

Sel mixte de lithium et de sodium eicosahydrate,
 $\text{Na}_{5.22}\text{Li}_{0.78}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ Regaya Ksiksi, Mohsen Graia et
Tahar Jouini*Département de Chimie, Faculté des Sciences,
1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

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

The structure of the title compound, sodium lithium decavanadate eicosahydrate, $\text{Na}_{5.22}\text{Li}_{0.78}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, is characterised by $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ polyanions which are linked by hydrogen bonds and Na^+ ions. The centrosymmetric $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ polyanion consists of ten distorted VO_6 edge-sharing octahedra.

Reçu le 26 mai 2005
Accepté le 28 juin 2005
Internet 16 juillet 2005

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 298\text{ K}$
Mean $\sigma(\text{V}-\text{O}) = 0.002\text{ \AA}$
Disorder in main residue
 R factor = 0.029
 wR factor = 0.071
Data-to-parameter ratio = 12.2

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

Commentaire

L'anion décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ est l'un des polyoxoanions les plus étudiés (Strukan *et al.*, 1999), sans doute parce qu'il intervient dans les systèmes biologiques (Eglmeier *et al.*, 1993). De nombreuses études structurales détaillées de phases contenant cet anion $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ et un cation monovalent ou des cations monovalents mixtes ont été réalisées: $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Fratzky *et al.*, 2000), $\text{K}_4\text{Na}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Lee & Joo, 2003), $\text{Cs}_4\text{H}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rigotti *et al.*, 1987), $(\text{NH}_4)_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Eglmeier *et al.*, 1993), $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Durif & Averbuch-Pouchot, 1982) et $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Xu *et al.*, 1996). Les deux derniers composés sont les seuls composés décavanadates de sodium hydratés connus jusqu'à présent. Dans le cadre d'une contribution à l'étude de cette famille de composés nous avons publié récemment l'étude structurale détaillée du premier décavanadate au lithium, $(\text{NH}_4)_4\text{Li}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ksiksi *et al.*, 2004). Le composé $\text{Na}_{5.22}\text{Li}_{0.78}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, objet de ce travail, est un décavanadate mixte de sodium et de lithium.

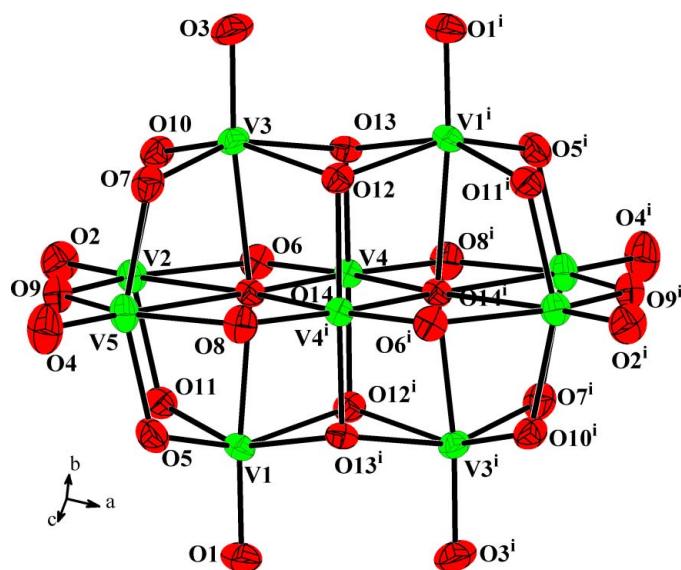


Figure 1

Représentation d'un groupement décavanadate. Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 50% de probabilité d'existence. Légende: sphères: verte V, rouge O. [Code de symétrie: (i) $1 - x, 2 - y, -z$.]

