

Newfoundland, Canada, measured Raman scattering in zero-pressure  $\gamma$ -O<sub>2</sub> and found a splitting, formerly overlooked, of about one wave number in the vibrational spectrum. The higher-frequency peak has one-third the intensity of the lower-frequency one. A paper describing the results was submitted by H. Kiefert, M. J. Clouter, N. H. Rich & S. F. Ahmand to *Chem. Phys. Lett.*

### References

- BARNETT, J. D., BLOCK, S. & PIERMARINI, G. J. (1973). *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1–9.
- COX, D. E., SAMUELSEN, E. J. & BECKURTS, K. H. (1973). *Phys. Rev. B*, **7**, 3102–3111.
- CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2620–2627.
- FORMAN, R. A., PIERMARINI, G. J., BARNETT, J. D. & BLOCK, S. (1972). *Science*, **176**, 284–285.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **28**, 502–510.
- HAMILTON, W. C. (1974). In *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 282–284. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press.
- JORDAN, T. H., STREIB, W. E. & LIPSCOMB, W. N. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 760–764.
- JORDAN, T. H., STREIB, W. E., SMITH, H. W. & LIPSCOMB, W. N. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 777–778.
- KELLER, R. & HOLZAPFEL, W. B. (1977). *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 517–523.
- LESAR, R., EKBERG, S. A., JONES, L. H., MILLS, R. L., SCHWALBE, L. A. & SCHIFERL, D. (1979). *Solid State Commun.* **32**, 131–134.
- MERRILL, L. & BASSETT, W. A. (1974). *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290–294.
- MILLS, R. L., LIEBENBERG, D. H. & BRONSON, J. C. (1975). *J. Chem. Phys.* **63**, 4026–4031.
- SCHIFERL, D. (1977). *High Temp.–High Pressures*, **9**, 71–75.
- SCHIFERL, D., CROMER, D. T. & MILLS, R. L. (1978). *High Temp.–High Pressures*, **10**, 493–496.
- SCHUCH, A. F. & MILLS, R. L. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 6000–6008.
- SCHWALBE, L. A., SCHIFERL, D., MILLS, R. L., JONES, L. H., EKBERG, S., CROMER, D. T., LESAR, R. & SHANER, J. (1980). Proc. VII Int. AIRAPT Conf., LeCreusot, France. To be published.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 11–15

## Structure de l'Antimoniate de Baryum BaSb<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)

PAR FABIENNE THUILLIER-CHEVIN, PHILIPPE MARAINE ET GUY PÉREZ

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, UER des Sciences Exactes et Naturelles, Université de Rouen, 76130 Mont Saint Aignan, France

(Reçu le 18 octobre 1979, accepté le 12 septembre 1980)

### Abstract

The structure of BaSb<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH) has been determined by single-crystal X-ray techniques. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 8.974$  (5),  $b = 5.714$  (2),  $c = 14.195$  (6) Å,  $\beta = 100.69$  (5)°,  $Z = 4$ ,  $d_m = 5.54$ ,  $d_c = 5.56$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 16.86$  mm<sup>-1</sup>. The structure has been determined by Fourier syntheses. After anisotropic least-squares calculations, the final  $R$  value was 0.042 for 2878 independent reflexions. The structure consists of chains of (Sb<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub><sup>3n-</sup> parallel to [100]. These chains are linked to form tunnels, into which the Sb<sup>III</sup> lone pairs project.

### Introduction

Dans le cadre des recherches effectuées sur l'étude de l'environnement des atomes présentant une paire

électronique non liée, nous avons été amenés à envisager avec intérêt les phases existant dans le système Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O–Ba(OH)<sub>2</sub>. Nous exposons ici les résultats obtenus pour le composé BaSb<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH) ainsi que nos conclusions concernant l'environnement de l'atome d'antimoine au degré d'oxydation III et plus spécialement l'influence stéréochimique de la paire non liée à cet atome.

