

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) Å 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

Données expérimentales

Les études radiocristallographiques préliminaires effectuées sur chambre de précession ont permis de déterminer la maille cristalline. La détermination de la structure confirme l'appartenance de ce sel au groupe d'espace $P3c1$ (Caranoni & Capella, 1980).

Les mesures d'intensité des réflexions ont été effectuées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 à l'aide de la radiation $\text{Cu } K\alpha$. Les conditions de mesure étaient les suivantes: balayage $\theta-2\theta$, la vitesse de balayage étant proportionnelle à l'intensité et l'angle de balayage $\Delta\theta$ augmentant avec θ suivant la formule: $\Delta\theta = (1 + 0,2 \text{ tg } \theta)^\circ$. Le bruit de fond a été mesuré de part et d'autre de chaque réflexion avec un angle de balayage moitié de celui du pic, le temps de balayage étant inversement proportionnel à son intensité. Les mesures ont été effectuées jusqu'à $\theta \leq 30^\circ$.

Les intensités de quatre réflexions de référence (intenses et réparties dans l'espace) ont été relevées toutes les cent mesures dans le but de contrôler la stabilité du cristal et l'électronique de l'appareillage. Leur variation n'étant pas significative, aucune correction n'a été effectuée.

Le cristal utilisé était approximativement taillé en forme de prisme rectangulaire de dimensions: $0,11 \times 0,12 \times 0,14$ mm. La valeur mesurée de la densité relative étant 1,65, la valeur calculée du coefficient d'absorption pour la radiation $\text{Cu } K\alpha$ est $\mu_l = 4,3 \text{ mm}^{-1}$. En conséquence le facteur de transmission varie très peu en fonction de l'angle de Bragg et nous n'avons pas fait de correction systématique d'absorption sur les 4672 réflexions non nulles, mesurées sur le demi-espace réciproque. Une valeur moyenne des intensités correspondant aux réflexions équivalentes en raison des éléments de symétrie du cristal a été calculée. Finalement un fichier de 569 réflexions indépendantes [$I > 3\sigma(I)$] a été retenu pour résoudre la structure.

Résolution de la structure et affinement

La maille cristalline contient quatre entités $\text{LiGaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Dans le groupe $P3c1$ suivant que l'atome est en position générale ou particulière (sur un axe ternaire), le nombre de positions atomiques équivalentes est 6 ou 2. En conséquence, les atomes métalliques sont situés sur les axes de symétrie et initialement un atome de gallium a été placé à l'origine. Le deuxième atome de gallium et les atomes d'oxygène ont ensuite été positionnés successivement dans la maille par analyses de Fourier et Fourier-différence. A ce stade de la résolution, ces analyses nous conduisent à envisager une répartition désordonnée des atomes sur les sites métalliques. En effet, dans la demi-maille, la densité électronique d'un atome de gallium apparaît trop grande pour occuper le centre de chacun des deux

tétraèdres construits sur les atomes d'oxygène situés autour de l'axe ternaire $[00z]$. Inversement sur l'axe ternaire $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}z]$, au centre de deux autres tétraèdres d'oxygène, subsistent sur les sections de Fourier-différence deux positions pour lesquelles la densité électronique est nettement supérieure à celle d'un atome de lithium.

En fonction du poids relatif de ces différentes positions sur les cartes de densité électronique, l'hypothèse suivante d'occupation des sites métalliques a donc été envisagée:

– Par rapport à l'occupation normale du site, l'atome de gallium situé à l'origine a le degré d'occupation $\frac{1}{2}$, c'est-à-dire qu'une fois sur deux il est remplacé par un atome de lithium.

– En $(00\frac{1}{4})$ le degré d'occupation du gallium est $\frac{3}{4}$.

– En $(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0,145)$ il est de $\frac{1}{4}$ tandis qu'en $(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; -0,101)$ il est encore de $\frac{1}{4}$.

Pour les sites $(00z)$ et $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z)$, le nombre de positions équivalentes étant deux, on retrouve bien les quatre atomes de gallium (ou de lithium) au total.

En affectant à l'ensemble des atomes un facteur d'agitation thermique isotrope de 2 \AA^2 , calculé à l'aide de la méthode statistique de Wilson (1942), cette hypothèse conduit à l'indice résiduel $R (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 21\%$.

Les atomes de gallium, lithium et oxygène étant localisés, un essai d'affinement par moindres carrés (Prewitt, 1966) des coordonnées qui ne sont pas imposées par des positions particulières fait passer le facteur R à la valeur 0,17. Quelques cycles supplémentaires d'affinement sur les positions à affiner et sur le facteur de Debye-Waller simultanément conduisent à la valeur $R = 0,09$, tous les facteurs de structure ayant le même poids $w = 1$.

