

SUR L'EMPILEMENT DES ATOMES LOURDS  
DANS LA STRUCTURE CRISTALLINE  
DU TÉTRACYANOPALLADATE TRIHYDRATÉ DE SODIUM

par J. LEDENT

*Licences et recherches physiques de l'Université  
Sart Tilman par Liège I*

SUMMARY

Three models for the stacking of the heavy atoms, resulting from the Patterson synthesis 010, are discussed on the basis of the agreement, namely between calculated and observed odd-reflexions ( $h + k + l = 2n + 1$ ) and on the basis of the results of the « difference-Patterson » between the two isomorphous complexes of platinum- and palladium tetracyanates.

The substructure of the heavy atoms is deduced and refined in the case of the palladium complex.

In the two columns wherein they are superposed two by two, the palladium atoms are separated by a mean distance of 3.75 Å and form angles of 167° in a first column and 161°20' in the second one.

ZUSAMMENFASSUNG

Drei aus der Pattersonsynthese 010 hervorgehende Aufstapelmodelle für die schweren Atome werden u.a. von zwei Gesichtspunkten aus untersucht, erstens was die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten ungeraden Intensitäten ( $h + k + l = 2n + 1$ ) betrifft, sodann was die Ergebnisse des « Differenzpatterson » zwischen isomorphen Platin- bzw. Palladiumtetracyanatkomplexen angeht.

Die Unterstruktur der schweren Atome wird im Falle des Palladium Komplexes deduziert und verfeinert.

In den beiden Säulen, in welchen die schweren Atome zwei zu zwei übereinanderliegen, ist der mittlere Abstand 3.75 Å ; die Winkel sind 167° in der ersten bzw. 161°20' in der zweiten Säule.

INTRODUCTION

Dans un article précédent [1], nous avons donné les coordonnées ( $x, y$ ) et les facteurs isotropes de température des atomes du tétracyanopalladate trihydraté de sodium, tels qu'ils se déduisaient de l'étude de la projection 001 de la maille de ce complexe.

Nous donnons ici quelques résultats provenant de l'étude roentgenographique de la projection 010 de ce composé et de la même projection du tétracyanoplatinate trihydraté de sodium, isotype du premier complexe.

Ces résultats portent principalement sur la sous-structure des atomes lourds et mettent notamment clairement en évidence l'existence d'angles significativement différents de  $180^\circ$  dans l'empilement des atomes de platine et de palladium.

Pour chacune des deux projections, les réflexions ont été mesurées par voie photométrique, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et des effets de l'absorption du rayonnement X par le cristal [2]. Il apparaît immédiatement que les intensités  $h0l$  présentent la même pseudo-extinction lorsque  $h + l = 2n + 1$ ,  $n$  étant un nombre entier quelconque, que les intensités  $hk0$  pour  $h + k = 2n + 1$ , en accord, d'ailleurs, avec H. Brasseur [3] considérant l'ensemble des réflexions du  $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Le motif possède ainsi une pseudo-symétrie « maille centrée », au moins en ce qui concerne les atomes lourds. Comme la symétrie maille centrée, alliée à un centre, se manifeste par l'apparition d'un nouveau centre décalé du premier d'un vecteur  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , les éléments de symétrie apparaissant dans la projection, consistent dans le système de centres et de pseudo-centres représenté à la figure 1.

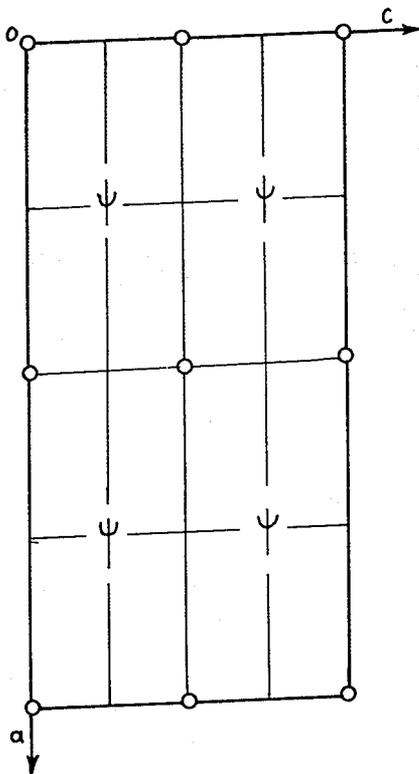


Fig. 1. — Système de centres et de pseudo-centres de la projection 010 de la maille cristalline de  $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

○ centre ; ψ pseudo-centre.