Parmi les antimoniates(III et V) connus, seul l'antimoniate(V) de baryum BaSb<sub>3</sub>O<sub>6</sub> a été préparé et étudié jusqu'alors (Coffeen, 1956; Felten, 1957).

La préparation des phases en milieu fondu est difficile par suite de l'agressivité du sesquioxyde d'antimoine vis à vis des métaux nobles, de sa volatilité et de son caractère réducteur.

Dans ce travail, la phase cristallisée BaSb<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH) est en équilibre avec les solutions saturées dont le rapport molaire BaO/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est supérieur à 2.

Tableau 1. *Spectre de poudre de BaSb<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)*

Les mesures ont été effectuées sur diffractomètre à compteur proportionnel, monochromateur courbe au fluorure de lithium. Les intensités ont été déterminées par la mesure de la surface de pics ( $\lambda\text{Cu K}\alpha$ ).

<i>h k l</i>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>h k l</i>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)
0 1 1̄	50	5,290	5,287	2 0 4	50	2,506	2,517
1 0 2	45	5,030	5,035	3 1 1	25	2,496	2,496
1 1 0	10	4,790	4,795	1 2 2	50	2,476	2,485
1 1 1	40	4,390	4,400	0 2 3	6	2,424	2,434
1 1 2̄	50	4,150	4,152	0 2 3			
2 0 2	40	4,070	4,085	2 2 1	30	2,316	2,324
1 1 2	55	3,770	3,777	2 1 4	15	2,302	2,304
0 1 3	10	3,600	3,606	1 2 3	50	2,293	2,290
0 1 3̄				3 1 4	55	2,280	2,282
2 1 1̄	20	3,510	3,510	4 0 2	60	2,224	2,215
2 1 0	80	3,480	3,491	4 0 0	50	2,205	2,197
2 0 2	60	3,440	3,449	2 2 2	45	2,200	2,192
2 1 2̄	80	3,320	3,323	1 1 6	25	2,182	2,180
2 1 1	55	3,260	3,275	3 1 3	10	2,133	2,125
1 0 4	60	3,040	3,055	1 2 4	60	2,086	2,078
2 1 3̄	50	3,013	3,012	4 1 2̄	40	2,072	2,070
1 1 4	100	2,956	2,966	3 2 1̄	50	2,066	2,058
2 1 2	70	2,944	2,953	4 0 4	60	2,042	2,041
3 0 0	45	2,928	2,939	2 1 5	20	2,038	2,034
3 0 2̄	50	2,896	2,908	1 1 6	80	2,014	2,006
0 2 0	70	2,859	2,857	3 2 1	15	1,990	1,990
0 2 1̄	70	2,790	2,799	4 1 1	20	1,986	1,982
0 2 1				3 2 3	25	1,971	1,963
1 2 1̄	60	2,687	2,693	3 1 4	60	1,943	1,935
2 1 4	25	2,667	2,671	4 1 4	20	1,923	1,916
3 1 0	30	2,604	2,614	1 1 7̄	20	1,905	1,909
3 0 2	45	2,536	2,545				

Des monocristaux ont été obtenus à partir de solutions aqueuses portées à ébullition sous reflux pendant cinq jours, ou par synthèse hydrothermale vers 573 K dans un appareillage décrit par ailleurs (Bouaziz, 1961). Une étude thermogravimétrique à l'air a été faite. L'antimoniate(III) de baryum est stable jusqu'à 623 K, température à partir de laquelle il se déshydrate pour donner Ba<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. A 733 K, cette phase anhydre s'oxyde partiellement conduisant à la phase BaSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> identifiée par spectre de poudre (Felten, 1957).

Les clichés obtenus sur chambre de Weissenberg à partir de cristaux de forme parallélépipédique ont permis de déceler une maille monoclinique. L'indexation du diffractogramme de poudre est rassemblée dans le Tableau 1.

