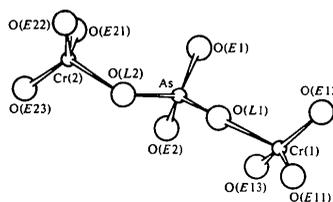


Tableau 4. Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) des liaisons dans  $K_2HCr_2AsO_{10}$ 

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

two-dimensional anion was found, (As<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup>, made up of linked AsO<sub>4</sub> tetrahedra and AsO<sub>6</sub> octahedra sharing corners. Layers of (As<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> stack in planes nearly parallel to (100).

**Introduction.** L'étude des arsénates de sodium (Jouini, 1972) a permis de conclure que l'arsenic dans ses sels condensés pourrait adopter, outre une coordination tétraédrique, un environnement octaédrique beaucoup moins habituel et donnant ainsi naissance à des structures originales différentes de celles des phosphates correspondants. Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'établir la structure cristalline du composé de formule dualistique Na<sub>2</sub>O.2As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O qui a été mis en évidence par Jouini & Guerin (1975).

Les cristaux de l'hydrogéoarsénate de sodium NaHAS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (ou encore Na<sub>2</sub>O.2As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O) sont obtenus à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques d'acide arsénique cristallisé H<sub>5</sub>As<sub>3</sub>O<sub>10</sub> et d'arsenate monosodique NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, porté à 260°C en ampoule scellée. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes incolores. Le cristal utilisé est une lamelle de 200 × 100 × 30 μm.

Les réflexions  $hk0$  ( $k = 2n$ ) et  $00l$  ( $l = 2n$ ) permettent de déterminer sans ambiguïté le groupe spatial  $P2_1/b$ .

660 réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre à trois cercles XRD6 jusqu'à l'angle  $\theta = 35^\circ$  par la méthode du cristal et du compteur stationnaires, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène. Les intensités ont été ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis mises à l'échelle absolue selon la méthode statistique de Wilson. Les corrections d'absorption ont été effectuées à l'aide du programme ORABS de Wehe, Busing & Levy (1962) sur un modèle de polyèdre convexe. Les facteurs de structure normalisés  $E$  sont calculés pour toutes les réflexions en prenant comme facteur d'agitation thermique celui trouvé par la méthode de Wilson, soit  $B = 0,9 \text{ \AA}^2$ , et leur distribution statistique correspond à celle d'un groupe centrosymétrique, en accord avec le groupe spatial  $P2_1/b$  déterminé à partir des conditions d'extinction.

La structure de l'hydrogéoarsénate de sodium NaHAS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a été déterminée par la méthode de l'addition symbolique en utilisant le programme LSAM (Germain & Woolfson, 1968). A partir des réflexions dont les facteurs de structure normalisés  $E$  sont supérieurs à 1,65, trois ont été choisies pour déterminer l'origine et deux autres pour fixer les phases symboliques utilisées au départ.

Parmi les six solutions de signes données par le programme à l'issue de ce calcul, deux d'entre elles, à figure de mérite élevées, et ne différant que par une translation de l'origine, donc équivalentes, ont été retenues. Le calcul d'une triple série de Fourier avec comme coefficients les valeurs des  $E$  accompagnées de leurs phases précédemment établies, fait apparaître sur

Tableau 1. *Coordonnées atomiques (écarts-type entre parenthèses)*

	x	y	z
As(1)	0,1707 (1)	0,2273 (1)	0,0903 (3)
As(2)	0,1179 (6)	0,5720 (4)	0,1091 (3)
Na	0,608 (2)	-0,001 (1)	0,199 (1)
O(1)	0,841 (4)	0,476 (2)	0,079 (2)
O(2)	0,396 (3)	0,653 (2)	0,149 (2)
O(3)	0,017 (4)	0,113 (2)	0,209 (2)
O(4)	0,234 (4)	0,395 (2)	0,182 (2)
O(5)	0,401 (4)	0,154 (2)	0,024 (2)
O(6)	0,023 (4)	0,756 (2)	0,046 (2)

la carte quatre pics de poids élevé dans l'unité asymétrique. Deux d'entre eux correspondent effectivement aux atomes d'arsenic. Deux autres pics ont été écartés par suite des considérations d'encombrement stérique.