En tenant compte d'une part de la dispersion anormale relative au gallium, d'autre part de l'extinction secondaire conformément à la relation $|F_c| = |F_o|(1 + gI_c)$ proposée par Stout & Jensen (1968) et pour

Tableau 1. Coordonnées atomiques avec écarts types

	x	y	z × 10 ⁴	B (Å ²)
Ga, Li(1)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	-1014 (4)	1,84 (11)
Ga, Li(2)	0	0	0	1,47 (8)
Ga, Li(3)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1451 (6)	1,62 (13)
Ga, Li(4)	0	0	2493 (2)	1,32 (8)
O(1)	0,084 (2)	0,387 (2)	-1231 (4)	2,34 (22)
O(2)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-948 (8)	3,18 (38)
O(3)	0	0	-734 (8)	2,62 (34)
O(4)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	-277 (9)	3,28 (41)
O(5)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	151 (10)	3,63 (43)
O(6)	0,048 (2)	0,284 (2)	247 (4)	2,42 (22)
O(7)	0,277 (2)	0,383 (2)	1198 (4)	1,82 (19)
O(8)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	1381 (8)	2,50 (32)
O(9)	0	0	1772 (7)	1,77 (29)
O(10)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	2232 (8)	3,15 (40)
O(11)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	2442 (8)	2,65 (36)
O(12)	0,248 (2)	0,272 (2)	2726 (4)	2,17 (20)

Tableau 2. Distances et angles interatomiques

Taux de remplissage dans le site	Atome (1)	Atome (2)	Distance (Å) atome (1)-atome (2)	Atome (3)	Distance (Å) atome (2)-atome (3)	Angle (°)
(1)	0,453 (6) Ga(1) ou Li(1)	O(1)	1,89 (1)	O(4)	3,04 (2)	107,0 (6)
		O(4)	1,89 (2)			
(2)	0,547 (6) Ga(2) ou Li(2)	O(3)	1,88 (1)	O(6)	3,09 (2)	109,3 (6)
		O(6)	1,90 (1)			
(3)	0,250 (6) Ga (3) ou Li (3)	O(7)	1,89 (2)	O(10)	3,18 (2)	110,0 (6)
		O(10)	2,00 (2)			
(4)	0,750 (6) Ga(4) ou Li(4)	O(9)	1,85 (1)	O(12)	3,02 (2)	108,6 (6)
		O(12)	1,87 (1)			
Moyenne: 1,89						Moyenne: 108,7

Les liaisons hydrogène

L'analyse de la série de Fourier-différence réalisée dans le but de localiser les atomes d'hydrogène montre les faits importants suivants:

(1) On n'observe pas de densité électronique résiduelle au voisinage des atomes O(4) et O(10) de coordonnées respectives $(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; -0,0277)$ et $(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; 0,2232)$ et proches voisins des atomes métalliques (Fig. 1).

(2) Tous les autres atomes d'oxygène sont entourés de résidus positifs à la distance approximative O—H = 1 Å. Les atomes O(2), O(5), O(8) et O(11) situés sur l'axe ternaire $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}z]$ et qui ne sont plus directement liés à l'ion métallique Li⁺ ou Ga³⁺ sont dans ce cas.

Comparaison avec l'hexahydrate

La résolution de cette structure montre que dans l'octahydrate tous les atomes ont aussi un entourage tétraédrique. La présence de l'axe ternaire simplifie les Figs. 2 et 3 par rapport à leurs homologues dans l'hexahydrate (Caranoni *et al.*, 1978). Alors que dans ce dernier les déformations angulaires autour de l'atome de gallium sont parfois importantes ici les angles interatomiques s'écartent peu de l'angle tétraédrique. Les rayons ioniques et covalents du gallium et du lithium sont voisins. La possibilité d'échange isostructural Li—Ga sur les sites métalliques fait que dans LiGaO₂.8H₂O la stéréospécificité de l'entourage tétraédrique de chaque type de cation tend à s'atténuer. Il faut remarquer néanmoins que pour le site (3) où le lithium est prépondérant les distances métal—oxygène sont les plus grandes et qu'inversement pour le site (4) où le gallium est prépondérant la distance moyenne M—O est de l'ordre de 1,85 Å.

Comme dans l'hexahydrate, les différents tétraèdres d'oxygène sont liés entre eux par liaisons H. On note dans l'octahydrate, davantage d'homogénéité du point de vue des longueurs de ces liaisons dont la valeur

moyenne est 2,77 Å. Dans le sel le plus riche en eau, les deux atomes d'oxygène supplémentaires par molécule de gallate se placent sur l'axe ternaire disponible $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}z]$. D'après les valeurs calculées des distances O—O, ils établissent également de nouvelles liaisons hydrogène entre eux et avec les oxygènes tétraédriques (Fig. 4).

Finalement, en comparant la structure de ces deux sels, s'il y a une ressemblance géométrique évidente dans la distribution atomique en groupements tétraédriques autour des atomes métalliques, il existe une nette différence dans l'assemblage de ces tétraèdres entre eux. Dans la maille de l'octahydrate leur répartition ménage une grande cavité. La juxtaposition de plusieurs mailles suivant le plan (001) fait même apparaître l'existence d'un canal en forme de prisme droit à base dodécagonale. Ce canal admet pour axe de symétrie l'axe d'ordre trois $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}z]$.

