

## Plomb(II)undecatungstogallate(III)(7–) de Potassium Hexadécahydraté

PAR GILBERT F. TOURNÉ, CLAUDE M. TOURNÉ ET ANNA SCHOUTEN

Laboratoire de Chimie Minérale B, Chimie des Solides, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 24 avril 1981, accepté le 3 décembre 1981)

### Abstract

$K_7GaPbW_{11}O_{39} \cdot 16H_2O$  is orthorhombic, space group *Pnma*, with unit-cell constants:  $a = 13.809$  (2),  $b = 15.087$  (2),  $c = 25.184$  (5) Å and  $Z = 4$ ,  $V = 5246.7$  Å<sup>3</sup>,  $d_m = 4.46$ ,  $d_x = 4.42$  Mg m<sup>-3</sup>. The heavy atoms have been located by direct methods and the K and O atoms by difference Fourier synthesis. The structure was refined to an *R* of 0.06 with 1367 reflections. The anion is related to the well known Keggin structure. The Ga atom is in the tetrahedron site; the Pb atom, located in the vacant site of the  $GaW_{11}O_{39}$  anion, is strongly linked to four O atoms with a pyramidal arrangement, like Pb in the oxide PbO. The anions are packed in chains by bridging K<sup>+</sup> cations and the two precisely located molecules of water (the other being disordered).

### Introduction

Des hétéropolytungstoanions incomplets de composition générale  $XW_{11}O_{39}^{n-}$  ( $X = Si, Ge, P^V, As^V, B, Ga$ ) dérivent du groupe complet de Keggin  $XW_{12}O_{40}^{(n-4)-}$  par enlèvement d'un atome de tungstène et d'un ligand oxo externe, d'où leur qualificatif 'lacunaire' (Tourné & Tourné, 1969; Zonnevillage, 1976).

Leur réaction avec de nombreux cations métalliques des éléments *d* et *p* conduit à reconstituer le groupe incomplet avec un élément différent du tungstène:  $XZW_{11}O_{39}(OH)_y^{(n+2-y-z)-}$  et un ligand externe aqua ( $y = 2$ ), hydroxo ( $y = 1$ ) ou oxo ( $y = 0$ ) selon *Z*. Cet élément *Z* présente donc une coordination octaédrique analogue à celle du tungstène qu'il remplace. A cause de cette identité de constitution les sels correspondants préparés cristallisent dans des types structuraux connus (Tourné & Tourné, 1968) qui dépendent de la nature du cation et du nombre de cations par polyoxoanion.

Les ions  $Pb^{2+}$  sont aussi fortement complexés dans le rapport 1/1 par les polyoxoanions incomplets (Schouten, 1980) donnant des polyoxoanions dont les sels ne sont généralement pas isotypes des précédents. Cette observation laisse supposer une structure

moléculaire différente, ce que cette étude a confirmé. Le sel de potassium de l'anion  $GaPbW_{11}O_{39}^{7-}$  a été choisi parcequ'il donne des monocristaux peu sensibles aux contraintes mécaniques qui interviennent lors de leur manipulation et de leur fixation.

### Données expérimentales

Le monocristal est obtenu à partir de la solution aqueuse évaporée très lentement de façon à éviter la multiplication de microcristaux.

Il a une forme prismatique tronquée à chaque extrémité de la plus grande dimension par deux faces pyramidales et ses dimensions sont  $0,17 \times 0,125 \times 0,075$  mm.

Les paramètres cristallins et le group d'espace étudiés à partir de diffractogrammes de précession et en montage de Jong–Boumann conduisent aux groupes *Pnma* ou *Pn2<sub>1</sub>a*.

L'enregistrement des intensités et l'affinement des paramètres sont effectués avec un diffractomètre quatre cercles Enraf–Nonius CAD-4 avec le rayonnement  $Mo K\alpha_1$  ( $\lambda = 0,70926$  Å) sélectionné par un monochromateur au graphite, et un balayage  $\omega$ – $\theta$ . 2438 réflexions indépendantes sont mesurées telles que  $\sigma(I)/I < 0,5$  jusqu'à un angle  $\theta < 20^\circ$ .