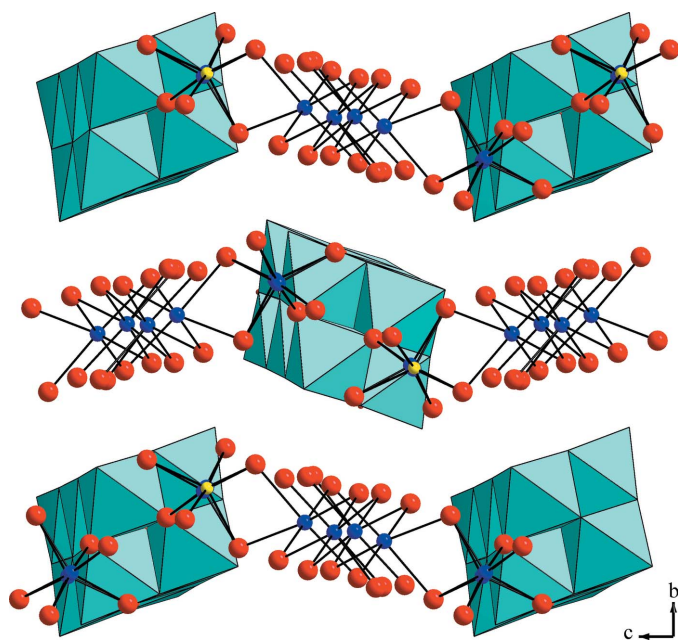


Figure 2

Vue perspective présentant la progression des chaînes de polyèdres des cations monovalents et leur connexion aux groupements décavanadates. Légende: les polyèdres: vert VO₆; sphères: verte V, bleue Na, jaune Li, rouge O.

Notre composé renferme le cluster centrosymétrique [V₁₀O₂₈]⁶⁻ (Fig. 1). Il est formé par dix octaèdres VO₆ interconnectés par partage d'arrêtes. Les distances V—O, dans ces groupements, dépendent du type d'atome d'oxygène impliqué: elles sont comprises entre 1,606 (2) et 1,625 (2) Å pour les atomes d'oxygène terminaux, entre 1,697 (2) et 2,090 (2) Å pour les atomes d'oxygène doublement liés, entre 1,923 (2) et 2,024 (2) Å pour les atomes d'oxygène triplement liés et entre 2,052 (2) et 2,329 (2) Å pour les atomes d'oxygène hexacoordonnés. Les distances V...V varient de 3,067 (7) à 3,114 (7) Å. Ces longueurs ainsi que les angles de liaisons dans l'anion [V₁₀O₂₈]⁶⁻ sont en accord avec celles relevées dans la littérature (Ksiksi *et al.*, 2004; Evans, 1966).

Parmi les trois atomes monovalents, deux occupent totalement leurs sites (Na1 et Na2). Le troisième atome monovalent est délocalisé sur trois positions Na3, Na4 et Li5. Le modèle désordonné a été affiné en utilisant les outils disponibles sous *SHELXL97* (Sheldrick, 1997) (leurs taux d'occupation respectifs sont 39, 22 et 39%).

Dans les polyèdres Na1O₆ et Na2O₆ les distances Na—O varient de 2,20 (3) à 2,459 (3) Å. Ces valeurs sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature (Durif & Averbuch-Pouchot, 1982).

Dans le polyèdre MO(H₂O)₄ (M = Li, Na), la distance moyenne M—O est de 2,265 Å; elle est comprise entre celles signalé pour les polyèdres de même coordinance LiO₅ (1,99–2,06 Å) et NaO₅ (2,473–2,478 Å) (Iwata *et al.*, 1995; Miessen & Hoppe, 1987; Matveeva *et al.*, 1973).

Ces différents groupements s'empilent en couches parallèles au plan (100) (Fig. 2). La cohésion entre couches est

