

- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., GRANNEC, J. & GAUDREAU, B. (1974). *C. R. Acad. Sci.* **278**, 171–173.
- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., MERCURIO, D. & FRIT, B. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 947–951.
- GRANNEC, J., CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., COSTY, J. P., COUSSEINS, J. C. & GAUDREAU, B. (1972). *Rev. Chim. Minér.* **9**, 569–580.
- GRANNEC, J., CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. & PORTIER, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3862–3864.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, 2nd ed., pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*. Natl Bur. Stand. UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.
- SRINIVASAN, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 388–394.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 741–745

Structure Cristalline du Gallate de Lithium Hexahydraté, $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

PAR C. CARANONI,* G. PÈPE† ET L. CAPELLA*

Laboratoire de Physique Cristalline, ERA n° 545 et Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences et Techniques, 13397 Marseille CEDEX 4, France

(Reçu le 19 juillet 1977, accepté le 26 octobre 1977)

The crystals of $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are monoclinic (C_2) with $a = 17.38(2)$, $b = 6.394(6)$, $c = 7.534(7)$ Å, $\beta = 92.8(1)^\circ$ and $Z = 4$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by means of full-matrix least-squares calculations. The final R value is 0.053 for the 855 observed reflexions. Each molecule of water is distributed on two equiprobable positions. According to the crystal structure the complex is better formulated as $[\text{GaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^- [\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$ rather than $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- [\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$.

Introduction

La détermination de la structure du gallate de lithium hexahydraté, $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, s'insère dans l'étude de diagramme de phases du mélange binaire H_2O – LiGaO_2 .

$\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est la phase stable entre 28,5 et 52,5°C (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 de 36 à 31°C. Le gallate de lithium anhydre, LiGaO_2 , est obtenu en chauffant pendant 4 h environ à 850°C un mélange équimoléculaire et homogène d'hydroxyde de lithium, LiOH , et de galline, $\text{GaO}(\text{OH})$.

La résolution de cette structure permet entre autres de savoir si $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est le sel complexe $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- [\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$ ou $[\text{GaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^- [\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$.

Données expérimentales

Les études radiocristallographiques préliminaires effectuées sur chambre de précession ont permis de déterminer la maille cristalline $a = 17,38(2)$, $b = 6,394(6)$, $c = 7,534(7)$ Å et $\beta = 92,8(1)^\circ$. Sur les plans (hkl), l'absence systématique des réflexions du type $h + k \neq 2n$ a conduit au réseau C . L'axe binaire a été déduit ultérieurement de l'analyse de la fonction de Patterson, ce qui confirme l'appartenance de ce sel au groupe d'espace C_2 (Caranoni, Barres & Capella, 1971).

Les mesures d'intensité des réflexions ont été effectuées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 à l'aide de la radiation $\text{Mo } K\alpha$. Le cristal utilisé avait approximativement la forme d'un cube de 0,1 mm d'arête. Pour résoudre la structure nous avons utilisé 855 réflexions indépendantes [$I > 3\sigma(I)$] corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation.

Le coefficient d'absorption pour la radiation $\text{Mo } K\alpha$ est $35,0 \text{ cm}^{-1}$. Aucune correction d'absorption n'a été faite, les dimensions du cristal étant inférieures à l'épaisseur critique pour la longueur d'onde $\text{Mo } K\alpha$.

* Laboratoire de Physique Cristalline.

† Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline.

utilisée (0,29 mm). Les conditions de mesure sont décrites dans un article précédent (Pépe & Pierrot, 1976).

Résolution de la structure et affinement

La méthode de l'atome lourd a permis de positionner l'atome de gallium, les atomes de lithium et d'oxygène étant localisés par analyse de Fourier et Fourier-différence. Un calcul du facteur de reliabilité avec ces paramètres et en affectant à l'ensemble des atomes un facteur d'agitation thermique de 2 \AA^2 , calculé à l'aide de la méthode statistique de Wilson (1942), conduit à $R_1 (\Sigma |F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| = 0,20$.

Plusieurs cycles d'affinements par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966) conduisent à un facteur de reliabilité $R_1 = 0,08$, les atomes étant affectés de facteurs d'agitation thermique isotrope.

Les facteurs de structure ont tous le même poids $w = 1$. Quelques cycles supplémentaires d'affinement en introduisant des paramètres d'agitation thermique anisotrope pour l'ensemble des atomes conduisent aux valeurs finales suivantes pour les différents facteurs: $R_1 = 0,053$; $R_2 [\Sigma (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma |F_o|^2] = 0,057$; $S \{ \Sigma [w(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)]^{1/2} \} = 0,6$ (facteur statistique).

