

Regaya Ksiksi, Mohsen Graia,
Ahmed Driss et Tahar Jouini*Département de Chimie, Faculté des Sciences,
1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

Correspondence e-mail: tahar.jouini@fst.rnu.tn

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 293\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{V}-\text{O}) = 0.002\text{ \AA}$
 R factor = 0.030
 wR factor = 0.093
Data-to-parameter ratio = 12.2For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Décavanadate sel double de dilithium et tétra-
ammonium décahydrate, $(\text{NH}_4)_4\text{Li}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

In the title compound, the centrosymmetric polyanion consists of ten VO_6 edge-sharing distorted octahedra. Each of the two Li^+ cations is surrounded by six water molecules in a distorted octahedral arrangement. The $\text{V}\cdots\text{V}$ distances are in the range 3.078 (5)–3.101 (5) Å and the four types of $\text{V}-\text{O}$ bond lengths are in the range 1.601 (2)–2.361 (2) Å. The title compound is isostructural with $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. It provides the first example of a decavanadate salt of a lithium cation.

Reçu le 24 mai 2004
Accepté le 15 juillet 2004
Internet 24 juillet 2004

Commentaire

L'anion décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (Fig. 1) est l'un des polyoxoanions les plus étudiés (Strukan *et al.*, 1999). En effet, on relève en bibliographie de nombreuses études structurales détaillées des phases contenant cet anion: $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Durif *et al.*, 1980), $\text{Ca}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (Swallow *et al.*, 1966), $\text{Sr}_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Nieto *et al.*, 1993), $\text{K}_2\text{Zn}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Evans, 1966), $\text{Cs}_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rigotti *et al.*, 1983), $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Eglmeier *et al.*, 1993), $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Fratzky *et al.*, 2000) et $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Lee & Joo, 2003). Cependant, aucun composé décavanadate au lithium n'a été, à notre connaissance, encore étudié.

Notre composé renferme le cluster centrosymétrique $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$. Il est formé par dix octaèdres VO_6 partageant des arêtes. Les distances $\text{V}-\text{O}$, dans ces groupements, dépendent du type d'atome d'oxygène impliqué: elles sont comprises entre 1,601 (2) et 1,627 (2) Å pour les atomes d'oxygène

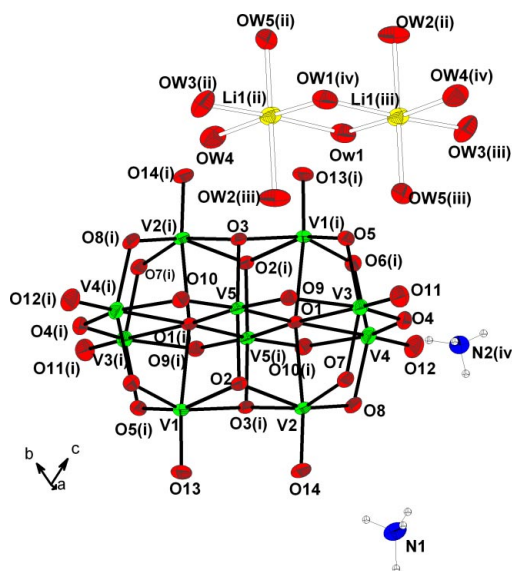


Figure 1

Représentation d'un groupement décavanadate. Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité d'existence. Clef: Ellipsoïdes vert (V), jaune (Li), bleue (N) et rouge (O).

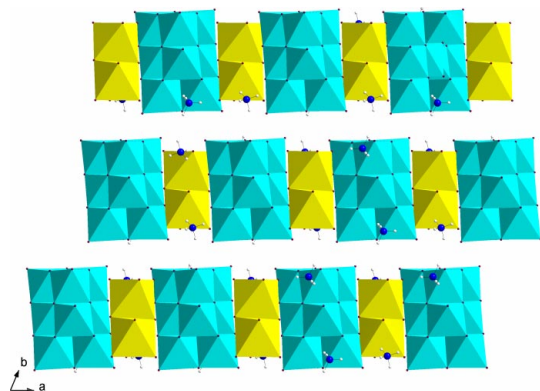


Figure 2
Projection de la structure selon *c* montrant sa cohésion par les liaisons hydrogène. Clef: Les polyèdres bleu; VO₆ et jaune Li(H₂O)₆; sphères bleue (N).

terminaux, entre 1,693 (2) et 2,066 (2) Å pour les atomes d'oxygène doublement liés, entre 1,914 (2) et 2,036 (2) Å pour les atomes d'oxygène triplement liés et entre 2,132 (2) et 2,361 (2) Å pour les atomes d'oxygène hexacoordinés. Les distances V...V varient de 3,078 (2) à 3,101 (1) Å. Ces longueurs ainsi que les angles de liaisons dans l'anion [V₁₀O₂₈]⁶⁻ sont en accord avec celles relevées dans la littérature (Strukan *et al.*, 1999; Evans, 1966).

