

Un Arséniate Acide de Baryum $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$. Un Nouveau Type d'Anion Cyclique: As_4O_{14}

PAR D. BLUM, A. DURIF ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 16 mai 1977, accepté le 1 juin 1977)

Abstract. $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$, orthorhombic, $Pman$, $a = 8.496$ (3), $b = 11.249$ (8), $c = 5.858$ (3) Å, $Z = 2$. The crystal structure of this salt has been solved with 1768 independent reflexions to give a final R value of 0.051. The main geometrical feature of this atomic arrangement is the existence of a new type of cyclic anion, As_4O_{14} , which comprises AsO_4 tetrahedra and AsO_6 octahedra.

Introduction. Des cristaux de $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$ se préparent facilement en introduisant 1 à 2 g de chlorure de baryum dans 50 cm³ d'acide arsénique commercial dilué à 50% et en maintenant la solution ainsi obtenue à 50°C environ durant quelques jours.

Tableau 1. Dépouillement d'un diagramme de poudre de $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu mesurées sur un diffractogramme effectué à vitesse lente [$\frac{1}{8}^\circ$ (θ) min⁻¹] en utilisant la longueur d'onde du cuivre $K\alpha_1, \alpha_2$.

hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
110	6,77	6,76	10	032	2,304	—	0
001	5,85	5,85	4	330	2,256	2,255	100
020	5,61	5,61	39	132	2,223	—	0
011	5,19	5,19	25	222	2,212	2,214	10
111	4,43	4,43	65	241	2,173	2,173	23
200	4,24	4,24	55	150	2,170	2,168	12
021	4,05	4,05	9	400	2,120	2,122	10
121	3,654	3,652	17	331	2,104	—	0
201	3,433	3,430	53	051	2,096	2,094	3
130	3,423	—	0	151	2,035	2,035	7
220	3,383	3,382	31	042	2,025	2,025	16
211	3,283	3,284	26	232	2,024	2,021	8
031	3,152	3,154	3	312	2,000	2,002	27
131	2,954	2,955	53	401	1,993	1,996	25
221	2,929	2,931	38	420	1,983	—	0
002	2,924	—	0	142	1,969	—	0
012	2,830	—	0	411	1,963	1,964	8
040	2,806	2,805	9	003	1,949	—	0
310	2,741	2,743	43	013	1,921	1,921	3
112	2,684	2,685	9	322	1,911	1,911	6
022	2,593	2,592	24	341	1,885	1,886	18
041	2,530	2,530	6	251	1,879	1,881	15
231	2,530	2,525	3	421	1,878	—	—
311	2,482	—	—	113	1,873	1,875	16
122	2,480	2,841	4	060	1,871	1,870	9
141	2,424	2,425	6	023	1,841	—	0
202	2,407	—	0	242	1,827	—	0
212	2,354	—	0	123	1,800	1,801	3
240	2,340	2,340	11	332	1,786	1,787	9
321	2,318	—	0				

Tableau 2. Paramètres des positions atomiques et B_{eq} pour $\text{BaH}_6\text{As}_4\text{O}_{14}$

	Site	x (σ)	y (σ)	z (σ)	B_{eq}
Ba	2(<i>b</i>)	0,50000	0,00000	0,00000	1,26
As(1)	4(<i>f</i>)	0,16606 (6)	0,00000	0,50000	0,57
As(2)	4(<i>h</i>)	0,00000	0,19030 (5)	0,7843 (1)	0,59
O(L12)	8(<i>i</i>)	0,1656 (3)	0,1038 (2)	0,7532 (5)	0,94
O(E21)	4(<i>h</i>)	0,00000	0,3175 (4)	0,6419 (8)	1,02
O(E22)	4(<i>h</i>)	0,00000	0,2398 (4)	0,0591 (8)	1,17
O(L11)	4(<i>h</i>)	0,00000	0,0849 (3)	0,3822 (7)	0,87
O(E1)	8(<i>i</i>)	0,1968 (4)	0,4135 (3)	0,3457 (5)	1,13

Tableau 3. Amplitudes et directions des axes principaux des ellipsoïdes thermiques

	U (Å)	θ ($^\circ$)/ a	θ ($^\circ$)/ b	θ ($^\circ$)/ c
Ba	0,165	0	90	90
	0,108	90	29	119
	0,095	90	61	29
As(1)	0,088	90	34	124
	0,084	90	56	34
	0,083	0	90	90
As(2)	0,100	0	90	90
	0,085	90	85	5
	0,072	90	5	95
O(L12)	0,132	63	48	126
	0,103	33	95	57
	0,087	72	137	127
O(E21)	0,132	90	57	33
	0,119	0	90	90
	0,085	90	33	123
O(E22)	0,170	0	90	90
	0,093	90	120	30
	0,084	90	30	60
O(L11)	0,115	90	49	41
	0,103	0	90	90
	0,096	90	41	131
O(E1)	0,151	130	47	69
	0,110	94	121	32
	0,089	40	59	68

L'étude d'un de ces cristaux montre que ce composé est orthorhombique. L'étude de la structure montrera que le groupe spatial est le groupe centrosymétrique *Pman*. Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille [$a = 8,481(2)$, $b = 11,225(3)$, $c = 5,848(2)$ Å] renfermant deux unités formulaires.