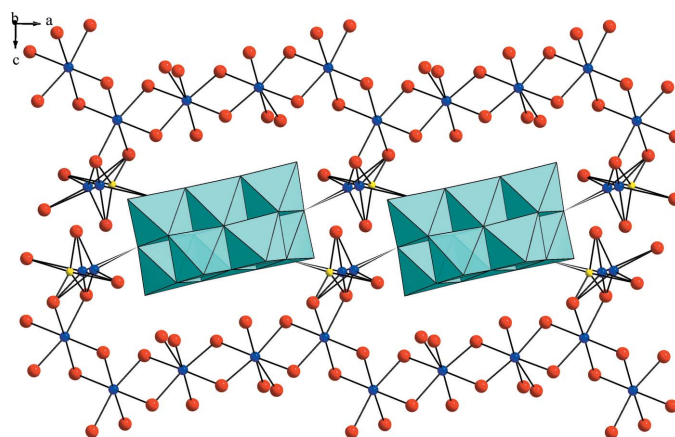


Figure 3

Représentation d'une couche formée par les groupements décavanadates et les polyèdres des cations monovalents. Légende: les polyèdres: vert VO₆; sphères: verte V, bleue Na, jaune Li, rouge O. Les atomes d'hydrogène ainsi que le désordre de l'atome OW7 ont été omis pour la clarté du dessin.

assurée par des liaisons hydrogène O—H...O (Tableau 1).

Dans une couche les atomes monovalents sont disposés en chaînes entre lesquelles sont imbriqués les anions décavanadates (Fig. 3). La cohésion dans une couche est assurée d'une part par la mise en commun de sommets oxygène entre les groupements décavanadates et les polyèdres des atomes monovalents et d'autre part par les liaisons hydrogène O—H...O (Tableau 1).

Notre composé Na_{5,22}Li_{0,78}[V₁₀O₂₈]·20H₂O diffère du composé Na₆[V₁₀O₂₈]·18H₂O (Durif & Averbuch-Pouchot, 1982), d'une part par la présence d'un faible taux de lithium et d'autre part par l'arrangement des polyèdres de coordination des cations monovalents. En effet, dans le composé Na₆[V₁₀O₂₈]·18H₂O les octaèdres NaO₆ ne forment pas un arrangement infini de chaînes: deux octaèdres NaO₆ et un polyèdre NaO₇ constituent des groupements Na₃O₁₄ par partage d'une arête et d'une face.

Partie expérimentale

Un mélange de NaVO₃ (Prolabo, 98%) et V₂O₅ (Fluka, 99,9%), pris dans les rapports molaires 1:2, a servi pour la préparation de la phase Na_{5,22}Li_{0,78}[V₁₀O₂₈]·20H₂O. La méthode consiste à dissoudre complètement les réactifs sous agitation magnétique dans un volume minimum d'eau distillée. Par la suite le pH de la solution est ajusté à une valeur égale à 6 par addition de LiOH (Prolabo, 99%). La solution obtenue est ramenée à la température ambiante; après une semaine il y a apparition de cristaux orange de forme prismatique.

Données cristallines

Na_{5,22}Li_{0,78}[V₁₀O₂₈]·20H₂O
M_r = 1443,14
 Monoclinique, *P*2₁/*n*
a = 12,524 (3) Å
b = 13,027 (2) Å
c = 13,008 (4) Å
 β = 90,47 (2)°
V = 2122,2 (9) Å³
Z = 2

D_x = 2,258 Mg m⁻³
 Mo K α radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 θ = 2–27°
 μ = 2,28 mm⁻¹
T = 298 (2) K
 Prisme, orange
 0,58 × 0,58 × 0,14 mm

Collection des données

Diffractionnètre Enraf–Nonius
CAD-4
Balayage $\omega/2\theta$
Correction d'absorption: ψ scan
(North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,290$, $T_{\max} = 0,727$
4812 réflexions mesurées
4600 réflexions indépendantes
3894 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,029$
 $wR(F^2) = 0,071$
 $S = 1,07$
4600 réflexions
377 paramètres
Traitement des atomes H: voir
ci-dessous

$R_{\text{int}} = 0,021$
 $\theta_{\text{max}} = 27,0^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 15$
 $k = 0 \rightarrow 16$
 $l = -16 \rightarrow 16$
2 réflexions de référence
fréquence: 120 min
variation d'intensité: 2%

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0277P)^2 + 1,9469P]$ où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,31 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,39 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Correction d'extinction:
SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
Coefficient d'extinction:
0,00071 (12)