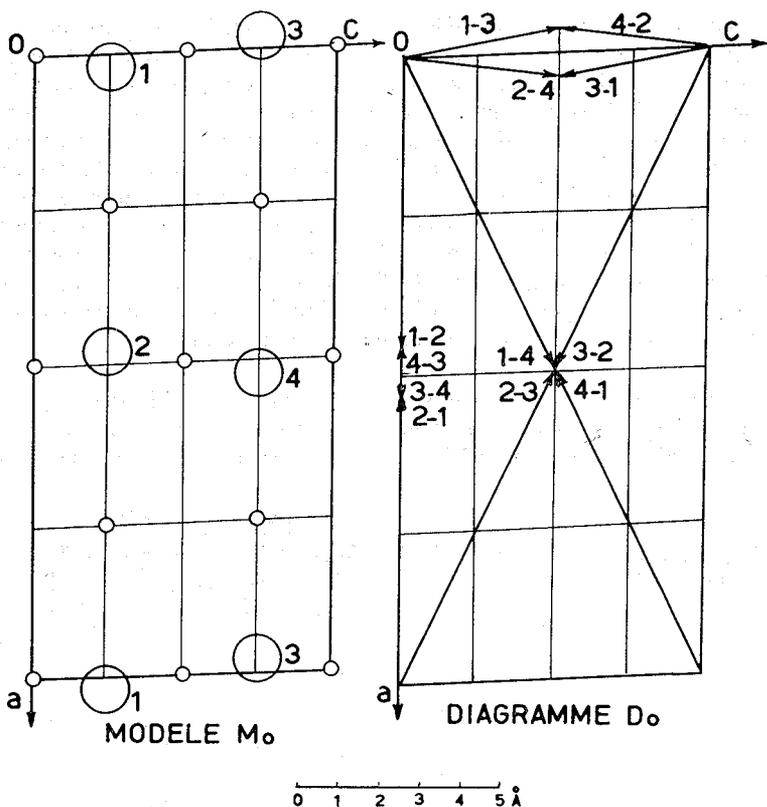


Fig. 3. — Le modèle  $M_0$  d'atomes lourds respectant la symétrie maille centrée et le diagramme vectoriel théorique  $D_0$  auquel il donne naissance.  $\circ$  = centre.

des sommets 1, 1', 3 et 3' et quatre vecteurs pour le sommet 2. Cela interprète à la fois le nombre, la position et la forme des sommets, les hauteurs de ceux-ci, par exemple, étant respectivement proportionnelles à des nombres voisins de 1, 1 et 2.

Les meilleures coordonnées auxquelles conduisent les essais effectués dans le cadre d'un tel modèle sont données dans le tableau I.

Les atomes lourds se répartissent deux à deux en colonnes parallèles à la direction d'allongement du cristal (axe  $c$ ), distantes dans le plan 001, d'un vecteur  $(1/2, 1/2)$ .

TABLEAU I

*Meilleures coordonnées des atomes lourds dans un modèle maille centrée*

atome	$x/a$	$y/b$	$z/c$	fact. temp.
Pd <sub>1</sub>	0.0154	0.9878	0.2483	1.51
Pd <sub>2</sub>	0.4846	0.5122	0.2517	1.51

Mais inscrits dans un tel modèle, les atomes lourds ne contribuent pas aux intensités impaires ( $h + k + l = 2n + 1$ ). Il est pourtant difficile d'imaginer que celles-ci soient dues uniquement aux atomes légers, tant pour la valeur assez élevée d'un nombre non négligeable d'entre elles, que par le fait que cela se produit même aux grands angles. Les calculs de facteurs de structure que l'on peut effectuer dans ces conditions, voire en tenant compte des atomes légers, placés dans les positions les plus probables, conduisent à un accord avec les intensités observées caractérisé par un facteur de confiance  $R = \Sigma |F_0 - F_c| / \Sigma |F_0|$  ne descendant pas au-dessous de 23 % pour le complexe à base de palladium, facteur de confiance portant sur l'ensemble des intensités  $h k 0$  et  $h 0 l$ . Tandis que les réflexions impaires seules ne fournissent, dans les mêmes conditions, qu'un facteur de confiance de quelque 61 % traduisant la faible valeur des  $F_c$  comparés aux  $F_0$ .