#### Détermination et affinement de la structure

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre automatique CAD-4 au Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Clermont

Ferrand.\* La radiation monochromatique utilisée est celle du molybdène [ $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71069 \text{ \AA}$ ]. 3704 réflexions indépendantes ont été mesurées. Les réflexions pour lesquelles  $I_{\text{mesurée}} \leq 3\sigma(I)$  ont ensuite été éliminées. Ainsi, la structure a été réalisée avec 2878 réflexions corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les dimensions du cristal conduisant à une valeur du coefficient d'absorption  $\mu R = 0,51$ , les corrections d'absorption ont été négligées.

L'examen des sections de Patterson et plus particulièrement des sections de Harker intéressantes a permis la formulation d'une hypothèse sur les positions des atomes lourds, confirmée par la méthode directe. Cette méthode utilise le programme *MULTAN 77* (version modifiée du programme Germain & Woolfson, 1968). Les 16 atomes d'antimoine et de baryum localisés dans les positions générales 4(e) donnent après six cycles d'affinement un indice résiduel de 0,19.

Une série 'différence' de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution des atomes d'antimoine et de baryum nous a permis de localiser les six atomes d'oxygène en position générale 4(e).

L'affinement de la structure, tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes, effectuée par la méthode des moindres carrés à matrice complète, à l'aide du programme *AFFINE 73* (version modifiée du programme Busing, Martin & Levy, 1962) donne un indice résiduel  $R$  de 0,072 ( $R_w = 0,081$ ).

En tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes, l'indice résiduel a pour nouvelle valeur  $R = 0,042$  ( $R_w = 0,053$ ) avec les 2878 facteurs de structure observés.†

\* Nous remercions M R. Chevalier pour les mesures effectuées au diffractomètre automatique (Laboratoire de Cristallographie et de Physicochimie des Matériaux, Université de Clermont II).

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées aux archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35504: 15 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 2. *Coordonnées atomiques relatives ( $\times 10^4$ ) et agitation thermique isotrope*

Les écarts types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses (lorsque ceux-ci sont nuls, les considérer comme égaux à  $0,5 \times 10^{-4}$ ).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Sb(1a)	3223 (1)	1945 (1)	2985 (0)	0,7
Sb(2a)	3941 (1)	2314 (1)	313 (0)	0,7
Sb(3a)	2398 (1)	7168 (1)	1517 (0)	0,7
Ba(1a)	586 (1)	6846 (1)	3820 (0)	0,9
O(1a)	4335 (10)	4480 (15)	4144 (6)	1,2
O(2a)	386 (10)	6751 (17)	704 (5)	1,3
O(3a)	2414 (9)	1174 (14)	4154 (5)	0,9
O(4a)	2290 (10)	181 (14)	558 (6)	1,0
O(5a)	1758 (9)	4323 (14)	2426 (6)	0,9
O(6a)	1690 (10)	9283 (14)	2400 (5)	1,0

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

Nomenclature: *a, b, c, d*, représentent respectivement les positions générales:  $x, y, z$ ;  $\bar{x}, y, \bar{z}$ ;  $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ;  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ . Code de symétrie: (i)  $x, y + 1, z$ ; (ii)  $x, y - 1, z$ ; (iii)  $x, y - 1, z - 1$ ; (iv)  $x - 1, y + 1, z$ ; (v)  $x - 1, y, z$ ; (vi)  $x, y, z - 1$ .

