

## SHORT STRUCTURAL PAPERS

*Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, Acta Cryst. (1978), A34, 143–157.*

*Acta Cryst. (1978). B34, 3723–3725*

Structure de l'Hydrogénophosphate d'Argent  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ 

PAR ISAAC TORDJMAN, ABDELHAMID BOUDJADA, JEAN-CLAUDE GUITEL ET RENÉ MASSE

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

(Reçu le 19 avril 1978, accepté le 1 août 1978)

**Abstract.**  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ , trigonal,  $P3_112$ ,  $a = 6.190(2)$ ,  $c = 9.015(6)$  Å,  $Z = 3$ . The structure has been solved by the Patterson method and refined by a least-squares method. It is built of individual  $\text{PO}_4$  groups bridged by Ag–Ag pairs and hydrogen bonds.

**Introduction.** L'hydrogénophosphate d'argent  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  a été préparé pour la première fois par Berzélius (1816), en faisant réagir  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 50% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dufet (1886) et Joly (1886) ont repris la préparation de ce sel. Flatt & Brunisholz (1951) ont déterminé avec précision les conditions de cristallisation de  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ . Nous avons préparé ce sel en faisant réagir du carbonate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sur l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 50% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , à la température de 60°C:



Au bout de 24 h, on voit apparaître des monocristaux de  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ . Les cristaux se présentent sous deux formes: soient des prismes trigonaux allongés, soient des plaquettes trigonales, sections de ces mêmes prismes. Ce composé est stable à la température ambiante. Au contact de l'eau ou de l'alcool il se transforme instantanément en  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .



$\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  est sensible à la lumière.

La maille cristalline de  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  a été affinée à partir de données enregistrées au diffractomètre de poudre, à la longueur d'onde  $\lambda(\text{Cu } K\bar{\alpha}) = 1,5418$  Å. Le Tableau 1 donne les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.  $a = 6,190(2)$ ,  $c = 9,015(6)$  Å. La maille obtenue au diffractomètre automatique est:  $a = 6,193(4)$ ,  $c = 9,036(8)$  Å.  $D_x = 5,19$  g  $\text{cm}^{-3}$ .

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, à la longueur d'onde  $\lambda(\text{Ag } K\bar{\alpha}) = 0,5608$  Å avec mono-

chromateur. Les dimensions du cristal sont:  $0,11 \times 0,11 \times 0,11$  mm.

Le coefficient linéaire d'absorption est  $\mu = 50,5$   $\text{cm}^{-1}$ . Nous n'avons pas appliqué de correction d'absorption. Domaine de mesure:  $3\text{--}28^\circ \theta$ . Mode de mesure: balayage en  $\omega$ , largeur de balayage  $1,2^\circ$ , vitesse de balayage  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ . Nombre de réflexions mesurées: 897. Nombre de réflexions obtenues après moyennes: 510. Nombre de réflexions conservées pour l'affinement ( $10 < F_o < 100$ ): 470.

L'examen de la sommation de Patterson tridimensionnelle révèle une concentration des maxima de la fonction  $P(u,v,w)$  en  $w = 0, \frac{1}{3}$  et  $\frac{2}{3}$  étalés suivant une amplitude:  $\Delta u = \Delta v = 2$  Å. L'interprétation s'est avérée difficile. Néanmoins, les deux sites Ag(1) et Ag(2) ont pu être localisés. Les atomes de phosphore et d'oxygène ont été trouvés par Fourier-différence. Une série d'affinements par la méthode des moindres carrés (Prewitt, 1966), écartant les réflexions faibles, conduit à

Tableau 1. Distances réticulaires de  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  (Å)