Il est possible de construire deux autres modèles à l'aide des atomes lourds, modèles faisant jouer la pseudo-symétrie maille centrée entre ces atomes et rendant suffisamment le diagramme vectoriel issu de l'expérience. Il s'agit des modèles  $M_1$

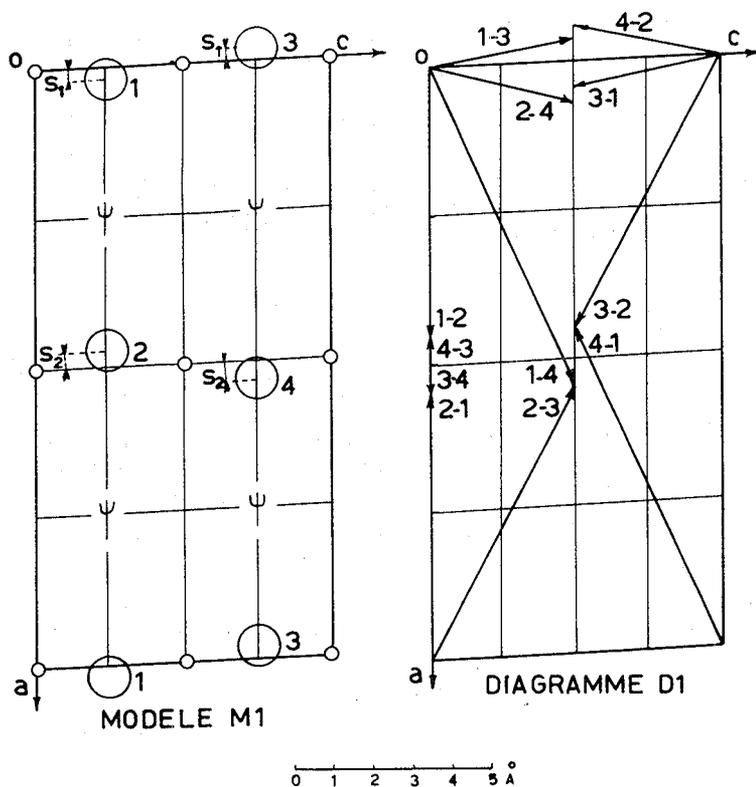


Fig. 4. — Modèle  $M_1$  d'atomes lourds faisant intervenir la pseudo-symétrie maille centrée et diagramme vectoriel  $D_1$  auquel ce modèle conduit rigoureusement.  
 ○ centre ;  $\psi$  pseudo-centre.

et  $M_2$ , conduisant rigoureusement aux diagrammes vectoriels  $D_1$  et  $D_2$  repris à la figure 4 et à la figure 5.

Ces modèles et diagrammes ne présentent réellement que de légères distorsions par rapport à  $M_0$  et  $D_0$ . La coordonnée  $x$  des atomes lourds est d'ailleurs la seule à être notablement affectée. Mais les déphasages ainsi portés dans les termes des facteurs de structure, produisent, pour des angles d'observation suffisants, une contribution non négligeable aux réflexions impaires de la part des atomes lourds, rendant beaucoup meilleur l'accord entre intensités calculées et observées, aussi bien paires que impaires.