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation mais non des effets d'absorption ( $\mu = 298$  cm<sup>-1</sup>; facteur de transmission compris entre 0,195 et 0,232 pour les réflexions utilisées, dont 80% entre 0,205 et 0,228). Le groupe d'espace centrosymétrique *Pnma* est nettement établi à partir des tests de centrosymétrie sur les facteurs de structure normalisés. Par utilisation du programme *MULTAN* 1977 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) avec les 300 plus grands facteurs normalisés, on a identifié 13 pics intenses, voisins, que l'on identifie bien aux atomes de groupements polyanioniques  $XW_{12}$  (*X* au centre du groupement). Le pic central est attribué au gallium bien que ce soit le plus intense, en raison de la connaissance chimique de l'anion et les affinements ultérieurs confirment cette attribution.

Quant aux 12 autres, 11 sont disposés selon la symétrie usuelle des groupes  $XW_{12}$  et sont identifiés à des atomes de tungstène. Le 12ème s'écartant nettement de la position d'un tungstène est attribué à l'atome de plomb(II) compte tenu de son rayon ionique élevé.

Ces identifications sont en accord avec le fait que Ga et Pb doivent se trouver en position particulière (quatre Ga et quatre Pb par maille  $Pnma$ ). Ces atomes sont précisément observés dans le plan de symétrie ( $y = \frac{1}{4}$  ou  $\frac{3}{4}$ ). Il en est de même de l'un des 11 atomes de tungstène.

A ce stade, deux pics d'intensité à peu près trois fois plus faible et situés l'un dans la position particulière (0,0,0) et l'autre en position générale et nettement séparés du groupe  $GaPbW_{11}O_{39}$  sont attribués à des ions  $K^+$ .

Un premier affinement, avec 1231 réflexions, des positions de ces 15 atomes sans correction d'absorption et avec correction de dispersion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974) donne un indice résiduel  $R = 0,15$ . Les affinements sont effectués à l'aide du programme à matrice complète *AFFINE* (Bally, Delettré & Moron, 1973) dérivé du programme *SAPHIR* (Busing, Martin & Levy, 1962).

Une carte de Fourier 'différence' tridimensionnelle permet de trouver la position des atomes d'oxygène, des ions potassium restants et de deux molécules d'eau.

Introduisant les facteurs de température anisotropes pour tous les atomes métalliques et isotropes pour les atomes d'oxygène (molécules d'eau comprises), un affinement avec l'ensemble des 2438 réflexions conservées aboutit à un facteur  $R = 0,12$ .

A ce stade, l'ion  $K(10)$  apparaît avec un facteur de température  $B_{eq}$  élevé qui pourrait laisser supposer que le pic de Fourier (ou 'Fourier différence') correspondant devrait être attribué à un atome plus léger tel que l'oxygène d'une molécule d'eau. Après enlèvement de cet ion et des deux molécules d'eau une carte de 'Fourier différence' donne un pic de densité nettement supérieure à celle de ces molécules d'eau, mais étalée dans la direction  $b$ . Son identification à l'ion  $K^+$  est donc confirmée.

Une série d'affinements et de cartes de 'Fourier différence' a été entreprise pour tenter de placer les molécules d'eau d'hydratation manquantes, à partir des maxima situés dans l'espace laissé libre entre anions. Ces maxima sont cependant étalés ce qui laisse supposer que ces molécules d'eau sont en position désordonnée. Cette recherche a été arrêtée à  $R = 0,11$  pour l'ensemble des réflexions et  $R = 0,06$  pour 1367 réflexions telles que  $F_o > 0,05F_o(\text{max.})$  pour lesquelles  $R$  varie de 0,026 à 0,089 (0,122 pour une seule réflexion). Les 1071 réflexions plus faibles donnent un facteur  $R$  de 0,52, la mesure de la plupart d'entre elles étant affectées d'une erreur élevée.

Le Tableau 1 représente les paramètres des différents

Tableau 1. *Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température isotropes (écarts types entre parenthèses)*

Pour les atomes W, Ga, Pb et K,  $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ .

