

- 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 K₂HCr₂AsO₁₀ et Données Cristallographiques sur K₂HCr₂PO₁₀

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. K₂HCr₂AsO₁₀, trigonal *P*3₁, *a* = 7.712 (3), *c* = 14.644 (8) Å, *Z* = 3. K₂HCr₂PO₁₀, *a* = 7.572 (2), *c* = 14.460 (4) Å. The crystal structure of K₂HCr₂AsO₁₀ has been solved by using 1170 independent reflexions. The final *R* value is 0.054. The Cr₂AsO₁₀ anion is a linear linkage of three tetrahedra, similar to those already described for BaHCr₂PO₁₀·3H₂O and BaHCr₂PO₁₀·H₂O.

Introduction. Les cristaux orangés de K₂HCr₂AsO₁₀ 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 cm³ renfermant 20 g de K₂Cr₂O₇, et 10 cm³ 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 K₂HCr₂AsO₁₀ par la technique de Weissenberg, montre que ce composé est trigonal avec comme seule règle d'extinction: 00*l* n'existent qu'avec *l* = 3*n*. Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre effectué à vitesse lente [$\frac{1}{8}^\circ$ (θ) min⁻¹], à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco utilisant la longueur d'onde du cuivre (*K*_{α1,α2}). 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 K₂HCr₂PO₁₀, 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 K₂HCr₂AsO₁₀

<i>hkl</i>	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i> _o	<i>hkl</i>	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</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 }	
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 K₂HCr₂PO₁₀

<i>hkl</i>	<i>d</i> _c	<i>d</i> _o	<i>I</i> _o	<i>hkl</i>	<i>d</i> _c	<i>d</i> _o	<i>I</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				

Le cristal utilisé pour la mesure des données de diffraction était un fragment de prisme d'environ 0,12 mm de hauteur et dont le diamètre moyen était du même ordre.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100, en utilisant la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å). Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine angulaire de $1,20^\circ$ à la vitesse de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire s'étendant jusqu'à 30° (θ).

Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité du domaine de balayage. Aucune variation significative des réflexions de référence n'a été observée durant les mesures. Par ce procédé 6081 réflexions non indépendantes ont été mesurées. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée, compte tenu de la longueur d'onde utilisée. Après réduction des données expérimentales, on dispose de 2201 réflexions indépendantes.

Un examen attentif de la répartition des intensités, effectué sur l'ensemble des réflexions mesurées, montre sans ambiguïté que la classe de Laue est 3 ou $\bar{3}$. $F(hk0) \neq F(kh0)$, $F(hkl) \neq F(khl)$, le seul groupe spatial possible est donc $P3_1$.

La structure a été déterminée par le procédé classique d'utilisation de la fonction de Patterson, suivie de synthèses de Fourier successives. Quelques cycles d'affinement conduits avec des paramètres thermiques anisotropes, permettent alors d'aboutir rapidement à un facteur résiduel de 0,08, qu'il n'est plus possible d'améliorer. A ce stade de précision qui semble incompatible avec la qualité des données expérimentales, on constate que la structure obtenue, dans laquelle toutes les positions sont d'ordre 3, pourrait approximativement se décrire en utilisant les positions $6(c)$ du groupe spatial $P3_121$, en regroupant deux à deux les positions atomiques trouvées. Cette pseudo-

symétrie entraîne dans les affinements par moindres carrés, des coefficients de corrélation très élevés entre certains des paramètres à affiner.

Quelques cycles d'affinement supplémentaires effectués en maintenant constants les paramètres d'un site cristallographique, appartenant à une paire de sites corrélés, font disparaître ou affaiblissent considérablement les coefficients de corrélation. Les derniers cycles effectués aboutissent à une valeur finale du facteur résiduel de 0,054.*

Tableau 3 donne les coordonnées des positions atomiques et les facteurs thermiques isotropes.