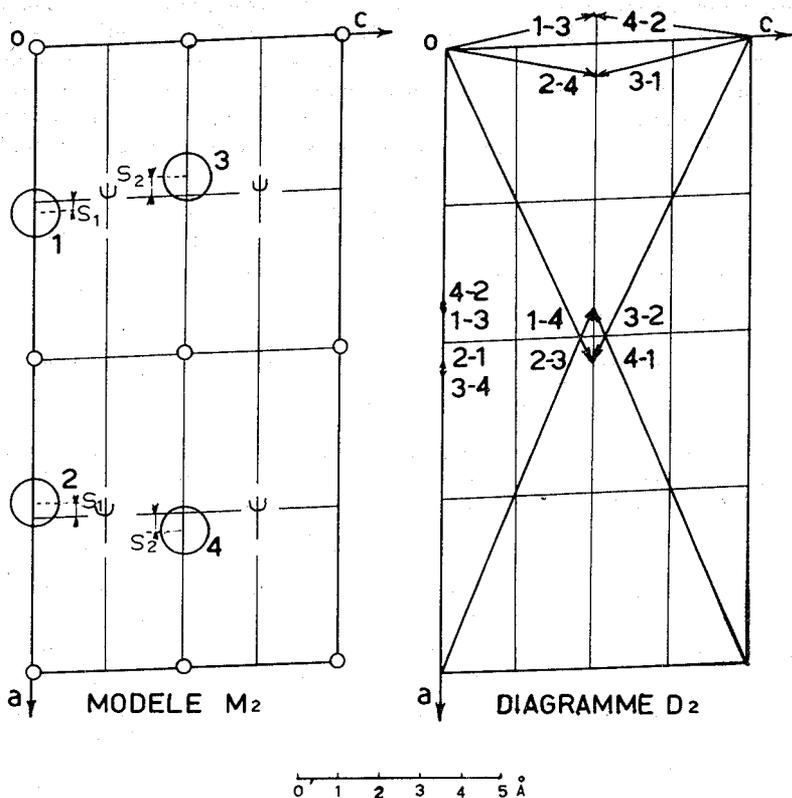


Fig. 5. — Modèle  $M_2$  d'atomes lourds faisant intervenir la pseudo-symétrie maille centrée et diagramme vectoriel  $D_2$  auquel ce modèle conduit rigoureusement.

○ centre ;  $\psi$  pseudo-centre.

Dans le modèle  $M_1$ , les centres se trouvent sur les colonnes, entre chaque paire d'atomes lourds. Les colonnes sont indépendantes, si ce n'est la correspondance par les pseudo-centres ; et leurs axes, passant par les centres, se trouvent séparés, dans le plan 001, d'un vecteur rigoureusement égal à  $(1/2, 1/2)$ . Les coordonnées  $x$  des atomes lourds font intervenir deux paramètres :  $s_1$  et  $s_2$  et s'expriment sous la forme indiquée dans le tableau II.

TABLEAU II

*Forme de la coordonnée x des atomes de Pd dans le modèle M<sub>1</sub>*

Pd <sub>1</sub>	Pd <sub>2</sub>	Pd <sub>3</sub>	Pd <sub>4</sub>
$s_1$	$0.5 - s_2$	$-s_1$	$0.5 + s_2$

Quant au modèle M<sub>2</sub>, il se distingue du précédent en ce que centres et pseudo-centres ont été intervertis. Les atomes situés à un même niveau repéré sur l'axe Oz, se correspondent, dans ce cas, par un centre, d'une colonne à l'autre. Les colonnes sont identiques, étant reliées de cette manière par les centres. Tandis qu'à l'intérieur d'une même colonne, les atomes sont indépendants. L'axe moyen de chaque colonne ne passe pas par les pseudo-centres et les colonnes ne sont plus équidistantes dans les directions où le peuplement en colonnes est le plus élevé (directions 110 et  $\bar{1}\bar{1}0$ ). Les coordonnées x des atomes lourds prennent la forme donnée dans le tableau III.

TABLEAU III

*Forme de la coordonnée x des atomes de Pd dans le modèle M<sub>2</sub>*

Pd <sub>1</sub>	Pd <sub>2</sub>	Pd <sub>3</sub>	Pd <sub>4</sub>
$0.25 + s_1$	$0.75 - s_1$	$0.25 - s_2$	$0.75 + s_2$

Les diagrammes vectoriels auxquels ces modèles conduisent se distinguent du diagramme idéal D<sub>0</sub> par le dédoublement de certains sommets. Ainsi le sommet 2 est dédoublé dans les deux diagrammes et l'écart entre les maxima vaut :

$$\Delta = 2 \cdot (s_2 - s_1). \quad (1)$$

Le modèle M<sub>1</sub> donne un diagramme où le sommet 1 (et le sommet 1') se voit dédoublé du même écart  $\Delta$ , le sommet 3 (et le sommet 3') restant simple.

Dans le cas 2, ce sont, au contraire, les sommets 3 et 3' qui se dédoublent, alors que les sommets 1 et 1' restent inchangés par rapport au cas idéal.

Il est donc théoriquement possible de distinguer les deux modèles à partir de la synthèse de Patterson 010. Et, comme l'écart entre le sommet resté simple et le centre le plus proche vaut :

$$\Sigma = s_1 + s_2, \quad (2)$$

les deux relations (1) et (2) fournissent théoriquement les coordonnées des atomes lourds par voie directe.

Malheureusement, ce procédé exige un pouvoir de résolution de la synthèse de Patterson difficile à atteindre, compte tenu non seulement des limites à la précision des observations d'une part, mais surtout, d'autre part, de la superposition aux vecteurs caractérisant les interdistances entre atomes lourds, d'une série non négligeable de vecteurs rendant les interdistances entre atomes légers. Les vecteurs interdistances de forme voisine des formes :  $(1/2, y, 0)$ ,  $(1/2, y, 1/2)$ , et  $(0, y, 1/2)$  étant extrêmement nombreux entre les cinquante-deux atomes légers de la maille du complexe.