$hkl$	$d_c$	$d_o$	$I/I_0$
1 0 0	5,36	5,36	100,0
1 0 1	4,61	4,60	6,8
1 0 2	3,45	3,45	1,6
0 0 3	3,01	3,00	96,0
1 1 1	2,927	2,927	15,2
2 0 0	2,680	2,680	35,1
1 0 3	2,621	2,621	3,2
2 0 1	2,569	2,569	3,2
1 1 2	2,551	2,552	4,8
2 0 2	2,304	2,305	14,4
1 0 4	2,078	2,078	4,4
2 1 0	2,026	2,026	2,0
2 0 3	2,000	2,000	3,2
2 1 1	1,977	1,977	3,2
2 1 2	1,848	1,848	7,2
1 1 4	1,822	1,822	4,8
3 0 0	1,787	1,787	46,4

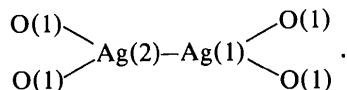
Tableau 2. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )	
Ag(1)	3(a)	-818 (1)	818 (1)	3333	1,92
Ag(2)	3(a)	2051 (1)	-2051 (1)	3333	1,93
P	3(a)	5087 (3)	-5087 (3)	3333	0,89
O(1)	6(c)	266 (1)	412 (1)	414 (1)	2,27
O(2)	6(c)	460 (1)	275 (1)	224 (1)	1,89

une valeur de  $R_F = 5,2\%$  sur 470 réflexions.\* Les sites ont été affinés dans le groupe spatial  $P3_112$ . Le Tableau 2 contient les paramètres atomiques.

**Discussion.** La structure de  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  est faite de tétraèdres  $\text{PO}_4$  liés entre eux par des ponts constitués par des atomes d'argent et des atomes d'hydrogène. Ces mêmes atomes d'argent ont tendance à former une paire Ag—Ag.

La distance moyenne P—O à l'intérieur du tétraèdre  $\text{PO}_4$  est de 1,53 Å. L'atome d'argent Ag(1) a quatre voisins oxygène dont deux à une distance courte et deux à une distance plus longue. L'atome d'argent Ag(2) a six voisins oxygène, deux à une distance courte et quatre à une distance plus longue (Tableau 3). On ne peut dire toutefois qu'il s'agit d'environnements tétraédrique et octaédrique rigoureux. La valeur des angles O(2)—Ag—O(1) montre bien que ces environnements sont très déformés. Ceci existe parce qu'en fait les atomes d'argent du site Ag(1) établissent une liaison avec ceux du site Ag(2) à la même cote pour former une paire Ag(1)—Ag(2) = 3,077 Å (Fig. 1). Nous donnons dans le Tableau 3 tous les éléments pour comprendre la configuration:

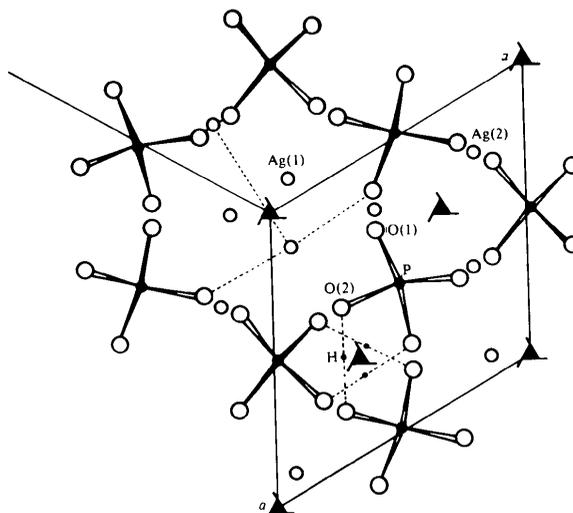


Nous n'avons pas pu localiser l'atome d'hydrogène à l'aide d'une Fourier-différence, à cause de la contribution importante des atomes d'argent et des autres atomes, mais l'examen des distances interatomiques nous montre une distance anormalement courte: 2,42 Å, entre deux atomes d'oxygène O(2) n'appartenant pas au même tétraèdre  $\text{PO}_4$ . Ceci ne peut s'expliquer que par l'intervention d'un pont hydrogène entre ces derniers. Un bilan des valences de la structure, utilisant la méthode de Donnay & Allmann (1970), confirme cette hypothèse, avec des distances O(2)—H de l'ordre