Tableau 1

Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
OW1—H1...O3	0,78 (3)	2,04 (3)	2,818 (3)	176 (4)
OW1—H2...O6	0,79 (3)	2,37 (3)	3,071 (3)	147 (3)
OW1—H2...O10	0,79 (3)	2,61 (3)	3,207 (3)	133 (3)
OW2—H3...O4	0,82 (3)	2,09 (3)	2,896 (3)	168 (3)
OW2—H4...O11	0,77 (3)	2,01 (3)	2,754 (3)	163 (4)
OW3—H5...O8 [†]	0,79 (3)	2,22 (3)	2,998 (3)	170 (4)
OW3—H6...OW8	0,74 (3)	2,54 (3)	3,258 (5)	165 (5)
OW4—H7...OW7B	0,78 (3)	2,19 (3)	2,938 (5)	161 (4)
OW4—H8...O12	0,78 (3)	2,13 (3)	2,896 (3)	167 (4)
OW5—H9...O6	0,79 (3)	2,10 (4)	2,866 (3)	163 (4)
OW5—H10...OW10	0,85 (3)	2,58 (3)	3,420 (5)	173 (4)
OW6—H11...O2	0,81 (3)	2,17 (3)	2,930 (3)	155 (4)
OW6—H12...O4	0,76 (3)	2,18 (3)	2,857 (3)	149 (4)
OW6—H12...O1	0,76 (3)	2,44 (4)	2,977 (3)	128 (4)
OW7B—H13...O7	0,78 (3)	2,21 (3)	2,955 (5)	159 (5)
OW7B—H14...O5	0,77 (3)	2,06 (3)	2,814 (5)	167 (4)
OW8—H15...O7	0,81 (4)	2,20 (4)	2,984 (4)	163 (5)
OW8—H16...O2	0,85 (4)	2,07 (4)	2,924 (4)	175 (5)
OW9—H17...O8	0,85 (4)	2,05 (4)	2,855 (3)	156 (6)
OW9—H18...O5	0,82 (4)	2,50 (5)	3,187 (4)	141 (6)
OW9—H18...OW7B	0,82 (4)	2,67 (5)	3,419 (6)	152 (6)
OW10—H19...O13	0,77 (3)	2,11 (4)	2,833 (3)	159 (5)
OW10—H20...O2	0,78 (3)	2,15 (3)	2,920 (3)	171 (5)

Code de symétrie: (i) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$.

Les atomes H des molécules d'eau ont été trouvés sur des séries de Fourier différence et ont été affinés avec des contraintes sur les distances O—H [0,85 (5) Å] et H...H [1,39 (5) Å] avec des facteurs isotropes $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$. L'atome OW7 est partiellement désordonné avec une occupation dans le rapport OW7A/OW7B de 0,16/0,84. Le modèle désordonné a été affiné en utilisant les outils disponibles sous *SHELXL97* (Sheldrick, 1997).

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Enraf–Nonius, 1994); 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) et *PLATON* (Spek, 2003); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97*.

Références

- Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
- Durif, A. & Averbuch-Pouchot, M.-T. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2883–2885.
- Eglmeier, C., Range, K.-J., Kleynhans, A. & Heyns, A. M. (1993). *S. Afr. J. Chem.* **46**, 7–13.
- Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Version 5.1/1.2. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- 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.
- Iwata, Y., Koyano, N., Wada, M. & Sawada, A. (1995). Université de Kyoto, Research Reactor Institute, Annual Report, **28**, 13–17.
- Ksiksi, R., Graia, M., Driss, A. & Jouini, T. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, i105–i107. (In French)
- Lee, U. & Joo, H.-C. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, i122–i124.
- Matveeva, R. G., Ilyukhin, V. V. & Belov, N. V. (1973). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **213**, 584–587. (In Russian.)
- Miessen, M. & Hoppe, R. (1987). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **545**, 157–168. (In German.)
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Rigotti, G., Rivero, B. E. & Castellano, E. E. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 197–201.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
- Strukan, N., Cindric, M. & Kamenar, B. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 291–293.
- Xu, J.-N., Yang, G.-Y., Sun, H.-R., Wang, T.-G., Xu, J.-Q. & Wu, Q.-J. (1996). *Jiegon Huaxue*, **15**, 253–256. (In Chinese.)