Les paramètres résultant de ces affinements ont été rassemblés dans le Tableau 1, les facteurs d'agitation thermique de l'ensemble des atomes sont parfaitement définis et homogènes.*

Des sections de Fourier-différence faites à ce stade de la résolution font apparaître une trentaine de résidus positifs de densité électronique de poids compris entre 0,3 et 0,6 e \AA^{-3} . Ultérieurement, nous verrons l'interprétation qui en est donnée.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33195: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques avec écarts-type* ($\times 10^5$)

	x	y	z
Ga	11858 (2)	0 (0)	21901 (9)
Li	38142 (62)	10094 (213)	27714 (160)
O(1)	33129 (26)	-1003 (200)	5678 (68)
O(2)	32094 (25)	-457 (236)	47767 (69)
O(3)	38983 (29)	40244 (101)	27490 (81)
O(4)	48598 (28)	-1321 (191)	31716 (86)
O(5)	17547 (26)	8483 (105)	3380 (74)
O(6)	16505 (26)	-8825 (95)	42913 (71)
O(7)	2093 (28)	10908 (105)	18198 (77)
O(8)	11402 (29)	-28103 (90)	22910 (80)

Description de la structure et discussion

Dans l'unité asymétrique les huit atomes d'oxygène sont répartis sur les sommets de deux tétraédres dont le centre est occupé par un atome métallique, Li et Ga alternativement. La maille de ce composé est constituée par la juxtaposition des quatre unités asymétriques

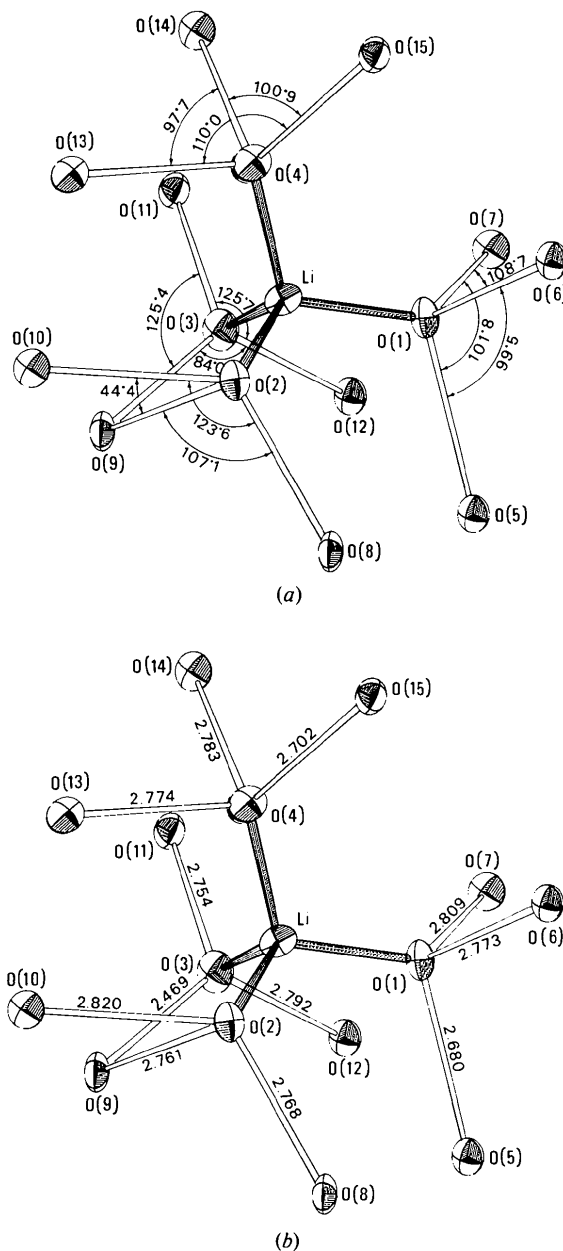


Fig. 1. Entourage de l'atome de lithium. (a) Angles et (b) distances interatomiques entre premiers et seconds proches voisins de l'atome de lithium. Représentation des directions de liaison hydrogène. Les Figs. 1, 2 et 3 ont été tracées par *ORTEP* (Johnson, 1971), les ellipsoïdes de vibration ayant une probabilité de 50%.