Ces paramètres sont légèrement différents de ceux obtenus à l'aide du diffractomètre automatique et utilisés pour la détermination de la structure.

Le cristal utilisé était un fragment approximativement cubique dont l'arête moyenne mesurait environ 0,09 mm. 1768 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la longueur d'onde de l'argent $K\alpha_1, \alpha_2$ ($\lambda = 0,5608$ Å). Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1,40^\circ$ à la vitesse de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$. Le fond continu était mesuré durant 5 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait jusqu'à 30° (θ). Les deux réflexions de référence utilisées (006 et 006) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure.

L'étude de la fonction de Patterson permet de localiser rapidement les deux atomes de baryum sur la position $2(b)$ du groupe *Pman* et les deux sites d'arsenic, l'un en $4(f)$ avec $x = 0,18$, l'autre en $4(h)$ avec $y = 0,18$ et $z = 0,78$.

A ce stade des synthèses de Fourier successives permettent de préciser la totalité de l'arrangement atomique. Quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) effectués après élimination de 199 raies très faibles et mal mesurées ($F_o < 10$) conduisent à un facteur R de 0,051.*

Le Tableau 2 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement. Le Tableau 3 rassemble les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique.

Discussion. La principale caractéristique de cet arrangement est l'existence d'un anion cyclique As₄O₁₄ formé par deux tétraèdres AsO₄ et deux octaèdres AsO₆, ces deux derniers possédant une arête commune. La Fig. 1 donne une représentation de cet arrangement, en projection selon c . Les Ba entourés de huit oxygènes assurent la cohésion entre les anions As₄O₁₄.

Le Tableau 4 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'anion As₄O₁₄.

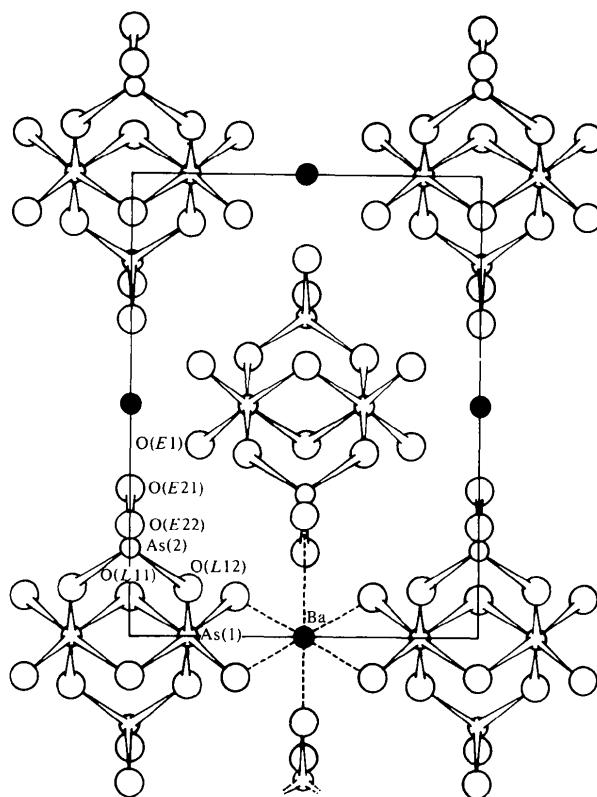


Fig. 1. Projection sur le plan ab , de l'arrangement atomique de BaH₆As₄O₁₄.

Tableau 4. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ($^\circ$) dans l'anion As₄O₁₄ et dans le polyèdre BaO₈

Octaèdre AsO ₆	
As(1)–O(L12)	1,887 (3) (×2)
As(1)–O(L11)	1,839 (3) (×2)
As(1)–O(E1)	1,767 (3) (×2)
O(L12)–As(1)–O(L12)'	179,8 (1)
O(L12)–As(1)–O(L11)	88,4 (1)
O(L12)–As(1)–O(L11)'	91,4 (1)
O(L12)–As(1)–O(E1)	86,6 (1)
O(L12)–As(1)–O(E1)'	93,6 (1)
O(L11)–As(1)–O(L11)'	79,7 (1)
O(L11)–As(1)–O(E1)	91,6 (1)
O(L11)–As(1)–O(E1)'	169,9 (1)
O(E1)–As(1)–O(E1)'	97,4 (2)
Tétraèdre AsO ₄	
As(2)–O(L12)	1,721 (3) (×2)
As(2)–O(E21)	1,656 (5)
As(2)–O(E22)	1,703 (5)
O(L12)–As(2)–O(L12)'	109,7 (1)
O(L12)–As(2)–O(E21)	115,8 (1)
O(L12)–As(2)–O(E22)	106,5 (1)
O(E21)–As(2)–O(E22)	101,2 (1)
As(1)–O(L12)–As(2)	115,8 (2)
As(1)–O(L11)–As(1)	100,3 (1)
Ba–O(E21)	2,935 (5) (×2)
Ba–O(E22)	2,948 (4) (×2)
Ba–O(E1)	2,800 (3) (×4)

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32758: 18 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.

