

Structure du Tris(chromato)arsénate de Diammonium–Hydrogène, $(\text{NH}_4)_2\text{HCr}_3\text{AsO}_{13}$: Mise en Evidence d'un Nouvel Anion $(\text{Cr}_3\text{AsO}_{13})^{3-}$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 12 juin 1978, accepté le 25 juillet 1978)

Abstract. Monoclinic, $P2_1/c$, $a = 14.02(1)$, $b = 9.49(1)$, $c = 9.57(1)$ Å, $\beta = 93.12(1)^\circ$, $V = 1271$ Å³ and $Z = 4$. The crystal structure has been solved with 2551 independent reflexions. The main feature of this salt is the existence of a new type of ramified anion: $\text{Cr}_3\text{AsO}_{13}^{3-}$.

Introduction. Ce travail s'insère dans le cadre d'une recherche systématique de nouveaux anions condensés mixtes.

Les données cristallographiques et la préparation chimique de $(\text{NH}_4)_2\text{HCr}_3\text{AsO}_{13}$ ont été déjà décrites (Averbuch-Pouchot, 1978).

Le cristal utilisé présentait la forme d'un prisme triclinique, de dimensions: $0,15 \times 0,11 \times 0,12$ mm.

Les intensités de 2551 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_1, \alpha_2$ de l'argent dans un domaine angulaire compris entre 3 et 30° (θ).

Chaque réflexion était balayée à la vitesse de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ dans un domaine de $1,20^\circ$. Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité du domaine d'intégration qui était exploré en balayage ω seul. Aucune variation significative des deux réflexions de référence (804 et 804) n'a été remarquée durant les mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions suffisamment petites du cristal, aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

L'étude de la fonction de Patterson a permis de découvrir l'emplacement des trois atomes de chrome et de l'atome d'arsenic.

Des synthèses de Fourier réalisées avec les positions des atomes précédents, permettent de localiser la totalité des atomes de l'arrangement, hormis les protons. Quelques cycles d'affinement, effectués en utilisant 2482 réflexions telles que $(F_o - F_c)/\sigma < 2,5$ amènent le facteur R à la valeur de $0,042$.* Ce même facteur est égal à $0,048$ pour la totalité des 2551 réflexions mesurées.

Le Tableau 1 rassemble les paramètres des positions atomiques et les facteurs de température isotropes, le Tableau 2 les principales distances interatomiques et angles de liaison.

Discussion. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan ab . La principale caractéristique de cet édifice réside en la nouveauté de son anion: $(\text{Cr}_3\text{AsO}_{13})^{3-}$. Cet anion peut être décrit comme étant formé d'un tétraèdre AsO_4 mettant en commun trois de ses atomes d'oxygène avec trois tétraèdres CrO_4 . On peut rapprocher la configuration de cet anion de celle imaginée par Van Wazer (1966) dans le domaine des phosphates pour des composés hypothétiques comportant un anion tripolyphosphate ramifié (isotétrapoly-

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques ($\times 10^4$) avec leurs déviations standard et B_{eq} (Å²)

	x	y	z	B_{eq}
NH ₄ (1)	3601 (3)	1680 (4)	4867 (4)	2,37
NH ₄ (2)	386 (3)	3066 (4)	3096 (4)	2,41
As	3145,0 (3)	7841,4 (5)	440,9 (5)	1,37
Cr(1)	1442,4 (5)	5711,1 (8)	484,9 (8)	2,06
Cr(2)	4828,2 (5)	5635,0 (7)	7116,3 (7)	1,66
Cr(3)	1937,7 (5)	633,7 (7)	1058,0 (8)	1,83
O(E)	3112 (2)	6655 (4)	3734 (3)	2,49
O(L1)	2742 (2)	6173 (3)	459 (4)	2,29
O(L2)	4279 (2)	7858 (4)	1123 (3)	2,41
O(L3)	2452 (2)	8860 (4)	1397 (4)	2,65
O(E11)	1360 (3)	4110 (5)	-59 (6)	5,56
O(E12)	827 (3)	8196 (5)	4538 (5)	4,33
O(E13)	1099 (3)	5787 (4)	2046 (4)	3,69
O(E21)	4026 (2)	4220 (4)	2963 (4)	2,77
O(E22)	4538 (3)	9257 (4)	3710 (4)	2,88
O(E23)	4451 (3)	808 (4)	1428 (5)	3,86
O(E31)	800 (2)	568 (4)	1156 (5)	3,48
O(E32)	2206 (3)	3917 (4)	4501 (4)	3,05
O(E33)	2406 (3)	1735 (4)	2163 (4)	3,63

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33805: 17 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.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Les distances Cr—O et As—O sont soulignées, les angles O—Cr—O et O—As—O sont inscrits dans les triangles inférieurs et les distances O—O dans les triangles supérieurs.