\* 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 déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33821: 6 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 3. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ( $^\circ$ )

P—O(1)	1,513 (11)	O(1)—P—O(1)	109,4 (5)
P—O(2)	1,564 (10)	O(1)—P—O(2)	107,2 (5)
O(1)—O(1)	2,47 (2)	O(1)—P—O(2)	111,6 (5)
O(1)—O(2)	2,47 (2)	O(2)—P—O(2)	109,5 (5)
O(1)—O(2)	2,55 (1)		
O(2)—O(2)	2,55 (2)		
Ag(1)—O(1)	2,230 (8)		
Ag(1)—O(2)	2,595 (10)		
Ag(2)—O(1)	2,682 (12)	Ag(1)—Ag(2)—O(1)	82,3 (3)
Ag(2)—O(1)	2,306 (10)	Ag(2)—Ag(1)—O(1)	87,5 (3)
Ag(2)—O(2)	2,756 (8)		
Ag(1)—Ag(2)	3,077 (1)		
O(2)—O(2)	2,42 (2)		

Fig. 1. Projection suivant c dans une maille triple hexagonale de la structure de  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ .

de 1,21 Å, ce qui nous permet de placer l'atome d'hydrogène en position  $x, 2x, \frac{1}{2}$  du groupe  $P3_112$  avec  $x = 0,62$ .

L'examen de la Fig. 1 nous montre que les atomes d'argent du site Ag(1) sont dans un canal et les atomes d'hydrogène aussi.

Il est intéressant de constater que ce sel d'argent comme quelques autres:  $\text{Ag}_2\text{F}$  (Argay & Náráy-Szabó, 1966),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (Masse, Tordjman & Durif, 1976),  $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  (Jansen, 1977),  $\text{AgHg}_2\text{PO}_4$  (Masse, Guitel & Durif, 1978), maintenant bien connus, montrent la possibilité pour les atomes d'argent de se lier pour former des paires Ag—Ag. L'argent comme de nombreux autres métaux a tendance à former des amas.

### Références

- ARGAY, GY. & NÁRAY-SZABÓ, I. (1966). *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **49**, 329–337.  
 BERZÉLIUS, J. J. (1816). *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome III, p. 601. Paris: Masson.

- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.
- DUFFET, H. (1886). *Bull. Soc. Fr. Minéral.* **9**, 36–39.
- FLATT, R. & BRUNISHOLZ, G. (1951). *Helv. Chim. Acta*, **34**, 692–699.
- JANSEN, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3584–3586.
- JOLY, A. (1886). *C. R. Acad. Sci.* **103**, 1071–1074.
- MASSE, R., GUITEL, J. C. & DURIF, A. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 369–373.
- MASSE, R., TORDJMAN, I. & DURIF, A. (1976). *Z. Kristallogr.* **144**, 76–81.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 3725–3727

## Structure de l'Hydrogénobis(chromato)arsénate de Potassium K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>AsO<sub>10</sub> et Données Cristallographiques sur K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>PO<sub>10</sub>

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 14 juin 1978, accepté le 1 août 1978)

**Abstract.** K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>AsO<sub>10</sub>, trigonal *P*3<sub>1</sub>,  $a = 7.712$  (3),  $c = 14.644$  (8) Å,  $Z = 3$ . K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>PO<sub>10</sub>,  $a = 7.572$  (2),  $c = 14.460$  (4) Å. The crystal structure of K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>AsO<sub>10</sub> has been solved by using 1170 independent reflexions. The final *R* value is 0.054. The Cr<sub>2</sub>AsO<sub>10</sub> anion is a linear linkage of three tetrahedra, similar to those already described for BaHCr<sub>2</sub>PO<sub>10</sub>·3H<sub>2</sub>O and BaHCr<sub>2</sub>PO<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O.