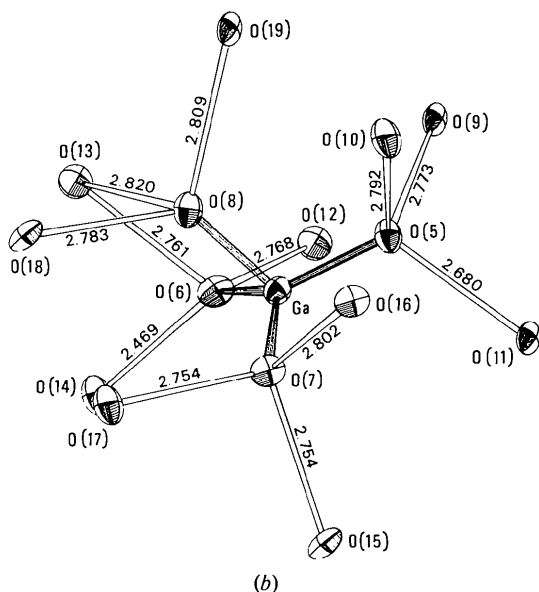
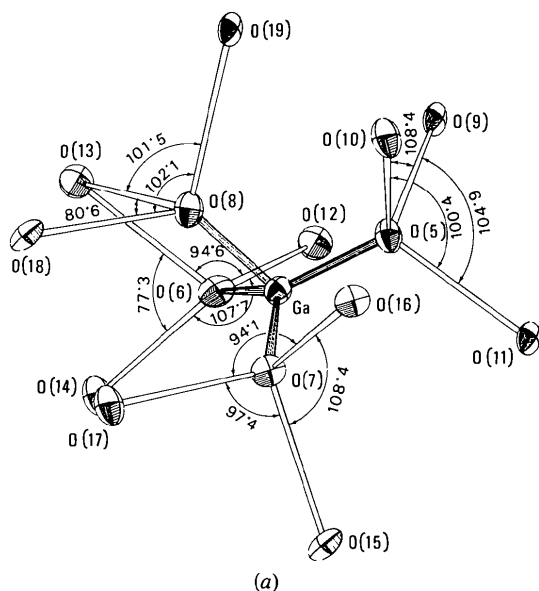


Fig. 2. Entourage de l'atome de gallium. (a) Angles et (b) distances interatomiques entre premiers et seconds proches voisins de l'atome de gallium. Représentation des directions de liaison hydrogène.

relatives aux éléments du groupe spatial C2. La cohésion de l'ensemble de l'édifice est obtenue par liaisons hydrogène intertétraédriques. Finalement les atomes d'oxygène peuvent également être tétraliés: à l'ion métallique d'une part et par trois ponts hydrogène éventuels d'autre part (Figs. 1 et 2).

Entourage de l'atome de lithium [Fig. 1(a) et (b)]

Sur le Tableau 2 nous avons juxtaposé les paramètres géométriques du tétraèdre formé par les

atomes d'oxygène du composé étudié et ceux du gallate de lithium anhydre (Marezio, 1965). On constate des analogies remarquables entre ces deux tétraèdres alors que chimiquement on est en présence de liaisons à caractère covalent plus ou moins important suivant le composé.

Tableau 2. Entourage tétraédrique de l'atome de lithium – valeurs comparées dans $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et LiGaO_2 (Marezio, 1965)

Distances interatomiques		$\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LiGaO_2
Li–O(1)		1,969 (13) Å	1,995 (18) Å
Li–O(2)		2,000 (14)	2,001 (26)
Li–O(3)		1,932 (15)	1,949 (18)
Li–O(4)		1,967 (12)	1,997 (18)
Moyenne		1,967 (14)	1,985 (20)
Angles interatomiques		$\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LiGaO_2
O(1)–Li–O(2)		106,8 (0,8)°	107,3°
O(1)–Li–O(3)		112,5 (0,3)	116,8
O(1)–Li–O(4)		111,3 (0,4)	109,1
O(2)–Li–O(3)		112,7 (0,6)	109,6
O(2)–Li–O(4)		106,0 (0,7)	105,9
O(3)–Li–O(4)		107,6 (0,4)	107,7
Moyenne		109,5 (0,5)	109,4

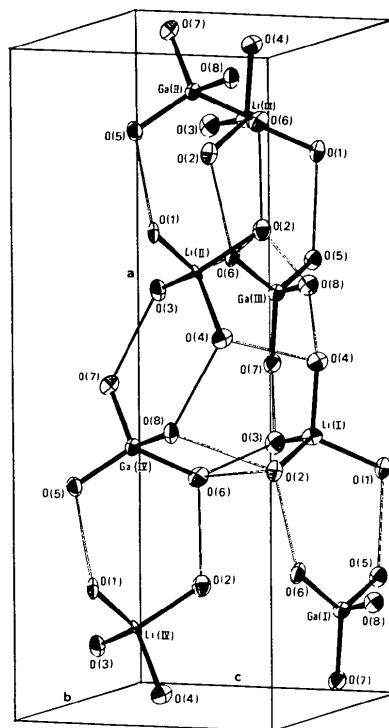


Fig. 3. Contenu de la maille cristalline du gallate de lithium hexahydraté.

