvée pour les oxygènes constituant la face commune du polyèdre de coordination du rhodium Rh(2) et de l'octaèdre vide de la couche A.

Tableau 3. Distances moyennes observées et calculées (Å)

	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	Rh <sup>3+</sup> —O	Rh <sup>4+</sup> —O
Rh(4)—O	2,01 (1)	2,05	2,05	2,00
Rh(3)—O	2,00 (1)			
Rh(2)—O	2,04 (1)			
Rh(1)—O	2,06 (2)			
Pb(1)—O	2,36 (2)	Pb <sub>IV</sub> <sup>2+</sup> —O	Pb <sub>VI</sub> <sup>2+</sup> —O	
Pb(2)—O	2,57 (2)	2,32	2,56	

Les distances moyennes  $M$ —O sont indiquées dans le Tableau 3, elles sont accompagnées des valeurs calculées d'après Shannon & Prewitt (1969) pour une coordinance 4 de l'oxygène. Cette coordinance est celle qui est observée pour tous les atomes d'oxygène de cette structure, à l'exception de l'oxygène O(3) en site 12(*k*) qui est en coordinance 3.

L'examen de ce tableau montre que les distances moyennes déduites des distances expérimentales sont en bon accord avec les distances calculées pour l'hypothèse d'atomes de plomb à l'état bivalent dans cette structure. Par contre, par suite de la proximité des rayons ioniques de Rh<sup>3+</sup> et de Rh<sup>4+</sup>, qui ne diffèrent que de 0,05 Å, il ne semble pas possible de positionner les 12 Rh<sup>4+</sup> nécessaires à l'équilibre électrostatique de la structure. En effet, les distances moyennes obtenues pour l'environnement des atomes de rhodium Rh(4) et Rh(3) en site 12(*i*) et 6(*f*) apparaissent toutes deux compatibles avec les distances Rh<sup>4+</sup>—O.

Il nous a donc paru intéressant, à la suite du travail de Brown (1978), de calculer la valence des ions dans cette structure à l'aide de la relation:  $R = R_0 - A \log_{10} S_j$ , avec  $R$  distance  $M$ —O expérimentale,  $R_0$  distance théorique pour une valence 1,  $A$  constante expérimentale,  $S_j$  valence de liaison (ou force de liaison selon Pauling, 1947).

Tableau 4. Calculs des forces de liaisons et des valeurs ioniques qui s'en déduisent

	Site	Nombre de liaisons	$S_j$ ( $\times 10^2$ )	$V = \sum S_j$ ( $\times 10^2$ )	$\sum \bar{V}$ ( $\times 10^2$ )
Rh(1)	2( <i>b</i> )	6	47 (5)	285 (30)	570
Rh(2)	8( <i>h</i> )	3	57 (4)	281 (21)	2248
			47 (3)		
Rh(3)	6( <i>f</i> )	2	68 (4)	388 (28)	2328
			58 (6)		
Rh(4)	12( <i>i</i> )	2	73 (6)	366 (28)	4392
			56 (4)		
			54 (4)		
Pb(1)	6( <i>g</i> )	2	47 (2)	186 (8)	1116
			46 (2)		
Pb(2)	6( <i>g</i> )	2	43 (2)	198 (8)	1188
			28 (1)		
					$\sum \bar{V} = 11840$

Les paramètres  $A$  et  $R_0$  ont été déduits en première approximation des tables de rayons ioniques de Shannon & Prewitt (1969). Les valeurs de  $S_j$ , calculées pour les polyèdres de coordination des ions, sont résumées dans le Tableau 4. Nous avons également fait figurer dans ce tableau la valence qui s'en déduit pour chaque ion  $V = \sum S_j$ .

L'examen de ce tableau montre que la somme des valences totales des cations de la structure est de 118,4 au lieu de 120 pour les soixante atomes d'oxygène, ce qui nous paraît une bonne approximation.

Il montre également que les atomes d'oxygène mis en commun pour former les octaèdres vides de la couche  $A$  sont fortement liés aux rhodiums voisins. Le polyèdre des atomes de rhodium Rh(4) en site 12( $i$ ) a une arête commune avec l'octaèdre vide et deux forces de liaison de 0,73.