Afin de bénéficier au maximum de l'information directement issue de l'expérience, nous avons utilisé la méthode du « Patterson-différence » entre les deux complexes considérés dans ces lignes, où le remplacement isomorphe existe pour l'atome lourd [4], [5], [6].

Ainsi, la synthèse de Patterson du  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  contient implicitement des séries de sommets de forme :

PtPt,	NaNa,	CC,	NN,	OO,	
PtNa,	PtC,	PtN,	PtO,		
NaC,	NaN,	NaO,	CN,	CO,	NO

et leurs symétriques par rapport au centre de la synthèse.

Le  $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fait intervenir dans sa propre synthèse exactement les mêmes sommets, au remplacement près du platine par le palladium.

Parmi les nombreux sommets présents dans chacune de ces séries, seuls apparaissent réellement les plus élevés, c.-à-d. ceux où l'atome lourd intervient, qui, d'autre part, sont les seuls sommets différant d'un composé à l'autre. Les autres sommets, plus faibles et extrêmement nombreux — ceux-ci sont, par ailleurs, les mêmes dans les deux complexes — entrent en compétition et déterminent un fond plus ou moins continu mais pouvant à priori déformer parfois notablement les sommets plus élevés qui s'en détachent.

La différence entre les deux synthèses supprime tous les sommets identiques dans les deux séries, pour ne laisser subsister que ceux faisant intervenir l'atome lourd, soient :

$$\begin{aligned} \text{PtPt} - \text{PdPd} &= (\text{Pt} - \text{Pd}) \cdot (\text{Pt} + \text{Pd}) \\ (\text{Pt} - \text{Pd})\text{Na}, (\text{Pt} - \text{Pd})\text{C}, (\text{Pt} - \text{Pd})\text{N}, (\text{Pt} - \text{Pd})\text{O}, \end{aligned}$$

et leurs symétriques par rapport au centre de la synthèse.

Un sommet de type  $\text{PtPt} - \text{PdPd}$  met aussi bien en évidence une modulation éventuelle affectant les sommets  $\text{PtPt}$  ou  $\text{PdPd}$  de la synthèse 010 de Patterson de l'un des composés, mais il présente l'avantage appréciable de n'être affecté d'aucune distorsion provenant des interdistances entre atomes légers. Le seul danger est qu'il ne s'y superpose un ou deux sommets de type  $(\text{Pt} - \text{Pd})\text{A}$  où A est un atome léger. Mais les contributions de seulement un ou deux atomes légers sont négligeables devant celles des atomes lourds. (Dans ce cas, en effet, le sommet est de type :  $(\text{Pt} - \text{Pd}) \cdot (\text{Pt} + \text{Pd} + \text{A} + \text{A}') \simeq (\text{Pt} - \text{Pd}) \cdot (\text{Pt} + \text{Pd})$ .)

Les profils des sommets 1 et 3, obtenus dans ces conditions, dans le Patterson-différence entre les complexes à base de platine et de palladium sont représentés à la figure 6.

Le sommet 1 est sensiblement moins élevé que le sommet 3. Une analyse du profil du sommet 1 conduit à le considérer comme résultant de la superposition de deux sommets partiels décalés en  $x/a$  de 0.01, ces sommets partiels étant identiques au sommet 3 divisé par un facteur 2. Si l'on s'en réfère aux prévisions théoriques schématisées à la figure 4, une telle analyse est nettement en faveur du modèle  $\text{M}_1$ . En outre, la position du sommet 3 étant en  $x/a = 0.47$ , on dispose des relations approchées :

$$\begin{aligned} \Sigma &= 0.03 = s_1 + s_2 \\ \Delta &= 0.01 = s_2 - s_1. \end{aligned}$$

POSITION DES ATOMES LOURDS

Considérant le tableau II, on déduit de ces dernières relations les paramètres  $x/a$  de départ des atomes lourds, soient respectivement 0.01 et 0.48 pour  $Pd_1$  et  $Pd_2$ , en parfait accord avec les résultats de l'étude de la projection 001. Reprenant les coordonnées  $y/b$  issues de cette projection 001, et choisissant pour paramètres  $z/c$  de départ, la valeur de 0.25, évidente dans la présente approche pour les deux atomes

