

- CHOI, C. S., PRASK, H. J. & PRINCE, E. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2919–2920.
- CLARK, M. J. R. & LYNTON, H. (1969). *Can. J. Chem.* 47, 2579–2586.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* 53, 1891–1898.
- GEARHART, R. C. JR (1972). *A Study of the Crystal Structures, Lattice Energies, and Donor–Acceptor Properties of some Group III Tetrahalides*. PhD Thesis, Univ. of Delaware, Newark, USA.
- GEARHART, R. C., BECK, J. D. & WOOD, R. H. (1975). *Inorg. Chem.* 14, 2413–2416.
- IBERS, J. A. (1962). *Acta Cryst.* 15, 967–972.
- JENKINS, H. D. B., PRATT, K. F., MAIRESSE, G., BARBIER, P. & WIGNACOURT, J.-P. (1979). *Inorg. Chem.* Submitted.
- JOHANSSON, G. B. & LINDQVIST, O. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2918–2919.
- KRATKY, C. & DUNITZ, J. D. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1586–1589.
- MAIRESSE, G. (1978). *Etude Structurale des Tétrachloroaluminates de Métaux Alcalins et d'Ammonium*. Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. of Lille, France.
- MAIRESSE, G., BARBIER, P. & WIGNACOURT, J.-P. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1328–1330.
- MAIRESSE, G., BARBIER, P., WIGNACOURT, J.-P. & BAERT, F. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* 6, 15–18.
- MAIRESSE, G., BARBIER, P., WIGNACOURT, J.-P., RUBBENS, A. & WALLART, F. (1978). *Can. J. Chem.* 56, 764–771.
- MERRYMAN, D. J., CORBETT, J. D. & EDWARDS, P. A. (1975). *Inorg. Chem.* 14, 428–434.
- MERRYMAN, D. J., EDWARDS, P. A., CORBETT, J. D. & MCCARLY, R. E. (1974). *Inorg. Chem.* 13, 1471–1475.
- MEYER, G. (1977). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 436, 87–94.
- MURRAY-RUST, P. & MURRAY-RUST, J. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1037–1040.
- PAYAN, F. & HASER, R. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1875–1879.
- RICHARDS, R. R. & GREGORY, N. W. (1965). *J. Phys. Chem.* 69, 239–244.
- RUBBENS, A., BARBIER, P., MAIRESSE, G., WALLART, F. & WIGNACOURT, J.-P. (1977). *Can. J. Spectrosc.* 22, 39–42.
- RUBBENS, A., WALLART, F., BARBIER, P., MAIRESSE, G. & WIGNACOURT, J.-P. (1978). *J. Raman Spectrosc.* 7, 249–253.
- RYTTER, E. & ØYE, H. A. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 4311–4313.
- SCHEINERT, W. & WEISS, A. (1976). *Z. Naturforsch. Teil A*, 31, 1354–1369.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 63–76.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751–767.
- VAN VECHTEN, J. A. & PHILLIPS, J. C. (1970). *Phys. Rev. B*, 2, 2160–2167.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., p. 375. Oxford: Clarendon Press.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 1580–1583

## Structure Cristalline du Sulfate Acide d'Indium(III) Hydraté

PAR JOSEPH TUDO, BERNARD JOLIBOIS, GÉRARD LAPLACE ET GUY NOWOGROCKI

*Institut Universitaire de Technologie d'Amiens et UER Sciences Exactes et Naturelles, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens, France*

ET FRANCIS ABRAHAM

*Université des Sciences et Techniques, BP 36, 59000 Lille, France*

(Reçu le 23 octobre 1978, accepté le 10 avril 1979)

### Abstract

The compound is orthorhombic. The unit cell, with  $a = 9.997$  (3),  $b = 5.477$  (2),  $c = 18.443$  (10) Å, contains four formula units,  $d_m = 2.48$ ;  $d_x = 2.50$  Mg m<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 2.78$  mm<sup>-1</sup>. The crystal structure has been solved in space group  $Pnam$  from single-crystal data collected on an automated diffractometer by Patterson and Fourier syntheses and refined by least-squares methods. With anisotropic temperature factors, the final  $R$  value is 0.033 for 783 independent observed reflexions corrected for absorption effects. The crystal structure can be described in terms of layers perpen-

dicular to the  $c$  axis consisting of indium atoms joined to four others by  $\text{SO}_4$  groups. The coordination polyhedron around the indium atoms is completed by the water molecules forming an  $\text{InO}_4(\text{OH})_2$  distorted octahedron. These layers are linked together by oxonium ions. One  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  joins two sheets by the intermediary of short hydrogen bonds. In view of these results, the compound must be formulated as  $(\text{H}_5\text{O}_2)^+[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$  and named: diaquadisulfatoindic(III) acid dihydrate. This conclusion can be extended to acids  $\text{HM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  with  $M = \text{Al, Ga, Tl, V, Fe}$  and  $\text{Ti}$ .