As	O(E)	O(L1)	O(L2)	O(L3)
O(E)	<u>1,700</u> (3)	<u>2,709</u> (5)	<u>2,777</u> (4)	<u>2,801</u> (5)
O(L1)	<u>106,4</u> (2)	<u>1,682</u> (3)	<u>2,730</u> (4)	<u>2,741</u> (5)
O(L2)	<u>110,2</u> (2)	<u>108,3</u> (2)	<u>1,685</u> (3)	<u>2,757</u> (5)
O(L3)	<u>112,1</u> (2)	<u>109,4</u> (2)	<u>110,2</u> (2)	<u>1,677</u> (3)
Cr(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L1)
O(E11)	<u>1,608</u> (5)	<u>2,686</u> (6)	<u>2,609</u> (7)	<u>2,780</u> (6)
O(E12)	<u>113,7</u> (2)	<u>1,599</u> (4)	<u>2,597</u> (6)	<u>2,844</u> (5)
O(E13)	<u>109,0</u> (2)	<u>108,7</u> (2)	<u>1,596</u> (4)	<u>2,851</u> (5)
O(L1)	<u>105,6</u> (2)	<u>109,6</u> (2)	<u>110,1</u> (2)	<u>1,875</u> (3)
Cr(2)	O(E21)	O(E22)	O(E23)	O(L2)
O(E21)	<u>1,618</u> (3)	<u>2,640</u> (5)	<u>2,652</u> (5)	<u>2,803</u> (5)
O(E22)	<u>110,1</u> (2)	<u>1,603</u> (4)	<u>2,630</u> (6)	<u>2,815</u> (5)
O(E23)	<u>111,2</u> (2)	<u>110,6</u> (2)	<u>1,597</u> (4)	<u>2,823</u> (5)
O(L2)	<u>107,2</u> (2)	<u>108,5</u> (2)	<u>109,3</u> (2)	<u>1,861</u> (3)
Cr(3)	O(E31)	O(E32)	O(E33)	O(L3)
O(E31)	<u>1,604</u> (4)	<u>2,640</u> (6)	<u>2,643</u> (5)	<u>2,826</u> (5)
O(E32)	<u>110,3</u> (2)	<u>1,614</u> (4)	<u>2,623</u> (5)	<u>2,792</u> (5)
O(E33)	<u>111,1</u> (2)	<u>109,3</u> (2)	<u>1,602</u> (4)	<u>2,827</u> (5)
O(L3)	<u>109,4</u> (2)	<u>107,1</u> (2)	<u>109,6</u> (2)	<u>1,853</u> (3)
As—Cr(1)	<u>3,1299</u> (9)	Cr(1)—As—Cr(2)	<u>147,64</u> (2)	
As—Cr(2)	<u>3,1331</u> (8)	Cr(1)—As—Cr(3)	<u>96,93</u> (2)	
As—Cr(3)	<u>3,2164</u> (8)	Cr(2)—As—Cr(3)	<u>85,11</u> (2)	
NH ₄ (1)—O(E21)	<u>3,099</u> (6)	NH ₄ (2)—O(E31)	<u>3,086</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(E21)	<u>3,110</u> (6)	NH ₄ (2)—O(E31)	<u>3,227</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(E11)	<u>3,234</u> (6)	NH ₄ (2)—O(E31)	<u>3,007</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(E32)	<u>2,895</u> (6)	NH ₄ (2)—O(E11)	<u>2,998</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(E33)	<u>3,005</u> (6)	NH ₄ (2)—O(E32)	<u>2,931</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(E33)	<u>3,210</u> (6)	NH ₄ (2)—O(E33)	<u>3,269</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(L1)	<u>3,029</u> (5)	NH ₄ (2)—O(E12)	<u>3,142</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(E22)	<u>2,898</u> (6)	NH ₄ (2)—O(E12)	<u>2,965</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(E22)	<u>3,011</u> (5)	NH ₄ (2)—O(E13)	<u>2,964</u> (6)	
NH ₄ (1)—O(E23)	<u>3,024</u> (6)	NH ₄ (2)—O(E13)	<u>3,000</u> (6)	

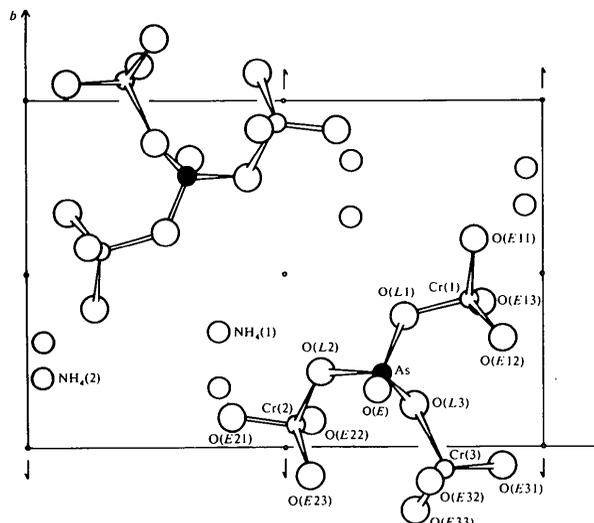


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan *ab*. Pour plus de clarté, seule la moitié des anions $(Cr_3AsO_{13})^{3-}$ a été dessinée.

phosphate) conduisant à une formule anionique $(P_4O_{13})^{6-}$.

Les distances Cr—O [moyennes: Cr(1)—O = 1,670, Cr(2)—O = 1,670 et Cr(3)—O = 1,668 Å] et As—O (moyenne = 1,684 Å) sont de l'ordre de celles rencontrées dans des structures de composés, possédant des anions mixtes non ramifiés, tels que $BaHCr_2AsO_{10}$ (Blum, Averbuch-Pouchot & Guitel, 1978) et $K_2HCr_2AsO_{10}$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1978).

Les ions ammonium relient les différents groupements anioniques entre eux pour former un enchaînement tridimensionnel.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1978). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1978). *Acta Cryst.* Sous presse.
 BLUM, D., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1978). *Acta Cryst.* A paraître.
 VAN WAZER, J. R. (1966). *Phosphorus and its Compounds*. New York: Wiley-Interscience.