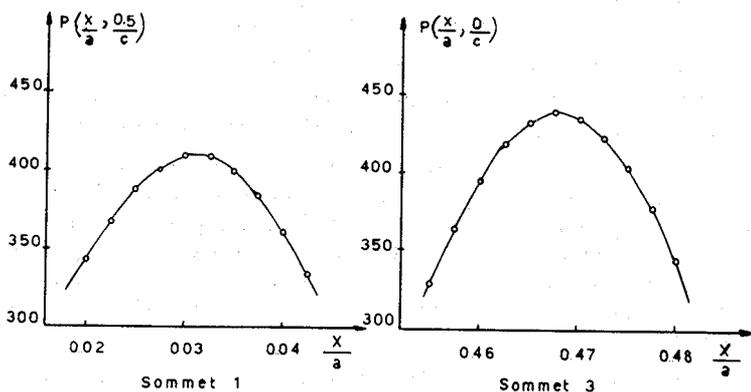


Fig. 6. — Profil des sommets 1 et 3 de la projection 010 du Patterson-différence  $P(x/a, z/c)$ .

de palladium indépendants, nous avons effectué une série d'essais dans le cadre de la méthode « trial and error », suivis de calculs par moindres carrés, après introduction des atomes légers dans les positions les plus probables, ce qui fournit, pour les atomes lourds, les coordonnées reprises au tableau IV.

TABLEAU IV

Coordonnées et facteurs de température des atomes lourds  
Modèle  $M_1$

atome	$x/a$	$y/b$	$z/c$	fact. tempér.
$Pd_1$	0.0121	0.9887	0.2467	1.57
$Pd_2$	0.4818	0.5135	0.2492	1.57

Les facteurs de structure calculés dans ces conditions donnent, comparés aux amplitudes observées, un facteur de confiance de 19.4 %, caractérisant un accord nettement meilleur que dans le cas du modèle  $M_0$ .

Quant au facteur de confiance calculé sur les réflexions impaires seules, il prend, dans les conditions du modèle  $M_1$ , la valeur de 24.8 %, sanctionnant l'amélioration introduite par ce modèle sur le modèle  $M_0$ .

Remarquons également que les réflexions paires fournissent déjà avec les atomes lourds, considérés dans les conditions du modèle  $M_1$  comme seuls dans la maille,

un facteur de confiance de 23 % pour l'ensemble des observations  $h k 0$  et  $h 0 l$ ; alors que plusieurs réflexions impaires, restant mal restituées par les calculs effectués sur la base de ce modèle incomplet, laissent prévoir une distorsion non négligeable par rapport à la symétrie maille centrée, en ce qui concerne les atomes légers.

Enfin, les calculs ont été réalisés parallèlement dans le cadre du modèle  $M_2$ , conduisant, dans les meilleures conditions, à un facteur de confiance de 21.4 %, ce qui confirme encore nos conclusions sur la validité du modèle  $M_1$ , retenu pour l'empilement des atomes.

A l'intérieur des colonnes, les distances entre deux atomes successifs valent respectivement :

$$\begin{array}{ll} \text{Pd}_1 - \text{Pd}'_1 \text{ supérieur} : 3.78 \text{ \AA} ; & \text{Pd}_2 - \text{Pd}'_2 \text{ supérieur} : 3.77 \text{ \AA}. \\ \text{Pd}_1 - \text{Pd}'_1 \text{ inférieur} : 3.69 \text{ \AA} ; & \text{Pd}_2 - \text{Pd}'_2 \text{ inférieur} : 3.75 \text{ \AA}. \end{array}$$

Soit une distance interatomique moyenne de 3.75 Å.

Quant aux angles formés entre les vecteurs joignant les atomes lourds ou entre ces vecteurs et l'axe  $c$ , ils sont reportés au tableau V et diffèrent très significativement de 180°.

TABLEAU V

*Angles entre vecteurs Pd — Pd, et entre vecteurs Pd — Pd et l'axe c*

Dénomination	Angle en degrés
(Pd <sub>1</sub> — Pd' <sub>1</sub> inf), (Pd <sub>1</sub> — Pd' <sub>1</sub> sup)	167°0'
(Pd <sub>2</sub> — Pd' <sub>2</sub> inf), (Pd <sub>2</sub> — Pd' <sub>2</sub> sup)	161°20'
(Pd <sub>1</sub> — Pd' <sub>1</sub> inf), (axe c)	173°30'
(Pd <sub>2</sub> — Pd' <sub>2</sub> inf), (axe c)	170°40'

Chaque atome présente de ce fait, dans l'empilement où il intervient, un décalage nettement marqué dans le plan 001, d'ailleurs approximativement suivant une même direction pour toutes les colonnes, à savoir, parallèlement à la trace du plan 110.