Nos travaux sur les sulfates et sélénates de thallium(III) (Tudo, Tudo & Jolibois, 1972; Tudo & Jolibois, 1976; Tudo, Jolibois, Abraham & Nowogrocki, 1976) ont montré que selon les conditions de préparation deux types de sels pouvaient prendre naissance:  $Tl_2O_3 \cdot 4XO_3 \cdot 9H_2O$  triclinique ( $X = S$  et  $Se$ ) et  $Hl^{III}(XO_4)_2 \cdot 4H_2O$  orthorhombique ( $X = S$  uniquement) qui se classe dans la famille  $HM^{III}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  avec  $M = Al, Ga, In, Tl, V, Fe$  et  $Ti$ .

### Partie expérimentale et données cristallographiques

Dans une publication précédente (Tudo, Jolibois, Laplace, Nowogrocki & Abraham, 1978) nous avons indiqué les constantes cristallines des sulfates de la famille. L'étude a été entreprise sur  $HIn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Les monocristaux sont obtenus par évaporation, à 298 K, d'une solution sulfurique (40 à 50%) de sulfate d'indium. Sensibles à l'humidité, ils ont été pendant les mesures protégés par une graisse au silicone.

Les paramètres cristallins déterminés par la méthode du cristal tournant et sur chambre de Weissenberg sont affinés par moindres carrés à partir de données recueillies sur un diagramme de poudre. Les extinctions systématiques ( $Ok\bar{l}, k + l = 2n + 1$ ;  $h0l, h = 2n + 1$ ) sont compatibles avec les groupes spatiaux  $Pna2_1$  et  $Pnam$  (notation conventionnelle  $Pnma$ ).

Un monocristal limité par des faces du type  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$  et  $\{001\}$  et de dimensions  $0,05 \times 0,03 \times 0,02$  mm a été retenu pour l'enregistrement des intensités diffractées. Celles-ci ont été collectées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène isolée par un monochromateur en graphite. L'exploration d'un quart d'espace réciproque ( $k, l > 0$ ) limité par la sphère  $\theta < 30^\circ$  a permis de recueillir 3312 intensités; seules celles supérieures à trois fois l'écart type sont considérées comme significatives. Après correction de Lorentz-polarisation, il a été tenu compte des effets de l'absorption corrigés par la méthode de de Meulenaer & Tompa (1965) à l'aide d'un programme écrit par Alcock (1969). Le coefficient  $\mu$  vaut  $2,78 \text{ mm}^{-1}$ , le facteur de transmission varie de 0,74 à 0,89. Après avoir effectué la moyenne des intensités des réflexions équivalentes, il subsiste 783 plans indépendants. La détermination de la structure a été réalisée dans le groupe centrosymétrique  $Pnam$ ; le succès de l'affinement confirme *a posteriori* ce choix.

### Détermination et affinement de la structure

La résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les atomes d'indium en position particulière  $4(a)$ , position en bon accord avec le fait que les intensités des réflexions d'indices tels que  $h + k + l = 2n + 1$  sont généralement faibles. Les

coordonnées des atomes de soufre sont alors déduites d'une fonction 'différence'.

Ces dernières ainsi que les facteurs de température isotropes sont affinés par moindres carrés à l'aide d'un programme dérivé de *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Une nouvelle synthèse 'différence' permet de positionner les atomes d'oxygène des groupements sulfate et des molécules d'eau. L'introduction de leurs coordonnées de position et de leurs coefficients  $B$  permet un abaissement du facteur  $R$  à la valeur 0,055. L'attribution de facteurs de température anisotropes à l'ensemble des atomes engendre une diminution de  $R$  jusqu'à la valeur finale 0,033. Une tentative d'affinement en groupe non-centrosymétrique  $Pna2_1$  est alors réalisée mais ne donne pas de résultats satisfaisants, le processus divergeant.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Cromer & Waber (1965) pour  $In^{3+}$  et  $S$  et ceux de Tokonami (1965) pour l'oxygène, ils sont corrigés de la dispersion anormale à l'aide des valeurs de  $f'$  et  $f''$  répertoriées par Cromer & Liberman (1970).