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ ou $B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
W(1)	3532 (2)	3587 (2)	2635 (1)	2,2 (0,1)
W(2)	5377 (2)	3598 (2)	3769 (1)	1,8 (0,1)
W(3)	3063 (2)	4812 (2)	3911 (1)	2,2 (0,1)
W(4)	998 (2)	3712 (2)	3995 (1)	2,5 (0,1)
W(5)	4886 (3)	$\frac{1}{4}$	4889 (1)	2,1 (0,2)
W(6)	2552 (2)	3734 (2)	5029 (1)	2,3 (0,1)
Ga(7)	3134 (6)	$\frac{1}{4}$	3838 (3)	1,6 (0,4)
Pb(8)	1064 (3)	$\frac{1}{4}$	2555 (1)	3,1 (0,2)
K(9)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	3,1 (1,2)
K(10)	6063 (20)	4988 (27)	2373 (16)	13,3 (2,3)
K(11)	-919 (20)	$\frac{1}{4}$	4704 (11)	5,9 (1,7)
K(12)	3170 (10)	4588 (13)	1318 (6)	3,2 (0,9)
K(13)	7654 (29)	$\frac{3}{4}$	836 (15)	8,1 (2,2)
O(14)	4182 (25)	4360 (25)	2244 (14)	1,7 (0,7)
O(15)	2391 (31)	3552 (29)	2321 (16)	3,4 (0,9)
O(16)	3951 (44)	$\frac{1}{4}$	2315 (24)	3,5 (1,3)
O(17)	3083 (43)	$\frac{1}{4}$	3098 (23)	2,7 (1,2)
O(18)	4787 (25)	3491 (23)	3113 (14)	1,9 (0,7)
O(19)	3141 (26)	4342 (24)	3194 (14)	1,8 (0,7)
O(20)	1070 (29)	3498 (27)	3283 (16)	2,7 (0,8)
O(21)	6285 (26)	4344 (24)	3651 (14)	1,9 (0,7)
O(22)	6104 (39)	$\frac{1}{4}$	3652 (21)	2,4 (1,1)
O(23)	4377 (22)	4363 (21)	4008 (12)	0,8 (0,6)
O(24)	1595 (32)	4816 (30)	3916 (17)	3,7 (0,9)
O(25)	869 (39)	$\frac{1}{4}$	4167 (21)	2,0 (1,1)
O(26)	4393 (39)	$\frac{1}{4}$	4025 (21)	2,1 (1,1)
O(27)	2595 (33)	3446 (31)	4121 (18)	4,0 (1,0)
O(28)	-177 (33)	4148 (31)	4121 (18)	4,0 (1,0)
O(29)	5694 (26)	3424 (24)	4536 (14)	1,9 (0,7)
O(30)	2928 (30)	4823 (28)	4682 (16)	3,0 (0,9)
O(31)	1333 (32)	3965 (30)	4793 (17)	3,8 (0,9)
O(32)	3952 (29)	3358 (28)	4991 (16)	3,0 (0,8)
O(33)	2407 (37)	$\frac{1}{4}$	5111 (20)	1,7 (1,0)
O(34)	3200 (23)	5882 (21)	3829 (12)	0,8 (0,6)
O(35)	5512 (44)	$\frac{1}{4}$	5519 (24)	3,2 (1,3)
O(36)	2504 (32)	4158 (30)	5683 (17)	3,8 (0,9)
H <sub>2</sub> O(37)	7569 (42)	1447 (40)	4861 (23)	6,2 (1,4)
H <sub>2</sub> O(38)	8214 (44)	$\frac{1}{4}$	3728 (24)	2,9 (1,2)
H <sub>2</sub> O(39)	5475 (49)	6271 (47)	542 (26)	13,0 (1,6)
H <sub>2</sub> O(40)	6245 (49)	6159 (46)	1714 (27)	14,6 (1,6)
H <sub>2</sub> O(41)	5722 (46)	6551 (44)	3679 (25)	12,2 (1,5)
H <sub>2</sub> O(42)	6172 (49)	5971 (47)	3140 (27)	14,9 (1,7)
H <sub>2</sub> O(43)	1139 (114)	$\frac{3}{4}$	3688 (62)	19,6 (4,6)
H <sub>2</sub> O(44)	4191 (69)	$\frac{3}{4}$	3426 (44)	13,3 (2,2)
H <sub>2</sub> O(45)	2554 (49)	5838 (48)	2186 (26)	14,6 (1,6)

atomes (coordonnées et facteurs de température) pour les 2438 réflexions conservées.\*

\* 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 36658: 13 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.