Sb(1 <i>a</i> )—O(5 <i>a</i> )	1,954 (7)	O(1 <i>a</i> )—O(1 <i>b</i> )	2,57 (1)
Sb(1 <i>a</i> )—O(3 <i>a</i> )	1,980 (6)	O(1 <i>a</i> )—O(3 <i>a</i> )	2,56 (1)
Sb(1 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> )	2,114 (9)	O(1 <i>a</i> )—O(4 <i>c</i> )	3,00 (1)
Sb(1 <i>a</i> )—O(1 <i>a</i> )	2,278 (8)	O(1 <i>a</i> )—O(4 <i>d</i> )	2,96 (1)
		O(1 <i>a</i> )—O(5 <i>a</i> )	3,03 (1)
Sb(2 <i>a</i> )—O(1 <i>d</i> )	1,986 (8)		
Sb(2 <i>a</i> )—O(4 <i>a</i> )	1,937 (7)	O(2 <i>a</i> )—O(2 <i>b</i> )	2,82 (1)
Sb(2 <i>a</i> )—O(3 <i>d</i> )	2,164 (8)	O(2 <i>a</i> )—O(3 <i>a</i> )	2,57 (1)
Sb(2 <i>a</i> )—O(1 <i>c</i> )	2,201 (9)	O(2 <i>a</i> )—O(4 <i>a</i> )	2,63 (1)
		O(2 <i>a</i> )—O(5 <i>a</i> )	2,88 (1)
		O(2 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> )	2,86 (1)
Sb(3 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> )	1,931 (6)		
Sb(3 <i>a</i> )—O(2 <i>a</i> )	1,968 (8)	O(3 <i>a</i> )—O(4 <i>d</i> )	2,89 (1)
Sb(3 <i>a</i> )—O(5 <i>a</i> )	2,216 (8)	O(3 <i>a</i> )—O(5 <i>a</i> )	3,01 (1)
Sb(3 <i>a</i> )—O(4 <i>a</i> <sup>i</sup> )	2,185 (8)	O(3 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> )	2,68 (1)
Sb(1 <i>a</i> )—Sb(2 <i>d</i> )	3,2898 (5)	O(4 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> )	2,81 (1)
Sb(1 <i>a</i> )—Sb(3 <i>a</i> <sup>ii</sup> )	3,430 (1)		
Sb(2 <i>a</i> )—Sb(2 <i>b</i> <sup>iii</sup> )	3,313 (1)		
		O(5 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> )	2,83 (1)
Sb(3 <i>a</i> )—Ba(1 <i>c</i> <sup>iv</sup> )	3,750 (2)	O(5 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> <sup>ii</sup> )	2,88 (1)
Sb(1 <i>a</i> )—Ba(1 <i>c</i> <sup>v</sup> )	3,873 (2)		
Ba(1 <i>a</i> )—Ba(1 <i>b</i> )	4,252 (1)	Ba(1 <i>a</i> )—O(2 <i>d</i> )	2,829 (9)
		Ba(1 <i>a</i> )—O(3 <i>a</i> <sup>i</sup> )	2,95 (1)
		Ba(1 <i>a</i> )—O(4 <i>d</i> )	2,89 (1)
		Ba(1 <i>a</i> )—O(5 <i>b</i> )	2,80 (1)
		Ba(1 <i>a</i> )—O(5 <i>c</i> )	2,85 (1)
		Ba(1 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> )	2,779 (9)
		Ba(1 <i>a</i> )—O(6 <i>c</i> )	2,82 (1)

Tableau 4. Angles de liaison (°)