Les coordonnées fractionnaires obtenues pour les neuf positions indépendantes sont rassemblées dans le Tableau 1. La notation  $W$  et  $D$  est réservée respectivement aux atomes d'oxygène des molécules d'eau et de l'ion oxonium.

En fin d'affinement une nouvelle série 'différence' est calculée, elle met en évidence des pics proches des positions théoriques déterminées pour les atomes d'hydrogène. Les coordonnées de ces pics sont indiquées dans le Tableau 2 (la notation sera explicitée ultérieurement). Leur introduction dans l'affinement n'a pas permis une amélioration suffisamment sensible des

Tableau 1. Coordonnées réduites et écarts types ( $\times 10^5$ )

Site	$x$	$y$	$z$	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )
In	4(a) 0	0	0	
S	8(d) 24034 (17)	28039 (29)	9149 (9)	1,20
$W$	8(d) -1137 (58)	74873 (105)	9093 (27)	1,25
O(1)	8(d) 24533 (56)	49915 (105)	13547 (33)	2,46
O(2)	8(d) 28457 (72)	6446 (110)	12996 (37)	2,41
O(3)	8(d) 32268 (48)	30916 (103)	2476 (27)	1,92
O(4)	8(d) 9998 (46)	25349 (111)	6732 (30)	2,27
$D(1)$	4(c) 39459 (134)	56932 (363)	$\frac{1}{4}$	3,11
$D(2)$	4(c) 63566 (114)	57653 (254)	$\frac{1}{4}$	4,73

Tableau 2. Coordonnées réduites des atomes d'hydrogène déduites de la fonction 'différence' finale

	$x$	$y$	$z$
H(1) $W$	0,070	0,641	0,098
H(2) $W$	-0,094	0,672	0,098
$HD(1)$	0,336	0,523	0,207
$HD(2)$	0,672	0,492	0,207
$HD(1)D(2)$	0,510	0,547	$\frac{1}{4}$

résultats, certaines corrections apportées restent même parfois supérieures à l'écart type.\*

### Description de la structure

La structure peut être décrite comme un empilement de feuillets perpendiculaires à l'axe  $c$ . Chaque feuillet est un assemblage bidimensionnel d'octaèdres indium-oxygène et de tétraèdres  $\text{SO}_4$  par mise en commun de sommets (Fig. 1). Un atome d'indium est alors relié à quatre autres par l'intermédiaire de quatre groupements  $\text{SO}_4$  différents. Chaque groupe  $\text{SO}_4$  relie deux atomes d'indium par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O(3) et O(4); les atomes d'oxygène O(1) et O(2) des tétraèdres  $\text{SO}_4$  n'étant pas utilisés dans la formation du feuillet. Celui-ci peut d'ailleurs être décrit comme résultant de l'intersection (aux atomes d'indium) de chaînes approximativement parallèles aux directions  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$ .

Les feuillets se déduisent l'un de l'autre par symétrie par rapport au miroir  $m$  situé à la côte  $z = \frac{1}{4}$ ; ils sont reliés les uns aux autres par l'intermédiaire des ions  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  dont les atomes d'oxygène sont situés dans ce miroir (Fig. 2): les atomes D(1) et D(2) sont reliés respectivement à deux atomes O(1) et à deux atomes O(2) des deux feuillets de côtes moyennes  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$ , ces liaisons se faisant par l'intermédiaire de ponts

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34398: 10 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.

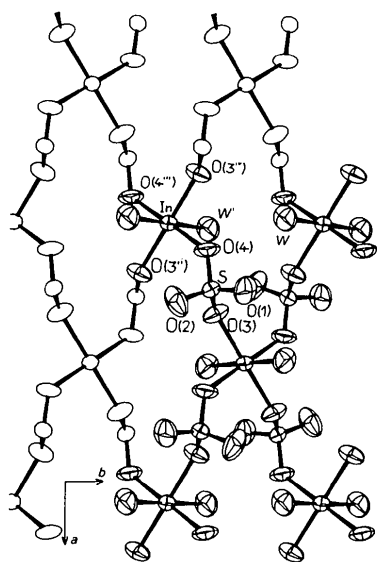


Fig. 1. Feuillet  $\text{In}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

hydrogène dont les caractéristiques seront décrites dans la discussion ci-dessous.