Les cations Li⁺ hexacoordinés par des molécules d'eau forment par mise en commun d'arrêtes des dimères centrosymétriques Li₂(H₂O)₁₀²⁺. Les distances Li—O varient de 2,084 (5) à 2,270 (5) Å.

Ces différents groupements s'empilent en couches parallèles au plan (010) (Fig. 2). La cohésion entre couches est assurée par des liaisons hydrogène de type N—H...O et O—H...O. Les cations ammonium établissent des liaisons hydrogène avec le groupement décavanadate. La structure de ce composé est isotype de celle du composé (NH₄)₄Na₂[V₁₀O₂₈].10H₂O.

La comparaison des paramètres de maille du composé étudié avec la phase (NH₄)₄Na₂[V₁₀O₂₈].10H₂O montre que les paramètres de maille *a* et *b* diminuent comme on pouvait s'y attendre suite au remplacement de Na⁺ par Li⁺, mais le paramètre *c* augmente de façon inattendue. L'examen des différents distances inter-atomique révèle l'allongement des interactions hydrogène dans le composé étudié. En effet elles varient de 2,795 à 3,039 Å pour la phase (NH₄)₄Na₂[V₁₀O₂₈].10H₂O et de 2,851 (3) à 3,305 (4) Å pour la phase (NH₄)₄Li₂[V₁₀O₂₈].10H₂O. Ceci pourrait s'expliquer par la formation de liaisons Li—O à caractère covalent entraînant une moindre polarisation du lithium et un allongement des liaisons hydrogène, avec pour conséquence l'allongement du paramètre *c*.

Partie expérimentale

Le composé (NH₄)₄Li₂[V₁₀O₂₈].10H₂O a été préparé par dissolution des réactifs NH₄VO₃ (Fluka, 99,5%) et LiNO₃ (Prolabo, 99%) dans l'eau pure. Les rapports molaires sont NH₄VO₃—LiNO₃ = 2:1. Le pH de la solution est environ égal à 5. On ajoute progressivement de l'eau pure jusqu'à dissolution totale, le mélange réactionnel est

ensuite transvasé dans un cristalliseur et mis à l'étuve à une température 343 K. Après trois jours, l'évaporation lente de la solution conduit à la formation de cristaux orange de forme parallélépipédique.

Données cristallines

(NH₄)₄Li₂[V₁₀O₂₈].10H₂O
M_r = 1223,61
Triclinique, P1̄
a = 8,523 (2) Å
b = 10,272 (2) Å
c = 11,110 (2) Å
α = 68,42 (2)°
β = 87,05 (2)°
γ = 67,80 (2)°
V = 833,1 (3) Å³

Z = 1
D_x = 2,439 Mg m⁻³
Mo Kα radiation
Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
θ = 2–27°
μ = 2,80 mm⁻¹
T = 293 (2) K
Bloc, orange
0,58 × 0,29 × 0,14 mm

Collection des données

Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4
Balayage ω/2θ
Correction d'absorption: balayage
ψ (North *et al.*, 1968)
T_{min} = 0,392, T_{max} = 0,676
7758 réflexions mesurées
3628 réflexions indépendantes
3387 réflexions avec I > 2σ(I)

R_{int} = 0,002
θ_{max} = 27,0°
h = -10 → 0
k = -13 → 12
l = -14 → 14
2 réflexions de référence
fréquence: 120 min
variation d'intensité: 1%

Affinement

Affinement à partir des F²
R[F² > 2σ(F²)] = 0,030
wR(F²) = 0,093
S = 1,16
3628 réflexions
298 paramètres

Affinement des atomes d'hydrogène: combinaisons de cycles avec ou sans contraintes
w = 1/[σ²(F_o²) + (0,0537P)² + 0,7843P] where P = (F_o² + 2F_c²)/3
(Δ/σ)_{max} = 0,004
Δρ_{max} = 0,73 e Å⁻³
Δρ_{min} = -0,66 e Å⁻³