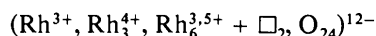
Pour le rhodium Rh(2) en site 8( $h$ ), dont le polyèdre de coordination a trois arêtes communes, les trois forces de liaison sont de 0,57.

Le polyèdre de l'atome de rhodium Rh(3) placé en site 6( $f$ ) a quatre atomes d'oxygène communs avec l'octaèdre vide et quatre forces de liaison de 0,68.

Ces résultats impliquent pour les oxygènes du polyèdre vide une valence moyenne calculée de 1,98.

Le Tableau 4 met également en évidence une valence moyenne de 3,41 pour le rhodium en bon accord avec l'équilibre électrostatique de la formule  $(Rh_{28}^{3,43+}O_{60})^{24-}Pb_{12}^{2+}$ . Cependant, compte-tenu de la somme des erreurs calculées  $\Delta\Sigma = \sum \Delta S_j$  pour chaque atome, il apparaît clairement que les atomes de rhodium Rh(1) et Rh(2) placés en site 2( $b$ ) et 8( $h$ ) sont des atomes trivalents et que le site 6( $f$ ) est occupé par des atomes de rhodium Rh(3) tétravalents. Par contre, les atomes de rhodium Rh(4) placés en site 12( $i$ ) ont une valence proche de 3,5 impliquant pour ce site une distribution statistique de 1  $Rh^{3+}$  pour 1  $Rh^{4+}$ .

L'étude des forces de liaison permet donc de formuler les couches  $A$



et de manière formelle, l'ensemble de la structure:



Dans cette structure, le rhodium se trouve à une valence moyenne inhabituelle de 3,43. Ce fait nous incite à prendre comme hypothèse de travail l'existence de phases analogues où le rhodium serait à la valeur habituelle 3+ pouvant se formuler:  $(Rh_3^{3+}O_{15})^{9-}Pb_{1,5}^{2+}M_{1,5}^{4+}$ .

#### Références

- AHMED, F. R. (1974). *Crystallographic Computing Methods*. Copenhagen: Munksgaard.
- AL'SHIN, B. I., ZORIN, R. V., DROBYSHEV, L. M. & STEPANISCHEV, S. V. (1972). *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**(3), 489–495.
- BROWN, I. D. (1978). *Chem. Soc. Rev.* **7**(3), 359–376.
- BUSCH, A., TITOV, A., AL'SHIN, B. & VENEVSTEV, Y. (1977). *Zh. Neorg. Khim.* **22**, 2238–2244.
- DARRIET, B., DEVALETTE, M. & LATOURETTE, B. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3528–3532.
- GRAVIER, J. (1974). Thèse de 3e cycle n° 379. Univ. de Clermont-Ferrand, France.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- LATOURETTE, B., DEVALETTE, M., GUILLEN, F. & FOUASSIER, C. (1978). *Mater. Res. Bull.* **13**, 567–574.
- LAZAREV, V. B. & SHAPLYGIN, I. S. (1978). *Mater. Res. Bull.* **13**, 229–235.
- PAULING, L. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
- PETERSE, W. J. A. M. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 147–149.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SLEIGHT, A. W. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 775–780.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4e éd., p. 1022. Oxford: Clarendon Press.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 1044–1048

## Structure of Tetrasilver(I) Sulfamide

BY CHRISTOPH KRATKY

*Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Austria*

AND ALOIS POPITSCH

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Austria*

(Received 24 November 1979; accepted 2 January 1980)

### Abstract

$Ag_4SO_2N_2$  forms deep-red crystals, space group  $Pna2_1$ , with  $Z = 4$ ,  $a = 10.42$  (1),  $b = 5.78$  (1),  $c = 8.95$  (1) Å.

0567-7408/80/051044-05\$01.00

The structure was solved by a combination of direct methods and Fourier techniques. Six models differing with respect to the assignment of the N and O atoms of the sulfamide group were refined and the results

© 1980 International Union of Crystallography