Il en résulte, dans le plan 110 — le plan parallèle à l'axe  $c$  où les décalages entre atomes lourds sont les plus importants — la disposition trapézoïdale des atomes lourds que l'on trouve schématisée à la figure 7.

Enfin, il est intéressant de s'arrêter un moment à la figure dessinée par les atomes lourds dans les plans  $z = \text{Cte}$ , en ce qu'elle fait assez ressortir la pseudo-symétrie hexagonale caractéristique des composés présentement étudiés. Cette figure consiste, en effet, en un hexagone légèrement déformé. La distorsion principale « relève » l'atome central dans la direction  $\bar{1}10$  pour une série d'hexagones, tandis qu'elle le « rabaisse » dans la même direction pour l'autre série, ainsi qu'il est représenté à la figure 8. Les couches formées par ces hexagones se superposent dans le cristal suivant le mode A-A-A, donnant alternativement un hexagone à centre « relevé » et un hexagone à centre « rabaisé » le long de la direction d'empilement. Le tableau VI, fournissant les distances et angles interatomiques indépendants

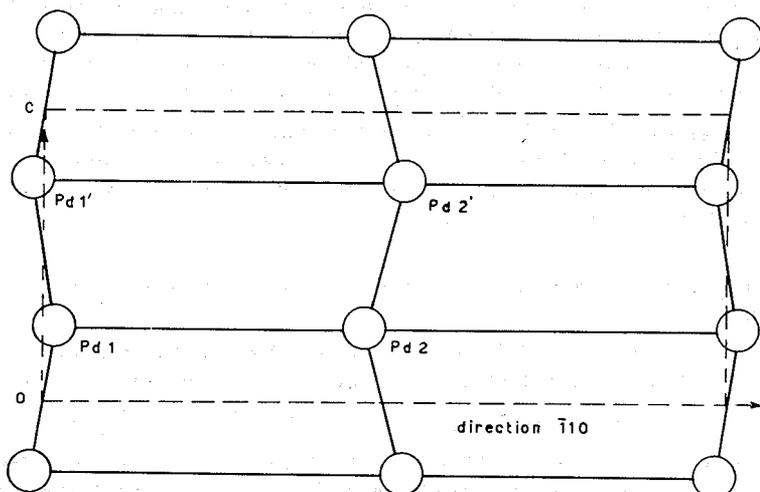


Fig. 7. — Disposition des atomes de palladium dans le plan 110.

formés par les atomes lourds au sein des figures hexagonales, permet de juger jusqu'à quel point la symétrie en question est réalisée et mesure de façon précise les distortions qui l'accompagnent.

#### LES ATOMES LÉGERS ET CONCLUSION

La position des atomes de carbone et d'azote n'a pu encore être déterminée avec toute la précision souhaitée, étant donné le petit nombre d'électrons de ces atomes, comparés aux atomes lourds. Il apparaît pourtant d'ores et déjà que la perpendicularité est approximativement réalisée entre les plans  $\text{Me}(\text{CN})_4$  et l'axe  $c$ .

Quant aux atomes d'oxygène et de sodium, plusieurs possibilités de les placer ont été envisagées jusqu'à présent, sans qu'aucune n'ait encore pu apparaître comme la solution indiscutable du problème. La solution considérée actuellement comme la plus probable place les atomes de sodium dans des entourages octaédriques où les sites sont partagés entre atomes d'azote et atomes d'oxygène.

Pour la poursuite du travail, il nous semble devoir préalablement chercher des informations supplémentaires dans un certain nombre de nouvelles mesures. Nous préparons à cette fin une projection généralisée  $h k l$  du complexe à base de palladium, qui nous permettra d'atteindre à la coordonnée  $z$  de certains atomes sans faire appel au signe des amplitudes et qui, de toute manière, doublera le nombre de réflexions utilisées jusqu'à présent, rendant notamment plus sûrs les calculs à effectuer par moindres carrés.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur Brasseur et Monsieur Toussaint, Professeur associé, pour l'intérêt, les encouragements et l'aide efficace qu'ils nous ont apportés dans nos recherches.