Discussion. La Fig. 1 représente la projection de l'arrangement atomique sur le plan ab , pour z variant de $-0,16$ à $0,50$ et en omettant les atomes de potassium, ceci afin d'éviter les superpositions atomiques sur le dessin. En effet, dans cet édifice cristallin tous les cations, hormis les atomes d'arsenic, forment des rangées parallèles à la direction c du type $Cr(1)-K(1)-Cr(2)-K(2)-Cr(1)$, avec une périodicité égale à $c/4$.

Les atomes de potassium ont des voisinages classiques en atome d'oxygène (Tableau 4). L'atome $K(1)$ est entouré par huit atomes d'oxygène à des distances variant de 2,72 à 3,10 Å, tandis que $K(2)$ a neuf voisins à des distances comprises entre 2,76 et 3,11 Å. Ce sel

Tableau 3. Coordonnées des positions atomiques ($\times 10^4$) et B_{eq} dans $K_2HCr_2AsO_{10}$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Cr(1)	4278 (3)	4243 (3)	2449 (0)	1,60
Cr(2)	4191 (3)	4205 (4)	7530 (2)	1,60
As	1281 (2)	199 (2)	3493 (2)	1,55
K(1)	5520 (5)	-182 (5)	8389 (3)	2,16
K(2)	6083 (5)	61 (5)	3323 (3)	2,14
O(L1)	3557 (17)	1857 (17)	3021 (8)	2,32
O(E11)	6253 (22)	4796 (23)	1851 (11)	3,36
O(E12)	4692 (28)	5941 (19)	3209 (9)	3,79
O(E13)	2452 (20)	3904 (18)	1759 (10)	3,01
O(L2)	1898 (17)	3371 (19)	6867 (8)	2,17
O(E21)	7722 (22)	1699 (20)	1422 (12)	3,88
O(E22)	1433 (20)	5565 (19)	4931 (9)	2,73
O(E23)	4945 (24)	868 (24)	147 (9)	3,23
O(E1)	873 (22)	970 (20)	4482 (8)	2,97
O(E2)	157 (21)	-424 (20)	6142 (9)	2,92

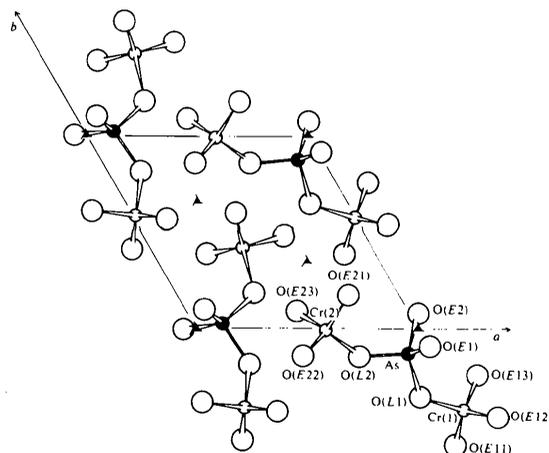


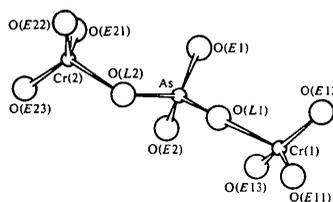
Fig. 1. Projection de l'arrangement anionique sur le plan ab , pour z variant de $-0,15$ à $0,50$.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33824; 10 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 4. Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) des liaisons dans $K_2HCr_2AsO_{10}$