O(1 <i>a</i> )—Sb(1 <i>a</i> )—O(3 <i>a</i> )	73,49 (1)	O(4 <i>a</i> <sup>i</sup> )—Sb(3 <i>a</i> )—O(2 <i>a</i> )	78,48 (1)
O(3 <i>a</i> )—Sb(1 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> <sup>ii</sup> )	81,72 (3)	O(2 <i>a</i> )—Sb(3 <i>a</i> )—O(5 <i>a</i> )	86,78 (3)
O(5 <i>a</i> )—Sb(1 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> <sup>iii</sup> )	90,06 (3)	O(5 <i>a</i> )—Sb(3 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> )	85,93 (3)
O(1 <i>a</i> )—Sb(1 <i>a</i> )—O(5 <i>a</i> )	91,30 (4)	O(6 <i>a</i> )—Sb(3 <i>a</i> )—O(4 <i>a</i> <sup>i</sup> )	85,95 (3)
O(5 <i>a</i> )—Sb(1 <i>a</i> )—O(3 <i>a</i> )	99,86 (3)	O(6 <i>a</i> )—Sb(3 <i>a</i> )—O(2 <i>a</i> )	94,57 (3)
O(1 <i>a</i> )—Sb(1 <i>a</i> )—O(6 <i>a</i> <sup>iv</sup> )	155,0 (3)	O(5 <i>a</i> )—Sb(3 <i>a</i> )—O(4 <i>a</i> <sup>ii</sup> )	162,5 (4)
O(1 <i>d</i> <sup>v</sup> )—Sb(2 <i>a</i> )—O(1 <i>e</i> <sup>vi</sup> )	75,53 (2)		
O(1 <i>d</i> <sup>v</sup> )—Sb(2 <i>a</i> )—O(3 <i>d</i> <sup>vii</sup> )	76,00 (3)		
O(3 <i>d</i> <sup>vii</sup> )—Sb(2 <i>a</i> )—O(4 <i>a</i> )	89,78 (4)		
O(1 <i>e</i> <sup>vi</sup> )—Sb(2 <i>a</i> )—O(4 <i>a</i> )	92,95 (3)		
O(1 <i>d</i> <sup>v</sup> )—Sb(2 <i>a</i> )—O(4 <i>a</i> )	98,22 (4)		
O(1 <i>e</i> <sup>vi</sup> )—Sb(2 <i>a</i> )—O(3 <i>d</i> <sup>vii</sup> )	151,5 (3)		

Les valeurs affinées des coordonnées atomiques et du facteur d'agitation thermique isotrope sont données au Tableau 2.

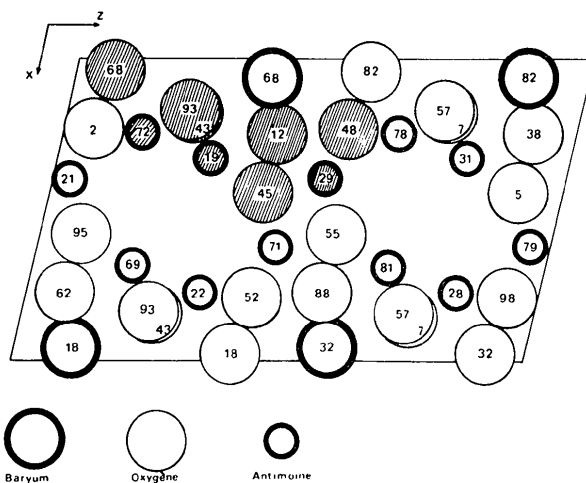
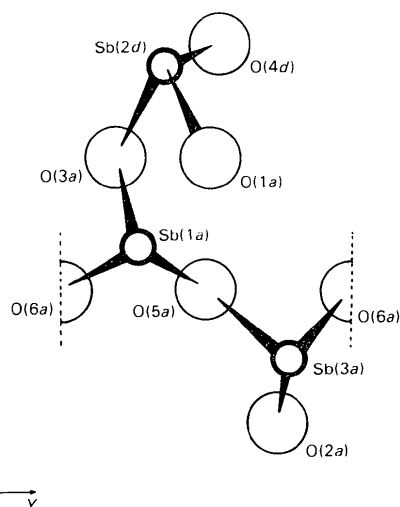
Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des ions  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  proposés par Cromer & Waber (1965).

Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4.

### Description de la structure

La projection de la structure de  $\text{BaSb}_3\text{O}_5(\text{OH})$  sur le plan (010) est donnée sur la Fig. 1.