La répartition des atomes dans la cavité le long de cet axe est partiellement représentée ($0,015 < z < 0,273$) sur la Fig. 4. Les coordonnées des atomes d'oxygène sont données dans le Tableau 1. Les positions des atomes d'hydrogène représentés correspondent aux coordonnées relevées sur les sections de Fourier-différence.

De la localisation des atomes d'hydrogène on déduit les remarques qui suivent:

(1) Deux atomes d'oxygène proches voisins des atomes métalliques ne peuvent pas appartenir à une molécule d'eau ou à un ion hydroxyle (OH)⁻. En conséquence l'existence de l'anion tétrahydroxogallate [Ga(OH)₄]⁻ signalé par Ivanov-Emin & Rabovik (1947) ne peut toujours pas être confirmée. La même constatation s'était en effet imposée après la résolution de la structure de l'hexahydrate.

(2) Alors que dans l'hexahydrate toutes les molécules d'eau sont liées aux cations, dans l'octahydrate deux d'entre elles ne le sont pas. Elles sont localisées dans un interstice de la structure que nous venons de définir et

retenues aux groupements cationiques par liaisons H uniquement. Jouant un rôle moins important dans l'édification de la structure, elles vont permettre à l'octahydrate de se transformer en hexahydrate à la température relativement basse de 301,5 K. Apparaisent alors forcément dans le sel le moins hydraté deux ponts oxygène intertétraédriques, signalés dans l'article correspondant.

Références

CARANONI, C. & CAPELLA, L. (1980). *J. Appl. Cryst.* **13**, 68–69.

CARANONI, C. & CARBONNEL, L. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 245–248.

CARANONI, C., PÈPE, G. & CAPELLA, L. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 741–745.

IVANOV-EMIN, B. N. & RABOVİK, Y. I. (1947). *J. Gen. Chem. USSR*, **17**, 1061–1069.

MAREZIO, M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 481–484.

PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.

WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151–152.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 19–23

Hexasodium Tetrasulfitopalladate(II) Dihydrate, $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A Structure with a Pronounced Rod Packing

BY DIETER MESSER, DIETRICH K. BREITINGER AND WALTER HAEGLER

Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen–Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen, Federal Republic of Germany

(Received 8 July 1980; accepted 18 August 1980)

Abstract

$\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the tetragonal space group $I4_1/a$, with $a = b = 16.488$ (1), $c = 10.663$ (2) Å, $Z = 8$. The final $R = 0.0406$ and $R_w = 0.0338$ for 1969 unique reflections. In the two independent $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$ complex anions with symmetry $\bar{4}$ all sulfite ligands are coordinated to the Pd atoms through S, yielding non-planar PdS_4 units. Remarkably long Pd–S bonds [2.316 (1) and 2.341 (1) Å] are caused by a strong *trans* influence of the sulfite ligand. The two independent anions are stacked alternately to form rods parallel to *c*. The interconnection of the anionic units within the rods and the coherence of the rods are effected by three independent sets of Na^+ ions. This arrangement of anionic rods produces channels filled with right- and left-handed homodromic helices of water molecules connected by cooperatively strengthened hydrogen bonds [distance O–H...O = 2.684 (10) Å]. Thus, a characteristic feature of the present structure is interpenetrating packings of non-polar (anionic columns) and polar rods (strings of water).

Introduction

Continuing our spectrometric and structural studies of sulfite complexes of platinum-group metals (Messer,

Breitinger & Haegler, 1979; Kehr, Breitinger & Bauer, 1980), we have obtained $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in single-crystal form and performed an X-ray structure analysis.

Experimental

Single crystals of $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been grown by a gel crystallization method. On a sodium silicate gel, containing 0.33 *M* PdCl_2 , 0.33 *M* acetic acid and free SO_2 , a layer of pure silicate gel was superposed, followed by a third gel layer with 1 *M* NaHSO_3 and 0.5 *M* acetic acid. Analyses for H, Na, Pd and SO_3^{2-} yielded satisfactory results (calculated: H 0.67, Na 22.97, Pd 17.71, SO_3 53.32%; found: H 0.7, Na 23.4, Pd 17.5, SO_3 50.4%).

Crystal data

$\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 600.6$, tetragonal, $a = b = 16.488$ (1), $c = 10.663$ (2) Å, $V = 2898.8$ (3) Å³, $Z = 8$, $D_m = 2.69$, $D_c = 2.75$ Mg m⁻³, $F(000) = 2272$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.92$ mm⁻¹. Rotation and Weissenberg photographs pointed to systematic absences characteristic for the space group $I4_1/a$, which was later confirmed by the automatic data collection. Cell parameters were refined by least squares from 22