Les distances baryum—oxygène sont données dans le même tableau. C'est à notre connaissance le premier anion de ce type signalé dans le domaine de la cristallographie des arsénates.

Il est probable que la formulation chimique correcte de ce sel est $\text{Ba}(\text{OH})_6\text{As}_4\text{O}_8$. Une étude est en cours

pour tenter de localiser les protons dans cet arrangement.

Référence

PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1977). B33, 3224–3226

α -Gallium Oxide Deuteriohydroxide: A Powder Neutron Diffraction Investigation

BY M. F. PYE, J. J. BIRTILL AND P. G. DICKENS

Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford, OX1 3QR, England

(Received 6 May 1977; accepted 3 June 1977)

Abstract. α -GaOOD, orthorhombic, space group *Pbnm*, $a = 4.516$ (5), $b = 9.779$ (7), $c = 2.966$ (3) Å (25°C). The structure has been determined by profile analysis of powder neutron diffraction data at both room temperature and 4.2 K. Asymmetric hydrogen bonds are present with the D atom displaced from the O—O direction by 12.5°. The O—D length is 0.995 Å.

Introduction. GaOOH exists as a stable phase in the $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ system in the domain $1 < p < 1500$ atm, $25^\circ\text{C} < t < 300^\circ\text{C}$ (Hill, Roy & Osborn, 1952). Powder X-ray diffraction data suggest that the compound is isostructural with diaspore (Böhm & Kahan, 1938), and this is supported by the formation of a

complete series of diaspore solid solutions extending from AlOOH to GaOOH (Hill, Roy & Osborn, 1952). Atom positions for 'diaspore' GaOOH have not previously been reported.

GaOOD was prepared from $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, made by heating $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Koch Light Laboratories) at 250°C for 12 h. The oxide was characterized by its X-ray powder diffraction pattern (Roy, Hill & Osborn, 1952). A sample of GaOOD was prepared by reaction of the oxide with excess D_2O (99.8% isotopically pure, Nordsk Hydroelektrisch Co.) in an autoclave at 250°C and 32 atm for 96 h. The product was dried *in vacuo* and its composition confirmed by thermogravimetric dehydration. Infrared spectroscopy indicated isotopic

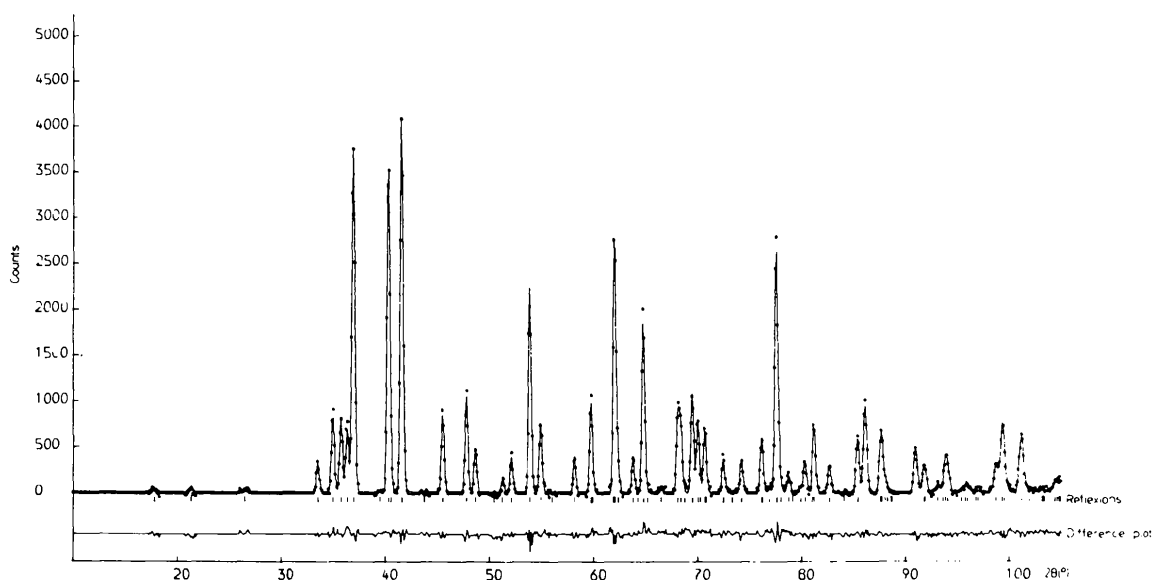


Fig. 1. Observed and calculated profiles for GaOOD (room-temperature run). • observed; — calculated.