**Introduction.** Les cristaux orangés de K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>AsO<sub>10</sub> se présentent sous la forme de prismes hexagonaux trapus. Une méthode de préparation consiste à porter quelques minutes à l'ébullition une solution de 100 cm<sup>3</sup> renfermant 20 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, et 10 cm<sup>3</sup> d'acide arsénique. Dans la solution ainsi obtenue, les premiers cristaux apparaissent après quelques heures à température ambiante.

Une étude préliminaire d'un cristal de K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>AsO<sub>10</sub> par la technique de Weissenberg, montre que ce composé est trigonal avec comme seule règle d'extinction: 00 $l$  n'existent qu'avec  $l = 3n$ . Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre effectué à vitesse lente [ $\frac{1}{8}^\circ$  ( $\theta$ ) min<sup>-1</sup>], à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco utilisant la longueur d'onde du cuivre ( $K\alpha_1, \alpha_2$ ). Un affinement par moindres carrés à partir de ces données angulaires conduit à une maille:  $a = 7,702$  (1),  $c = 14,627$  (4) Å, renfermant trois unités formulairees.

Ces valeurs diffèrent légèrement de celles obtenues à l'aide du diffractomètre automatique et reportées dans le résumé. Le phospho-chromate correspondant K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>PO<sub>10</sub>, dont la méthode de préparation est identique à celle décrite pour le sel précédent, est isotype de celui-ci.

Le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel effectué dans les mêmes conditions expérimentales que celles données pour l'arsénato-chromate, est donné dans le Tableau 2.

Tableau 1. Dépouillement d'un diagramme de poudre de K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>AsO<sub>10</sub>

<i>hkl</i>	$d_o$	$d_c$	$I_o$	<i>hkl</i>	$d_o$	$d_c$	$I_o$
1 0 0	6,68	6,67	74	2 1 0	2,522	2,521	123
1 0 1	6,07	6,07	20	2 1 1	2,485	2,484	99
1 0 2	4,93	4,93	23	2 0 4	2,463	2,464	9
0 0 3	4,88	4,88	30	0 0 6	2,439	2,438	14
1 0 3	3,936	3,936	51	2 1 2	2,383	2,383	26
1 1 0	3,854	3,851	139	3 0 0	2,225	2,223	7
1 1 1	3,723	3,724	27	3 0 2	2,127	2,127	14
1 1 2	3,407	3,407	82	2 1 4	2,076	2,076	180
2 0 0	3,339	3,335	1000	2 2 0	1,927	1,926	9
2 0 1	3,250	3,252	41	2 1 5 }	1,909	1,910 }	21
1 0 4	3,206	3,206	97	2 2 1 }	1,909	1,909 }	21
1 1 3	3,028	3,022	16	3 1 0	1,848	1,850	51
1 1 4	2,650	2,652	82				

Tableau 2. Dépouillement d'un diagramme de poudre de K<sub>2</sub>HCr<sub>2</sub>PO<sub>10</sub>

<i>hkl</i>	$d_c$	$d_o$	$I_o$	<i>hkl</i>	$d_c$	$d_o$	$I_o$
1 0 2	4,86	4,86	15	2 0 4	2,429	2,427	7
1 1 0	3,786	3,786	254	2 1 2	2,345	2,344	9
1 1 2	3,354	3,352	17	3 0 0	2,186	2,185	33
2 0 0	3,279	3,280	1000	2 1 4	2,044	2,045	21
1 0 4	3,166	3,164	35	2 2 0	1,893	1,893	15
2 0 2	2,986	2,983	3	3 0 4	1,870	1,870	5
1 1 4	2,615	2,613	7	3 1 0	1,819	1,819	47
2 1 0	2,479	2,478	51				