*Laboratoire de Cristallographie  
de l'Université de Liège,  
Route du Condroz, Sart-Tilman, par Liège 1*

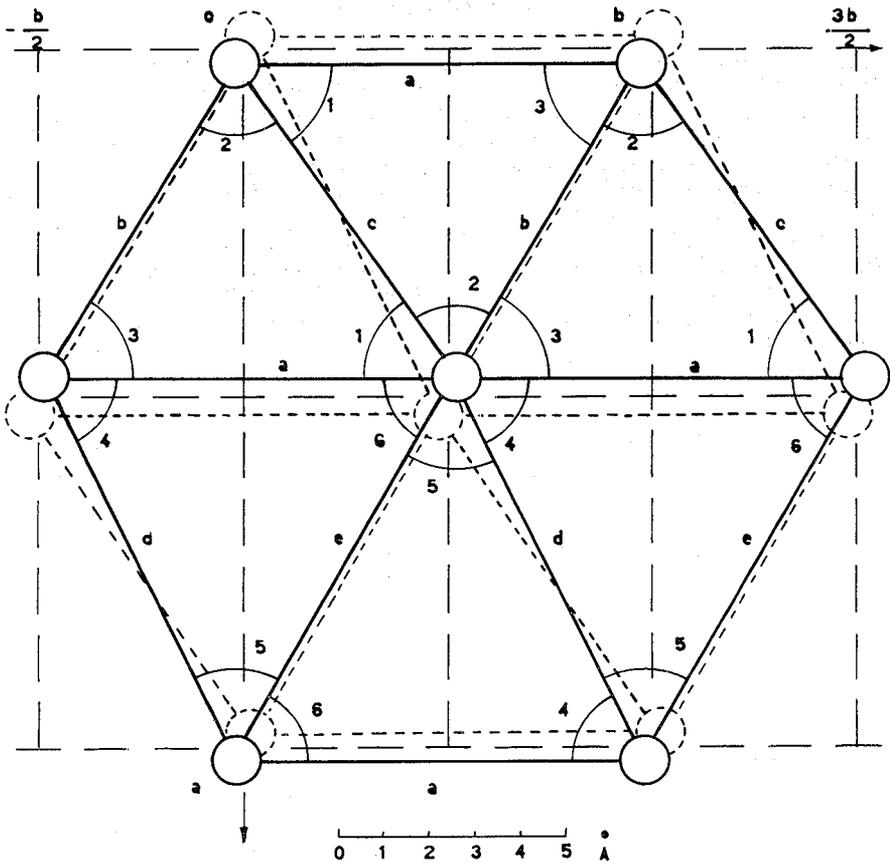


Fig. 8. — Disposition des atomes lourds dans les plans parallèles au plan  $z = 0$ .  
 En traits pleins : niveau  $z = +1/4$ .  
 En traits interrompus : niv.  $z = -1/4$ .

TABLEAU VI  
*Distances et angles interatomiques à l'intérieur des hexagones*  
 (Pour les notations, voir fig. 8)

notation	Angle en degrés	notation	Distance en Å
1	56°20'	a	9.05
2	63°50'	b	8.40
3	59°50'	c	8.71
4	61°50'	d	9.29
5	57°50'	e	9.43
6	60°20'		

## BIBLIOGRAPHIE

- [<sup>1</sup>] J. LEDENT, Sur la structure du tétracyanopalladate de sodium hydraté. ( $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). *Bull. Soc. Roy. Sc. de Liège*, n° 5-6 (1967), pp. 295-301.
- [<sup>2</sup>] O. DIDEBERG, Sur la programmation de la correction d'absorption des rayons X dans un cristal. *Bull. Soc. Roy. Sc. de Liège*, n° 11-12 (1966), pp. 734-743.
- [<sup>3</sup>] H. BRASSEUR et A. de RASSENFOSSÉ, Étude cristallographique de cyanures complexes alcalins, à base de platine, de palladium et de nickel. *Mém. Soc. Roy. Sc. de Liège* (2<sup>e</sup> série, t. IV, 1941), pp. 397-458.
- [<sup>4</sup>] Martin J. BUEGER, *Vector Space*. John Wiley and Sons, N. Y., 1959, p. 66.
- [<sup>5</sup>] H. LIPSON and W. COCHRAN, *The crystalline state*. Volume III. The determination of crystal structures. G. Bell and Sons, London 1966, p. 208.
- [<sup>6</sup>] J. S. ROLETT, *Computing Methods in Crystallography*. Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 183.