L'unité asymétrique de la maille est constituée d'un ensemble de trois atomes d'antimoine  $\text{Sb}(1a)$ ,  $\text{Sb}(2b)$  et

Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{BaSb}_3\text{O}_5(\text{OH})$  sur le plan (010).Fig. 2. Motif  $(\text{Sb}_3\text{O}_6)^{3-}$  dans la direction [010].

$\text{Sb}(3a)$  occupant un site bipyramidal à base triangulaire de type  $\text{AX}_{(3+1)}\text{E}$  légèrement distordu;  $\text{E}$  représente le doublet libre  $5s^2$  de l'atome d'antimoine. Chaque atome d'antimoine possède dans son environnement quatre atomes d'oxygène, dont trois à des distances très voisines de 2 Å et un, plus éloigné à environ 2,25 Å. Cette dernière liaison dite 'longue' a déjà été remarquée dans d'autres antimonates(III) (Douglade, Mercier & Vivier, 1978).

Les atomes d'oxygène  $\text{O}(2a)$ ,  $\text{O}(6a)$ ,  $\text{O}(5a)$ ,  $\text{O}(3a)$ ,  $\text{O}(1a)$  et  $\text{O}(4d)$  sont liés aux atomes d'antimoine  $\text{Sb}(3a)$ ,  $\text{Sb}(1a)$ ,  $\text{Sb}(2d)$  par des liaisons courtes. En ne tenant compte que de ces liaisons la projection de la structure sur le plan (010) (Fig. 1) fait apparaître l'existence d'un motif élémentaire  $(\text{Sb}_3\text{O}_6)^{3-}$  (atomes hachurés sur la Fig. 1). Ce dernier est représenté sur la Fig. 2 dans la direction [010]. Ces motifs élémentaires sont liés entre eux pour former des rubans  $(\text{Sb}_3\text{O}_6)_n^{3n-}$ .

Tableau 5. *Environnement de l'atome d'antimoine*

Modèle théorique	Liaisons équatoriales		Liaisons axiales							
	$AX_2$ éq.	$AX_3$ éq.	$AX_1$ éq.	$AX_4$ éq.	$X_1AX_4$ 180°	$X_2AX_3$ 120°	$X_4AX_3$ 90°	$X_4AX_2$ 90°	$X_1AX_3$ 90°	$X_1AX_2$ 90°
Sb(1)	1,954 (7)	1,980 (6)	2,114 (9)	2,278 (8)	155,0 (3)	99,86 (3)	73,49 (1)	91,30 (4)	81,72 (3)	90,06 (3)
Sb(2)	1,937 (7)	1,986 (8)	2,164 (8)	2,201 (9)	151,5 (3)	98,22 (4)	75,53 (2)	92,95 (3)	76,00 (3)	89,78 (4)
Sb(3)	1,931 (6)	1,968 (8)	2,216 (8)	2,185 (8)	162,5 (4)	94,57 (3)	78,48 (1)	85,95 (3)	86,78 (3)	85,93 (3)

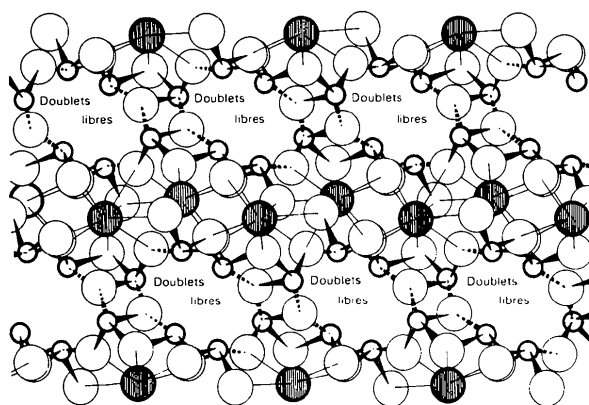


Fig. 3. Projection de quatre mailles sur le plan (010) mettant en évidence les feuillet.