## Description de la structure

Le Tableau 2 donne les différentes distances interatomiques.

L'anion  $\text{GaPbW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ 

Cet anion qui possède la constitution des anions de Keggin (Keggin, 1934) a ici la symétrie  $C_s$ . Le plan de symétrie est l'un de ceux du groupe  $Pnma$  ( $m$  en  $y = \frac{1}{4}$  ou  $\frac{3}{4}$ ) et contient les atomes Ga, Pb et l'atome de tungstène W(5). La position centrale du gallium est ainsi confirmée dans l'anion  $\text{GaW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$  ce qui écarte définitivement la formulation plausible  $\text{H}_2\text{GaW}_{11}\text{O}_{40}^{9-}$  donnée initialement (Rollins, 1966), où Ga occuperait une position équivalente à celle d'un atome de tungstène.

La Fig. 1 représente les projections sur  $ab$  et  $bc$  des atomes métalliques d'un anion et met en évidence la disposition de trois groupes  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  de Keggin:  $\text{W}(2)-\text{W}(2')-\text{W}(5)$ ,  $\text{W}(3)-\text{W}(4)-\text{W}(6)$  et son symétrique  $\text{W}(3')-\text{W}(4')-\text{W}(6')$ . L'atome de plomb est associé au tungstène  $\text{W}(1)-\text{W}(1')$  du 4ème groupe (mixte). L'anion est du type  $\alpha$ .

Tableau 2. Longueurs des distances (Å) entre atomes lourds voisins (valeur moyenne des écarts types  $\bar{\sigma} = 0,003$  Å pour W-W et W-Pb;  $\bar{\sigma} = 0,006$  Å pour W-Ga et Ga-Pb) et tungstène-oxygène, plomb-oxygène, gallium-oxygène et potassium-gallium (valeur moyenne des écarts types  $\bar{\sigma} = 0,04$  Å)

W(1)-W(2)	3,827	W(1)-O(14d)	1,77	Pb(8)-O(15c)	2,49
W(1)-W(3)	3,763	W(1)-O(15c)	1,76	Pb(8)-O(17a)	3,11
W(2)-W(3)	3,700	W(1)-O(16c)	1,92	Pb(8)-O(18b <sup>1</sup> )	2,87
W(2)-W(5)	3,341	W(1)-O(17a)	2,11	Pb(8)-O(20b)	2,37
W(3)-W(4)	3,306	W(1)-O(18b)	2,11	Pb(8)-O(22c <sup>1</sup> )	3,05
W(3)-W(6)	3,327	W(1)-O(19b)	1,89		
W(4)-W(6)	3,374	W(2)-O(18b)	1,85	Ga(7)-O(17a)	1,86
W(5)-W(6)	3,739	W(2)-O(21d)	1,71	Ga(7)-O(26a)	1,80
		W(2)-O(22c)	1,96	Ga(7)-O(27a)	1,76
		W(2)-O(23b)	1,90		
W(2)-W(2')	3,280	W(2)-O(26a)	2,24	K(9)-O(23b)	2,81
W(4)-W(4')	3,313	W(2)-O(29c)	1,99	K(9)-O(29c)	2,82
W(6)-W(6')	3,657	W(3)-O(19b)	1,94	K(9)-O(30c)	2,98
		W(3)-O(23b)	1,95	K(9)-O(32b)	2,87
		W(3)-O(24c)	2,03	K(10)-O(14d)	2,78
W(1)-Ga(7)	3,488	W(3)-O(27a)	2,22	K(10)-O(15c <sup>11</sup> )	2,94
W(2)-Ga(7)	3,517	W(3)-O(30c)	1,95	K(10)-O(20b <sup>11</sup> )	2,80
W(3)-Ga(7)	3,494	W(3)-O(34d)	1,64	K(11)-O(25b)	2,82
W(4)-Ga(7)	3,493	W(4)-O(20b)	1,82	K(11)-O(28d)	3,06
W(5)-Ga(7)	3,586	W(4)-O(24c)	1,87	K(11)-H <sub>2</sub> O(37 <sup>111</sup> )	2,65
W(6)-Ga(7)	3,620	W(4)-O(25b)	1,89	K(11)-H <sub>2</sub> O(38 <sup>111</sup> )	2,74
		W(4)-O(27a)	2,26	K(12)-O(14d)	2,74
W(1)-Pb(8)	3,787	W(4)-O(28d)	1,78	K(12)-O(15c)	3,16
W(4)-Pb(8)	4,062	W(4)-O(31c)	2,09	K(12)-O(21d <sup>11</sup> )	2,63
		W(5)-O(26a)	2,28	K(12)-O(36d <sup>11</sup> )	2,65
Ga(7)-Pb(8)	4,314	W(5)-O(29c)	1,99	K(12)-H <sub>2</sub> O(38 <sup>11</sup> )	3,15
		W(5)-O(32b)	1,84	K(13)-O(34d <sup>11</sup> )	2,70
		W(5)-O(35d)	1,81	K(13)-O(35d <sup>11</sup> )	2,65
		W(6)-O(27a)	2,33		
		W(6)-O(30c)	1,93		
		W(6)-O(31c)	1,82		
		W(6)-O(32b)	2,02		
		W(6)-O(33b)	1,88		
		W(6)-O(36d)	1,77		