Tableau 3. Paramètres géométriques du tétraèdre d'atomes d'oxygène autour de l'atome de gallium – valeurs comparées dans $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiGaO_2 (Marezio, 1965) et $\text{NaGa}_{11}\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ (Christensen, 1974) pour lequel la géométrie de deux tétraèdres GaO_4 est donnée

	Distances interatomiques		$\text{NaGa}_{11}\text{O}_{16}(\text{OH})_2$	
	$\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LiGaO_2	(1)	(2)
Ga—O(5)	1,832 (5) Å	1,852 (4) Å	1,86 (2) Å	1,89 (1) Å
Ga—O(6)	1,831 (5)	1,844 (4)	1,83 (1)	1,84 (1)
Ga—O(7)	1,842 (5)	1,860 (5)	1,87 (1)	1,90 (1)
Ga—O(8)	1,799 (5)	1,835 (4)	1,80 (1)	1,83 (2)
Moyenne	1,826 (5)	1,848 (4)	1,84 (1)	1,87 (1)

	Angles interatomiques		$\text{NaGa}_{11}\text{O}_{16}(\text{OH})_2$	
	$\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LiGaO_2	(1)	(2)
O(5)—Ga—O(6)	121,2 (0,2)°	111,0°	113,2°	112,7°
O(5)—Ga—O(7)	107,5 (0,3)	108,1	105,0	106,1
O(5)—Ga—O(8)	110,8 (0,3)	109,7	109,5	110,0
O(6)—Ga—O(7)	127,7 (0,3)	111,7	114,0	114,9
O(6)—Ga—O(8)	71,0 (0,3)	107,1	103,9	101,4
O(7)—Ga—O(8)	110,0 (0,3)	109,2	110,7	110,9
Moyenne	108,0 (0,3)	109,5	109,4	109,3

Entourage de l'atome de gallium [Fig. 2(a) et (b)]

Contrairement à ce qui est observé autour de l'atome de lithium, en considérant les valeurs rassemblées dans le Tableau 3, on remarque que le tétraèdre GaO_4 est dans ce cas très déformé comparativement à celui de LiGaO_2 (Marezio, 1965) ou de $\text{NaGa}_{11}\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ (Christensen, 1974). Il n'y a pas d'anomalie en ce qui concerne la longueur des liaisons. En effet, comparées à celles de LiGaO_2 , les liaisons Ga—O, aussi bien que les liaisons Li—O, sont légèrement plus courtes dans l'hexahydrate, $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, du fait des liaisons hydrogène. Elles valent respectivement en moyenne 1,83 et 1,97 Å au lieu de 1,85 et 1,99 Å dans le sel anhydre. La déformation est angulaire et se rapporte à la position de l'oxygène O(6). Aucun résidu de densité électronique notable ne subsiste pourtant dans le voisinage de cette position sur les sections de Fourier-différence réalisées avec les paramètres déjà donnés dans le Tableau 1.

L'atome O(6) semble donc exactement placé dans l'unité asymétrique et pour expliquer la déformation angulaire relative à cet atome il faut considérer les liaisons hydrogène présentes dans l'assemblage intertétraédrique de cette structure. Sur l'ensemble des figures les distances interatomiques susceptibles de coïncider avec une liaison hydrogène sont représentées en trait clair.

Les liaisons hydrogène

L'analyse de la Fourier-différence obtenue avec les paramètres issus du dernier cycle d'affinement et réalisée dans le but de localiser les atomes d'hydrogène montre l'existence au voisinage des atomes d'oxygène O(1), O(2), O(3), O(4), O(5) et O(7) de résidus positifs

Tableau 4. Angles interatomiques Li—O—O

Convention de notation (Tableaux 4 et 5, Fig. 3): (I) xyz , (II) $1-x, y, 1-z$, (III) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$, (IV) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$.