Tableau 1

Distances et liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
OW1—H1...O5	0,83 (4)	2,11 (2)	2,912 (3)	164 (3)
OW1—H2...O13 ⁱ	0,81 (4)	2,44 (3)	3,130 (3)	144 (3)
OW2—H3...O9 ⁱⁱ	0,83 (4)	2,066 (18)	2,895 (3)	178 (4)
OW2—H4...O6	0,83 (4)	2,03 (4)	2,851 (3)	174 (3)
OW3—H5...O7	0,84 (3)	2,032 (19)	2,851 (3)	166 (4)
OW3—H6...O13 ⁱⁱⁱ	0,84 (4)	2,20 (2)	2,985 (3)	156 (3)
OW3—H6...O14 ⁱⁱⁱ	0,84 (4)	2,62 (3)	3,187 (3)	126 (3)
OW4—H7...O8 ^{iv}	0,80 (2)	2,196 (18)	2,975 (3)	166 (3)
OW4—H8...O3	0,81 (2)	2,095 (18)	2,902 (3)	176 (4)
OW5—H9...O4	0,83 (2)	2,112 (19)	2,890 (3)	157 (3)
OW5—H10...OW2 ^v	0,81 (2)	2,59 (2)	3,305 (4)	150 (3)
N1—H11...O14	0,83 (2)	2,04 (2)	2,848 (3)	163 (3)
N1—H12...O10 ^{vi}	0,84 (2)	2,08 (2)	2,866 (3)	154 (3)
N1—H12...O9 ⁱⁱⁱ	0,84 (2)	2,58 (3)	3,009 (3)	113 (3)
N1—H13...OW4 ^{vi}	0,83 (2)	2,26 (2)	3,070 (3)	167 (3)
N1—H13...OW3	0,83 (2)	2,58 (3)	3,028 (4)	116 (3)
N1—H14...O2 ⁱⁱⁱ	0,83 (2)	2,17 (2)	2,943 (3)	156 (3)
N1—H14...O7 ⁱⁱⁱ	0,83 (2)	2,59 (3)	3,040 (3)	115 (3)
N2—H15...O12 ^{vii}	0,80 (2)	2,34 (3)	2,841 (3)	121 (3)
N2—H15...O11 ⁱⁱⁱ	0,80 (2)	2,41 (3)	3,113 (3)	146 (3)
N2—H16...O13	0,80 (3)	2,09 (2)	2,884 (3)	172 (4)
N2—H17...O6 ^{viii}	0,79 (2)	2,40 (3)	2,986 (3)	131 (3)
N2—H17...O5 ^{ix}	0,79 (2)	2,42 (2)	3,178 (3)	160 (3)
N2—H17...O4 ^{ix}	0,79 (2)	2,54 (3)	3,076 (3)	126 (3)
N2—H18...OW5 ^{vii}	0,80 (2)	2,32 (2)	3,108 (4)	169 (4)

Codes de symétrie: (i) *x, y, 1 + z*; (ii) *-1 - x, 1 - y, 1 - z*; (iii) *-x, -y, 1 - z*; (iv) *x - 1, 1 + y, z*; (v) *1 + x, y - 1, 1 + z*; (vi) *1 + x, y - 1, z*; (vii) *1 - x, -y, 1 - z*; (viii) *-x, 1 - y, -z*; (ix) *x, y, z - 1*.

Les atomes H des molécules d'eau et des atomes d'azote ont été contraints (O—H = 0,82 Å, H...H = 1,37 Å et N—H = 0,85 Å). De plus l'instruction AFIX 02 de SHELXL97 (Sheldrick, 1997) a été

appliquée pour contraindre leurs facteurs d'agitation thermique par rapport aux atomes porteurs.

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *MolEN* (Fair, 1990); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Références

- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn, Allemagne.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Durif, A., Averbuch-Pouchot, M. T. & Guitel, J. C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 680–682.
- Eglmeier, C., Range, K.-I., Kleynhans, A. & Heyns, A. M. (1993). *S. Afr. J. Chem.* **46**, 7–13.
- Evans, H. T. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 967–977.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN*. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Fratzky, D., Schneider, M., Rabe, S. & Meisel, M. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 740–741.
- Lee, U. & Joo, H. C. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, i122–i124.
- Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
- Nieto, J. M., Salagre, P., Medina, F. & Sueiras, J. E. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 1879–1881.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Rigotti, G., Rivero, B. E. & Castellano, E. E. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 197–201.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* et *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Strukan, N., Cindric, M. & Kamenar, B. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 291–293.
- Swallow, A. G., Ahmed, F. R. & Barnes, W. H. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 397–405.