Symboles d'équivalences: (I) symétrique par rapport à  $y_m = \frac{1}{4}$  ( $x, \frac{1}{2} - y, z$ ): (II)  $-\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$ ; (III)  $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$ ; (IV)  $-\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$ ; (V)  $\frac{1}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$ .

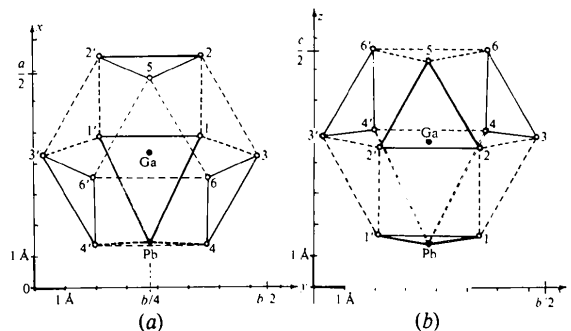


Fig. 1. Projection des atomes métalliques d'un anion  $\text{GaPbW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ : (a) dans le plan  $ab$ , (b) dans le plan  $bc$ . En traits pleins, les distances courtes W-W montrant les sous-groupes tritungstiques. En tirets, les distances longues. En traits doubles, les distances Pb-W.

Ces groupes présentent des écarts à la symétrie ternaire en raison de la présence de l'hétéroatome Pb et la constitution de l'anion est vraisemblablement très voisine de celle de l'hétéropolyanion lacunaire  $\text{GaW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ .

On note en particulier un léger raccourcissement de la distance  $\text{W}(1)-\text{W}(1')$  dans le groupe mixte  $\text{W}-\text{Pb}$  et, corrélativement, un allongement de la distance  $\text{W}(1)-\text{W}(2)$  aux atomes voisins. Le plomb est très déplacé par rapport à la position du tungstène manquant:  $\sim +0,45$  Å pour  $\text{W}(1)-\text{Pb}$ ,  $\sim +0,30$  Å pour  $\text{W}(4)-\text{Pb}$  en conformité avec la taille importante de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .

L'environnement octaédrique des atomes de tungstène par des atomes d'oxygène est très déformé, comme il est observé pour tous les hétéropolyanions de type Keggin (les désignations usuelles  $a, b, c, d$  des oxygènes sont les suivantes:  $O_a$  pour les atomes d'oxygène internes liés à l'atome central de gallium et à trois atomes de tungstène,  $O_b$  pour les atomes d'oxygène reliant deux atomes de tungstène appartenant à deux groupements  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  différents,  $O_c$  pour les atomes d'oxygène reliant deux atomes de tungstène appartenant au même groupement  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  et  $O_d$  pour les atomes d'oxygène externes liés à un seul tungstène).