La cohésion de la structure est assurée par des liaisons longues formant à partir de ces rubans des feuillet ondulés (Fig. 3). Chaque feuillet comporte en son sein des tunnels à l'intérieur desquels se placent les doublets libres  $5s^2$ . Le baryum permet la jonction entre les différents feuillet par des liaisons oxygène-baryum-oxygène de longueur proche de 2,80 Å.

Les atomes d'hydrogène des groupements OH n'ont pu être localisés par étude d'une synthèse de Fourier 'différence' tridimensionnelle.

### Influence de la paire non liée sur les environnements de l'antimoine

Gillespie (1972) a développé une théorie expliquant la distorsion observée dans les polyèdres de coordination de l'atome d'antimoine en considérant que le volume occupé par la paire non liée est supérieur à celui des paires liées. Anderson, Aström, Galy & Meunier (1973) expliquent les valeurs des angles des liaisons O-Sb-O par le fait que le cation  $\text{Sb}^{3+}$  intéressé n'est pas au centre du polyèdre de coordination.

Dans la structure précédemment étudiée, l'environnement de  $\text{Sb}^{3+}$  vérifie cette hypothèse; il est du type bipyramidal à base triangulaire  $AX_{(3+1)E}$ .

La prise en compte de l'atome d'oxygène situé à une distance d'environ 2,22 Å des atomes d'antimoine de

Tableau 6. *Valeur de  $V$  (Å<sup>3</sup>) pour quelques composés de  $\text{Sb}^{3+}$  et oxydes*

	$V$		$V$
$\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$	20	$\text{NaSb}_5\text{O}_8$	17,3
$\text{KSb}_3\text{O}_5$	19,1	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (cubique)	16,8
$\text{BaSb}_3\text{O}_5(\text{OH})$	18,1	$\text{TiO}_2$	15

l'unité asymétrique, place ceux-ci dans une bipyramide à base triangulaire déformée. En position équatoriale, deux atomes d'oxygène ( $X_2, X_3$ ) forment avec le doublet  $5s^2$  la base du polyèdre de coordination; les longueurs de liaison  $\text{Sb}-X_2$ ,  $\text{Sb}-X_3$  sont de 2 Å environ. En position axiale, deux atomes d'oxygène  $X_1$  et  $X_4$  se trouvent à des distances moyennes respectives de 2,12 et 2,22 Å. La structure  $\text{BaSb}_3\text{O}_5(\text{OH})$  vérifie pour les trois atomes d'antimoine de l'unité asymétrique les résultats déjà trouvés pour les composés de l'antimoine(III) précédemment étudiés (Maraine & Pérez, 1977). L'effet répulsif du doublet  $5s^2$  est confirmé par la valeur des angles de liaison par rapport au modèle théorique (Tableau 5). L'arrangement des divers polyèdres conduit à des chaînes  $(\text{Sb}_3\text{O}_6)_n^{3n-}$  liées entre elles par des liaisons longues qui sont déterminantes pour la cohésion du réseau cristallin.

### Conclusion

Ce travail et l'étude structurale de  $\text{KSb}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaSb}_5\text{O}_8$  et  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$  effectués par ailleurs (Sauvage, Maraine & Pérez, 1976) nous ont conduit à porter notre attention sur l'environnement de l'atome d'antimoine au degré d'oxydation III et plus spécialement sur l'influence stéréochimique de la paire non liée de cet atome.

La méthode d'approche du modèle réel doit tenir compte simultanément des liaisons normales  $\text{Sb}-\text{O}$  (2 Å), et des liaisons longues ( $\approx 2,25$  Å), de la paire non liée et de l'influence de celle-ci sur les liaisons et les angles O-Sb-O. Anderson & Aström (1972) ont comparé le volume moyen d'un atome d'oxygène dans les structures compactes et dans les structures comportant une paire non liée mettant ainsi en évidence la stéréoactivité de celle-ci; l'assimilation du volume de la

paire non liée  $5s^2$  à celui d'un atome d'oxygène comme l'ont montré Galy, Meunier, Anderson & Aström (1975) conduit à un volume  $V$  par anion comparable à celui des structures compactes.  $BaSb_3O_5(OH)$  dont le volume moyen  $V$  par atome d'oxygène est de  $18,1 \text{ \AA}^3$  entre bien dans le cadre de cette approximation (Tableau 6).