Le Tableau 3 rassemble les principales distances et les angles significatifs de la structure.

### (1) Le polyèdre de coordination de l'atome d'indium (Fig. 1)

Les atomes d'indium sont hexacoordinés: le polyèdre de coordination est constitué de quatre atomes d'oxygène appartenant à quatre tétraèdres  $\text{SO}_4$  différents et situés à des distances voisines, il est complété par deux atomes d'oxygène  $W$  des molécules d'eau. La distance  $\text{In}-W$  est sensiblement plus grande que les distances  $\text{In}-\text{O}$ , cette différence rend compte de la

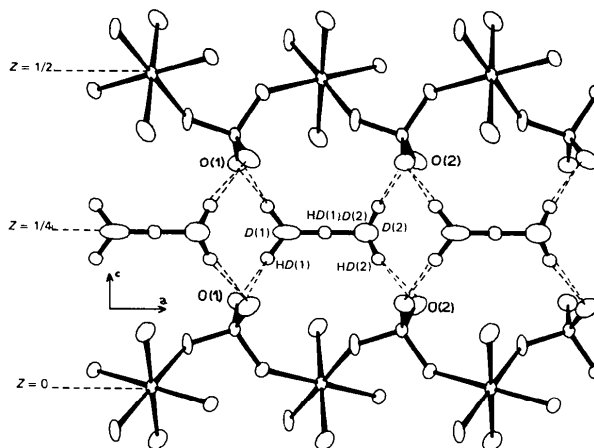


Fig. 2. Liaison entre les feuillets (côtes 0 et  $\frac{1}{2}$ ) par l'intermédiaire des ions  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  (côte  $\frac{1}{4}$ ).

### Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°)

Les atomes sont générés à partir de ceux du Tableau 1 par les opérations suivantes:

(i)  $\bar{x}, 1-y, \bar{z}$ ; (ii)  $\frac{1}{2}-x, y-\frac{1}{2}, \bar{z}$ ; (iii)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (iv)  $x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z$ .

Environnement de In			
In-O(3 <sup>ii</sup> ) (2×)	2,108 (5)	W <sup>i</sup> -O(4)	3,050 (7)
In-O(4) (2×)	2,114 (6)	W <sup>i</sup> -O(4 <sup>iii</sup> )	3,012 (8)
In-W <sup>i</sup> (2×)	2,172 (5)	W-O(3 <sup>ii</sup> )	3,179 (8)
W <sup>i</sup> -In-O(4)	90,7 (4)	W-O(3 <sup>iv</sup> )	2,867 (7)
W <sup>i</sup> -In-O(3 <sup>ii</sup> )	95,9 (4)	O(3 <sup>ii</sup> )-O(4)	3,067 (8)
O(3 <sup>ii</sup> )-In-O(4)	93,2 (4)	O(3 <sup>ii</sup> )-O(4 <sup>iii</sup> )	2,902 (7)
Groupement SO <sub>4</sub>			
S-O(1)	1,448 (6)	O(1)-O(2)	2,415 (8)
S-O(2)	1,448 (6)	O(1)-O(3)	2,419 (8)
S-O(3)	1,489 (5)	O(1)-O(4)	2,346 (8)
S-O(4)	1,480 (5)	O(2)-O(3)	2,389 (8)
O(1)-S-O(2)	113,0 (8)	O(2)-O(4)	2,411 (9)
O(1)-S-O(3)	110,9 (7)	O(3)-O(4)	2,380 (7)
O(1)-S-O(4)	106,5 (7)		
O(2)-S-O(3)	108,8 (7)		
O(2)-S-O(4)	110,8 (8)		
O(3)-S-O(4)	106,6 (6)		

charge négative portée par les atomes d'oxygène O(3) et O(4).

### (II) Les molécules d'eau

Les molécules d'eau sont donc des coordinats de l'atome d'indium.

Les deux pics de la série 'différence' finale notés H(1)W et H(2)W peuvent correspondre aux atomes d'hydrogène d'une molécule H<sub>2</sub>O, en effet les distances W-H valent respectivement 1,01 Å et 0,94 Å, l'angle H(1)-W-H(2) étant égal à 115,4°.