Les distances et angles moyens trouvés sont comparés à ceux de deux autres anions de Keggin dont la structure a été récemment établie (Tableau 3). Les distributions des valeurs observées selon la nature de l'atome d'oxygène sont comparables. Alors que les structures comparées sont de type cubique, dans lesquelles l'anion peut prendre statistiquement 12 positions, celle qui est présentée ici correspond à un anion bloqué en position unique. Elle permet donc de se faire une idée des déformations dues à un hétéroatome et déjà apparentes sur la disposition des atomes lourds (positions plus précises).

Parmi ces déformations, on a noté:

$\text{W}(1)-\text{O}(17a)$  plus courte (2,11 Å) et  $\text{W}(6)-\text{O}(27a)$  plus longue (2,33 Å) que les autres distances  $\text{W}-\text{O}(a)$

Tableau 3. Comparaison des distances et angles moyens dans les trois hétéropolytungstates suivants:  $K_7GaPbW_{11}O_{39} \cdot 16H_2O$  (ce travail);  $(H_5O_2^+)_3^- (PW_{12}O_{40}^{3-})$ ; et  $Rb_4H_8(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 18H_2O$  (sont exclus pour  $K_7GaPbW_{11}O_{39}$  les distances et angles qui s'écartent fortement des valeurs moyennes en raison des déformations dues à l'hétéroatome Pb)

	$K_7GaPbW_{11}O_{39}$	$(H_5O_2^+)_3^- (PW_{12}O_{40}^{3-})^*$	$Rb_4H_8(H_2W_{12}O_{40})^+ W^{VI}O_6$ octaèdre
W—O(a)	2,26 (4) Å	2,4349 (10) Å	2,32 (2) Å
W—O(b)	1,92 (3)	1,9029 (6)	1,905 (5)
W—O(c)	1,94 (4)	1,9094 (7)	1,97 (2)
W—O(d)	1,75 (3)	1,7041 (11)	1,69 (2)
O(a)—W—O(b)	85 (2)°	82,96 (4)°	84,7 (2)°
O(a)—W—O(c)	74 (2)	72,08 (3)	76,9 (9)
O(a)—W—O(d)	167 (4)		171 (1)
O(b)—W—O(b')	de 80 (2) à 105 (3)	85,26 (6)	87,4 (2)
O(b)—W—O(d)	102 (3)	103,08 (4)	101,3 (8)
O(b)—W—O(c)	de 86 (2) à 97 (3)	88,45 (3)	87,3 (5)
O(b)—W—O(c')	159 (4)	154,82 (5)	161,7 (7)
O(c)—W—O(d)	99 (3)	102,09 (4)	97 (1)
O(c)—W—O(c')	85 (2)	86,96 (6)	91 (1)
Angles oxygène—plomb—oxygène			
O(15)—Pb(8)—O(15')‡	79 (1)°	O(15)—Pb(8)—O(20)	77,0 (1,6)°
O(20)—Pb(8)—O(20')‡	79 (1)		

\* Brown, Noë-Spirlet, Busing & Levy (1977).

† Jeannin, Launay & Seid Sedjadi (1980).

‡ (') Obtenue par symétrie (voir Tableau 2).

(valeur moyenne à 2,26 Å) sont corrélatives d'un léger déplacement du gallium vers les tungstènes W(1)—W(1').

W(1)—O(15c) et W(4)—O(20b) anormalement courtes s'expliqueraient par une moins forte liaison des atomes O(15c) et O(20b) avec l'atome de plomb voisin.

#### L'atome de plomb

Dans chaque anion l'atome de plomb(II) est lié fortement à quatre atomes d'oxygène seulement, selon une configuration pyramidale analogue à celle que l'on trouve dans l'oxyde PbO et SnO (Leciejewicz, 1961; Donaldson, Moser & Simpson, 1963), dans SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Gleizes & Galy, 1979) et dans Na<sub>2</sub>Sn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Donaldson, Donoghue & Smith, 1976). Comme dans le monoxyde de plomb, il y a deux liaisons courtes à 2,37 Å (2,21 Å dans PbO) et deux liaisons longues à 2,49 Å (2,49 Å dans PbO) (Leciejewicz, 1961). Les quatre atomes d'oxygène sont dans un même plan comme dans PbO (mais non dans SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Les angles au sommet de la pyramide sont pratiquement égaux (77–79°).