Nature des atomes 1-2-3	Notation initiale	Maille	Nature de l'atome 3	
			Unité asymétrique	Angle interatomique 1-2-3
Li—O(1)—O(5)	O(5)	(000)	I	111,4°
Li—O(1)—O(6)	O(5)	(011)	IV	125,1
Li—O(1)—O(7)	O(8)	(001)	IV	107,8
Li—O(2)—O(8)	O(6)	(000)	I	120,9
Li—O(2)—O(9)	O(6)	(000)	IV	79,9
Li—O(2)—O(10)	O(8)	(000)	IV	102,4
Li—O(3)—O(11)	O(7)	(000)	III	123,0
Li—O(3)—O(12)	O(5)	(001)	IV	113,3
Li—O(3)—O(9)	O(6)	(000)	IV	89,05
Li—O(4)—O(13)	O(4)	(000)	II	105,5
Li—O(4)—O(14)	O(8)	(000)	III	120,6
Li—O(4)—O(15)	O(7)	(010)	IV	119,8

de densité électronique. Le poids de ces résidus se situe entre 0,3 et 0,6 e Å⁻³; leur position, le plus souvent, est légèrement décalée par rapport aux directions de liaison hydrogène matérialisées sur les figures et la distance O—H la plus probable, calculée à partir des coordonnées relevées, est $0,95 \pm 0,2$ Å, tandis que la valeur de l'angle H—O—H la plus probable est de $113 (2)^\circ$.

Dans la liaison hydrogène intertétraédrique l'atome d'hydrogène peut avoir deux positions; il peut être lié à l'un ou à l'autre atome d'oxygène suivant le schéma:

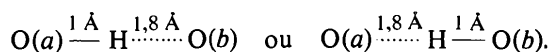


Tableau 5. Angles interatomiques Ga—O—O

Nature des atomes 1-2-3	Nature de l'atome 3			Angle interatomique 1-2-3
	Notation initiale	Maille	Unité asymétrique	
Ga—O(5)—O(9)	O(1)	(000)	I	116,8°
Ga—O(5)—O(10)	O(3)	(011)	IV	107,4
Ga—O(5)—O(11)	O(1)	(001)	IV	117,5
Ga—O(6)—O(12)	O(2)	(000)	I	116,2
Ga—O(6)—O(13)	O(2)	(010)	IV	123,2
Ga—O(6)—O(14)	O(3)	(010)	IV	127,9
Ga—O(7)—O(15)	O(4)	(100)	III	120,2
Ga—O(7)—O(16)	O(7)	(101)	II	109,9
Ga—O(7)—O(17)	O(3)	(110)	III	123,2
Ga—O(8)—O(13)	O(2)	(010)	IV	121,5
Ga—O(8)—O(18)	O(4)	(110)	III	125,5
Ga—O(8)—O(19)	O(1)	(011)	IV	118,1

Il y a douze atomes d'hydrogène à placer dans l'unité asymétrique mais le nombre des résidus positifs de densité électronique de poids significatif relevés sur la Fourier-différence est supérieur à ce nombre. Tenant compte de ces faits et du poids variable des résidus déjà mentionné nous pouvons émettre les hypothèses suivantes:

Deux molécules H₂O relatives aux atomes O(2) et O(3) (Figs. 1 et 3) ont une orientation privilégiée. En ce qui concerne l'atome O(2) les atomes d'hydrogène se situent sur les directions O(2)—O(8) et O(2)—O(9); la molécule H₂O relative à O(3) a les atomes H sur les directions O(3)—O(9) et O(3)—O(11), selon la notation de la Fig. 1. Les notations des Figs. 1 et 2 sont d'ailleurs explicitées dans les Tableaux 4 et 5 qui

rassemblent également les valeurs angulaires Li—O—O et Ga—O—O.

Les autres résidus de densité électronique sont plus faibles et se trouvent aléatoirement répartis sur d'autres directions de liaisons H. Ceci conduit à envisager l'éventualité de désordre dans l'orientation des molécules d'eau. Si l'on ajoute le fait déjà signalé qu'aucun résidu n'est relevé dans le voisinage des atomes O(6) et O(8), l'existence de l'anion hydroxogallate [Ga(OH)₄]⁻ comme l'ont signalé Ivanov-Emin & Rabovik (1947) ne peut pas être confirmée. La formule développée retenue est donc [GaO₂.2H₂O]⁻[Li.4H₂O]⁺.

Nous remercions M M. Pierrot pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation de ce travail.

Références

- CARANONI, C., BARRES, M. & CAPELLA, L. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 884–887.
- CARANONI, C. & CARBONNEL, L. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 245–248.
- CHRISTENSEN, A. N. (1974). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **28**, 145–149.
- IVANOV-EMIN, B. N. & RABOVIK, Y. I. (1947). *J. Gen. Chem. USSR*, **17**, 1061–1069.
- JOHNSON, C. K. (1971). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAREZIO, M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 481–484.
- PEPE, G. & PIERROT, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1317–1320.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151–152.