#### Références

- ANDERSON, S. & ASTRÖM, R. (1972). *Solid State Chemistry*. Proc. 5th Mater. Res. Symp., p. 7. NBS Spec. Publ. No. 364.
- ANDERSON, S., ASTRÖM, R., GALY, J. & MEUNIER, G. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 187–190.
- BOUAZIZ, R. (1961). *Ann. Chim. (Paris)*, pp. 356–360.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COFFEEN, J. (1956). *J. Am. Ceram. Soc.* **39**, 154–158.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DOUGLADE, J., MERCIER, R. & VIVIER, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3163–3168.
- FELTEN, E. (1957). *Am. Soc. Test. Mater.*, Polytechnic Inst. Brooklyn, New York.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSON, S. & ASTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand-Rheinhold.
- MARAINE, P. & PÉREZ, G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1158–1163.
- SAUVAGE, J. P., MARAINE, P. & PÉREZ, G. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 549–555, 556–563.

*Acta Cryst.* (1980). **B37**, 15–19

## Structure du Métagallate de Lithium Octahydraté, $LiGaO_2 \cdot 8H_2O$

PAR C. CARANONI ET L. CAPELLA

*Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 545, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 4, France*

ET R. HASER ET G. PÈPE

*Centre de Recherches sur les Mécanismes de Croissance Cristalline, CNRS, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille CEDEX 2, France*

(Reçu le 21 janvier 1980, accepté le 11 septembre 1980)

#### Abstract

Crystals of  $LiGaO_2 \cdot 8H_2O$  are trigonal ( $P3c1$ ) with  $a = b = 6.804$  (7),  $c = 25.60$  (2)  $\text{\AA}$  and  $Z = 4$ . The structure was solved by a three-dimensional Fourier synthesis and refined by means of full-matrix least-squares calculations. The final  $R$  value is 0.061 for 569 observed reflexions. Each metallic ion is surrounded by a tetrahedral distribution of O atoms; two of the O atoms are linked together and to the others by hydrogen bonds, in a cavity induced by the nearest tetrahedra. The possibility of an isostructural exchange between Ga and Li atoms on each metallic site is apparent.

#### Introduction

La détermination de la structure du métagallate de lithium octahydraté,  $LiGaO_2 \cdot 8H_2O$ , comme celle de

$LiGaO_2 \cdot 6H_2O$  publiée antérieurement (Caranoni, Pèpe & Capella, 1978), s'insère dans l'étude du diagramme de phases du mélange binaire  $H_2O$ – $LiGaO_2$ . Elle permet entre autres de savoir si le gallium conserve la coordinence 4 déjà constatée dans l'hexahydrate et dans le métagallate(III) de lithium anhydre (Marezio, 1965).

$LiGaO_2 \cdot 8H_2O$  est la phase qui participe à l'eutexie (272,4 K) et qui est stable, en solution, jusqu'à 301,5 K. Elle peut être observée à l'état métastable jusqu'à 314 K (Caranoni & Carbonnel, 1976). Les cristaux utilisés pour les mesures radiocristallographiques sont obtenus à partir d'une solution saturée en  $LiGaO_2$ , conservée à l'abri de  $CO_2$  et dont la température est progressivement abaissée durant plusieurs jours depuis l'ambiante jusqu'à 279 K. Ils se présentent sous forme de plaquettes hexagonales incolores. Le métagallate de lithium anhydre,  $LiGaO_2$ , est préparé comme précédemment (Caranoni *et al.*, 1978).

0567-7408/81/010015-05\$01.00

© 1981 International Union of Crystallography