La distance du plomb à l'oxygène interne O(17a) étant trouvée à 3,11 Å une liaison est improbable. Par contre, une interaction non négligeable a lieu avec deux atomes O(18) d'un anion voisin distants de 2,86 Å,

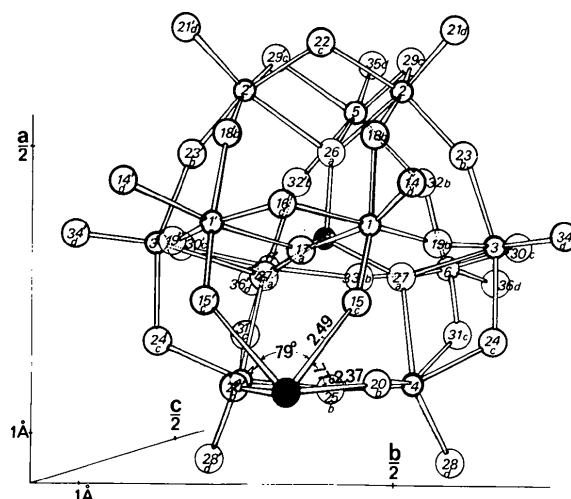


Fig. 2. Représentation perspective d'un anion  $GaPbW_{11}O_{39}^{7-}$ . Les petits cercles (numérotés de 1 à 6) représentent les atomes de tungstène, les grands cercles (14 à 36) les atomes d'oxygène, le cercle pointillé l'atome de gallium, le cercle noir l'atome de plomb. Les numéros correspondent à ceux des Tableaux 1 et 2.

interaction qui favorise certainement l'arrangement des anions complexes en enchaînements. L'environnement le plus proche de l'atome de plomb est donc de forme prismatique triangulaire. Curieusement, la distance Pb—O(15) est associée à une distance Pb—W(1) courte. Une liaison avec O(22) de cet anion voisin est peu probable, sinon faible (distance 3,05 Å). En solution, seules sont conservées les liaisons de coordination dans l'anion.

Contrairement à ce qu'on observe avec d'autres hétéropolyanions mixtes de composition  $XZW_{11}$  où Z acquiert une coordination octaédrique avec un ligand externe oxo, hydroxo ou aqua, avec les hétéropolyanions contenant Pb<sup>II</sup> cet atome n'est lié qu'à quatre atomes d'oxygène du site métallique vacant de l'anion  $GaW_{11}O_{39}^{9-}$  et n'a pas de ligand externe. C'est pourquoi la formulation correcte de ces anions est  $XPbW_{11}O_{39}^{7-}$  ( $X = Ga^{III}$  dans cette étude). La paire libre de Pb<sup>II</sup> serait dirigée vers le milieu du segment O(18)—O(18') de l'anion voisin.

La Fig. 2 représente un anion  $GaPbW_{11}O_{39}^{7-}$ .

#### Cations et molécules d'hydratation

Les anions forment deux types d'enchaînements développés selon a, à raison de deux par maille, chacun associé à un plan de symétrie. Ces deux types d'enchaînements se correspondent par la symétrie centrale.

Les cations K<sup>+</sup> et les deux molécules d'eau (37, 38) bien localisées forment des ponts entre anions d'un même enchaînement: K(10), K(11), K(12), H<sub>2</sub>O(37), H<sub>2</sub>O(38) qui sépare deux ions K(12):