### (III) L'ion H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>

La détermination de la structure cristalline a permis la mise en évidence de la présence de l'ion oxonium H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Cet ion est caractérisé par une distance D(1)-D(2) courte [2,41 (2) Å] en bon accord avec celles déterminées pour cet ion dans d'autres composés (Selenius & Delaplane, 1978). Cinq pics ont pu être relevés sur la synthèse de Fourier 'différence' au voisinage des atomes d'oxygène D(1) et D(2): les écarts types sur les positions sont estimés à 0,02 Å.

HD(1)D(2) est pratiquement situé sur la droite D(1)D(2) [ $D(1)-H-D(2) = 166,6^\circ$ ], il est positionné plus près de D(1) que de D(2), les distances valent respectivement 1,16 et 1,27 Å. Une telle dissymétrie a déjà été signalée.

HD(1) est situé à 1,02 Å de l'atome D(1) et HD(2) à 0,99 Å de D(2) et peuvent donc représenter les atomes d'hydrogène de l'ion H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les différents angles calculés sont compatibles avec ceux déjà rencontrés pour cet ion. Il est à noter que la position de l'ion H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> dans un miroir entraîne une forme parfaitement symétrique alors que la plupart des auteurs ont trouvé des distorsions plus ou moins marquées (Pavia & Giguere, 1970; Selenius & Delaplane, 1978).

L'ion H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> relie entre eux les feuillets In(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, la cohésion est assurée essentiellement par la formation de pont hydrogène entre D(1) et D(2) et respectivement les atomes O(1) d'une part et O(2) d'autre part des SO<sub>4</sub>; les caractéristiques de ces liaisons hydrogène sont rassemblées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Caractéristiques des liaisons hydrogène

$\left\{ \begin{array}{l} D(1)-H \\ H-O(1) \\ D(1)-H-O(1) \\ D(1)-O(1) \end{array} \right.$	1,02 Å
	1,61 Å
	170,0°
	2,611 (1) Å
$\left\{ \begin{array}{l} D(2)-H \\ H-O(2) \\ D(2)-H-O(2) \\ D(2)-O(2) \end{array} \right.$	0,99 Å
	1,84 Å
	157,6°
	2,78 (1) Å

### (IV) L'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

L'ion tétraédrique SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est peu déformé. La valeur moyenne des distances S-O (1,467 Å) est en excellent accord avec celle déterminée par Baur (1964) lors d'une étude portant sur un grand nombre de composés. Il faut cependant remarquer que les distances S-O sont de deux types:

(a) les distances S-O(1) et S-O(2) courtes, O(1) et O(2) étant reliées à l'ion H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>;

(b) les distances S-O(3) et S-O(4) plus longues, O(3) et O(4) étant des coordinats d'un atome d'indium.

Les groupements SO<sub>4</sub> jouent un double rôle dans la cohésion de l'édifice cristallin, ils assurent d'une part la formation des feuillets en servant de pont entre les atomes d'indium, ils relient d'autre part les feuillets entre eux par l'intermédiaire des ions H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> avec lesquels ils échangent des liaisons hydrogène.

La structure de HIn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O permet maintenant d'écrire ce sulfate acide sous la forme (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)-[In(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] et de le considérer comme l'acide diaquadisulfatoindique(III) dihydraté.

L'analogie marquée des mailles cristallines des sulfates acides HM(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O avec M = Al, Ga, In, Tl, V, Fe et Ti, nous amène à penser qu'ils doivent tous être formulés (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. La vérification structurale est actuellement en cours.

### Références

- ALCOCK, N. W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 518-520.  
 BAUR, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1361-1369.  
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.  
 PAVIA, A. C. & GIGUERE, P. A. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 3551-3554.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. A modification of *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 SELENIUS, C. O. & DELAPLANE, R. G. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1330-1332.  
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.  
 TUDO, J. & JOLIBOIS, B. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 469-471.  
 TUDO, J., JOLIBOIS, B., ABRAHAM, F. & NOWOGROCKI, G. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 739-741.  
 TUDO, J., JOLIBOIS, B., LAPLACE, G., NOWOGROCKI, G. & ABRAHAM, F. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 707-708.  
 TUDO, J., TUDO, M. & JOLIBOIS, B. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **274**, 2070-2072.