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

Cr(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L1)
O(E11)	<u>1,62 (2)</u>	2,69 (3)	2,66 (2)	2,77 (2)
O(E12)	112,3 (8)	<u>1,62 (1)</u>	2,69 (2)	2,83 (2)
O(E13)	109,1 (8)	110,9 (8)	<u>1,65 (2)</u>	2,82 (2)
O(L1)	106,5 (7)	109,6 (7)	108,3 (7)	<u>1,84 (1)</u>
Cr(2)	O(E21)	O(E22)	O(E23)	O(L2)
O(E21)	<u>1,63 (2)</u>	2,62 (2)	2,67 (2)	2,80 (2)
O(E22)	108,0 (9)	<u>1,61 (2)</u>	2,64 (2)	2,82 (2)
O(E23)	113,3 (10)	112,3 (9)	<u>1,56 (2)</u>	2,70 (3)
O(L2)	107,8 (8)	110,0 (9)	105,3 (8)	<u>1,83 (1)</u>
As	O(L1)	O(L2)	O(E1)	O(E2)
O(L1)	<u>1,72 (1)</u>	2,62 (2)	2,81 (2)	2,78 (2)
O(L2)	100,4 (7)	<u>1,70 (2)</u>	2,84 (2)	2,75 (2)
O(E1)	113,1 (7)	115,8 (7)	<u>1,65 (1)</u>	2,65 (2)
O(E2)	111,0 (7)	110,1 (8)	106,5 (8)	<u>1,66 (2)</u>
As—Cr(1)	3,193 (3)	Cr(1)—O(L1)—As	127,9 (8)	
As—Cr(2)	3,189 (3)	Cr(2)—O(L2)—As	129,4 (8)	
K(1)—O(E11)	2,75 (1)	K(2)—O(E23)	2,81 (2)	
K(1)—O(E23)	2,80 (2)	K(2)—O(E12)	2,80 (2)	
K(1)—O(E12)	2,89 (1)	K(2)—O(L1)	2,93 (2)	
K(1)—O(E22)	2,73 (2)	K(2)—O(E22)	2,87 (1)	
K(1)—O(E1)	2,80 (2)	K(2)—O(E2)	2,76 (2)	
K(1)—O(E13)	2,72 (2)	K(2)—O(E13)	2,84 (2)	
K(1)—O(E21)	2,73 (2)	K(2)—O(E11)	3,13 (2)	
K(1)—O(L2)	3,10 (2)	K(2)—O(E21)	3,06 (2)	
		K(2)—O(L2)	3,11 (2)	

Fig. 2. Projection d'un anion $(Cr_2AsO_{10})^{3-}$ sur le plan bc .

est le quatrième exemple de composé synthétisé dans notre laboratoire, ayant un anion condensé mixte (Fig. 2), du type $Cr_2XO_{10}^{3-}$ ou $X = P$ ou As .

Les trois exemples antérieurs concernent deux phospho-chromates hydratés: $BaHCr_2PO_{10} \cdot H_2O$ et $BaHCr_2PO_{10} \cdot 3H_2O$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1977) et un arsénato-chromate anhydre: $BaHAsCr_2O_{10}$ (Blum, Averbuch-Pouchot & Guitel, 1979).

Les moyennes des distances Cr—O (1,68 Å) dans le tétraèdre $Cr(1)O_4$ et le tétraèdre $Cr(2)O_4$ (1,66 Å) et des distances As—O (1,68 Å) sont identiques à celles trouvées par D. Blum dans l'étude du composé $BaHAsCr_2O_{10}$.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1431–1435.
BLUM, D., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1979). *Acta Cryst.* A paraître.

Acta Cryst. (1978). B34, 3727–3729

Hydrogéoarsénate de Sodium $NaHAS_2O_6$: un Nouveau Type d'Anion Bidimensionnel Infini $(As_2O_6)_n^{2n-}$

PAR NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4 avenue de l'Observatoire, 75006 Paris, France

ET JOUINI TAHAR

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences de Tunis, Tunis, Tunisie

(Reçu le 5 juin 1978, accepté le 1 août 1978)

Abstract. $NaHAS_2O_6$, monoclinic, $P2_1/b$, $a = 5.829 (1)$, $b = 8.989 (1)$, $c = 9.154 (1)$ Å; $\gamma = 93.29 (1)^\circ$, $Z = 4$, $D_m = 3.60$, $D_c = 3.74$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo K\alpha) = 146.6$ cm $^{-1}$ [Smiri (1975). Diplôme

d'études approfondies de Chimie Minérale, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie]. The crystal structure was solved by direct methods and refined by least-squares methods with a final R value of 0.071. A new type of