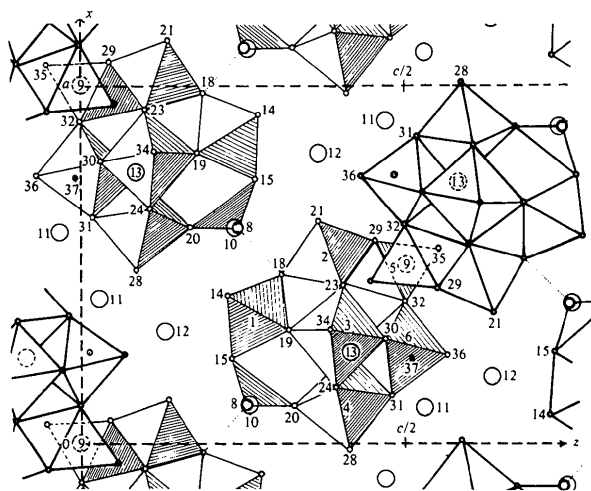


Fig. 3. Projection simplifiée de la structure dans le plan  $ac$  montrant les enchaînements d'anions. L'enchaînement associé au plan de symétrie  $y_m = \frac{1}{4}$  est représenté en traits fins et les polyèdres sont ombrés. Le second, associé au plan  $y_m = \frac{3}{4}$ , est représenté en traits épais. Les numéros sont ceux des atomes d'oxygène (14 à 36), de Pb(8), des cations  $K^+$  (9 à 13) et de  $H_2O$ (37). La molécule  $H_2O$ (38) se projette au même point que K(12). En tirets les limites de mailles. En pointillés la distance Pb-O(18) voisin.

– entre anions d'enchâînements de type différent: K(9), K(12).

– entre anions qui se correspondent dans la translation: K(13).

La Fig. 3 représente schématiquement cette disposition.

La position imprécise et très désordonnée des autres molécules d'eau (la majorité) dans les cavités de la structure est donc explicable.

De même, la densité étalée selon  $b$  (facteur anisotrope  $\beta_{22}$  élevé) de l'ion K(10) s'expliquerait par le fait

qu'il soit lié d'un côté à deux anions d'un enchaînement au niveau de l'atome de plomb, de l'autre à des molécules d'eau voisines dans la cavité.

### Références

- BALLY, R., DELETRÉ, J. & MORNON, J. P. (1973). Programme *AFFINE*. Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie. Univ. Paris VI.
- BROWN, G. M., NOË-SPIRLET, M. R., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1038–1046.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DONALDSON, J. D., DONOGHUE, M. T. & SMITH, C. H. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2098–2101.
- DONALDSON, J. D., MOSER, W. & SIMPSON, W. B. (1963). *Acta Cryst.* 16, A22.
- GLEIZES, A. & GALY, J. (1979). *J. Solid State Chem.* 30(1), 23–33.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
- JEANNIN, Y., LAUNAY, J. P. & SEID SEDJADI, M. A. (1980). *Inorg. Chem.* 19, 2933–2935.
- KEGGIN, J. F. (1934). *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 144, 75–100.
- LECIEJEWICZ, J. (1961). *Acta Cryst.* 14, 66.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1977). *MULTAN 77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- ROLLINS, O. W. (1966). Thèse. Georgetown Univ., Washington DC.
- SCHOUTEN, A. (1980). Thèse d'Etat. USTL, Montpellier.
- TOURNÉ, C. M. & TOURNÉ, G. (1968). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 266, 1363–1365.
- TOURNÉ, C. M. & TOURNÉ, G. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1124–1136.
- ZONNEVUILLE, F. (1976). Thèse d'Etat. USTL, Montpellier.

*Acta Cryst.* (1982). B38, 1418–1422

## A Theoretical Treatment of 'Orientational' Disorder for Routine Use

BY MICHAEL JEWESS

British Telecom Intellectual Property Unit,\* 151 Gower St, London WC1E 6BA, England

(Received 11 September 1981; accepted 11 December 1981)

### Abstract

Many crystals are known in which diatomic or polyatomic ions are 'orientationally' disordered.

\* Address for correspondence purposes only, not an institution where the work was undertaken.

General principles are presented which must govern the precise positions among which the ions are disordered, if short-range ordering is ignored. These principles are applied, by way of example, to four crystals, namely the room-temperature forms of ammonium chloride, tetramethylammonium trichloromanganate(II) ( $NMe_4MnCl_3$ ), scawtite [ $Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$ ], and bis-