L'affinement des coordonnées des deux atomes d'arsenic par la méthode des moindres carrés à partir du programme de Busing, Martin & Levy (1962) amène le facteur  $R$  à la valeur 0,20 au bout de deux cycles. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux publiés par Cromer & Waber (1965). Le calcul d'une triple série de Fourier à partir des phases fournies par les atomes lourds fait alors apparaître l'atome de sodium. Les atomes d'oxygène ont été localisés à partir des calculs de série de Fourier des différences  $F_o - F_c$ . Le  $R$  final se stabilise à 0,071 déterminé à partir de 550 réflexions dont les facteurs de structure observés sont supérieurs à 20. Le Tableau 1 donne les paramètres de position des différents atomes.\*

**Discussion.** La caractéristique essentielle de cette structure réside dans l'alternance régulière de tétraèdres AsO<sub>4</sub> et d'octaèdres AsO<sub>6</sub> mettant en commun un atome d'oxygène. Ces octaèdres sont groupés par paires autour des centres de symétrie de la maille et possèdent une arête commune. Cet arrangement est semblable à celui observé dans l'hydrogéoarsénate de baryum BaH<sub>6</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (Blum, Durif & Guitel, 1977) où un nouveau type d'anion cyclique As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> a été mis en évidence.

Il faut noter que, dans ce sel de baryum, les anions As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> demeurent isolés. En revanche, dans NaHAS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, chaque octaèdre est lié à trois tétraèdres et chaque tétraèdre à deux octaèdres voisins. Ainsi, chaque cycle As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> est-il lié à quatre autres cycles par un atome d'oxygène pour constituer un réseau infini

\* 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 33823: 7 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. Distances interatomiques (Å) et principaux angles (°) dans les polyèdres de coordination (écarts types entre parenthèses)

(i)	-x,	1-y,	1-z	(vi)	-x,	1-y,	-z
(ii)	-x,	$\frac{1}{2}-y,$	$\frac{1}{2}+z$	(vii)	1-x,	1-y,	-z
(iii)	x,	$\frac{1}{2}+y,$	$\frac{1}{2}-z$	(viii)	1+x,	-y,	-z
(iv)	x-1,	y,	z	(ix)	1+x,	y,	z
(v)	x,	$-\frac{1}{2}+y,$	$\frac{1}{2}-z$				
As(1)-O(5)	1,65	(2)	O(5)-As(1)-O(6 <sup>vi</sup> )	108,9	(1,1)		
-O(6 <sup>vi</sup> )	1,70	(2)	O(5)-As(1)-O(3)	113,6	(1,0)		
-O(3)	1,71	(2)	O(5)-As(1)-O(4)	112,7	(1,1)		
-O(4)	1,75	(2)	O(6 <sup>vi</sup> )-As(1)-O(3)	101,3	(0,8)		
			O(6 <sup>vi</sup> )-As(1)-O(4)	112,7	(1,1)		
As(2)-O(2)	1,77	(2)	O(3)-As(1)-O(4)	107,0	(0,8)		
-O(1 <sup>vii</sup> )	1,79	(2)					
-O(1 <sup>iv</sup> )	1,80	(2)	O(2)-As(2)-O(1 <sup>vii</sup> )	99,6	(0,9)		
-O(3 <sup>iii</sup> )	1,81	(2)	O(2)-As(2)-O(1 <sup>iv</sup> )	175,0	(0,9)		
-O(6)	1,86	(1)	O(2)-As(2)-O(3 <sup>iii</sup> )	91,4	(0,9)		
-O(4)	1,88	(2)	O(2)-As(2)-O(6)	90,6	(0,9)		
			O(2)-As(2)-O(4)	84,6	(0,9)		
Na-O(2 <sup>v</sup> )	2,36	(2)	O(1 <sup>vii</sup> )-As(2)-O(1 <sup>iv</sup> )	82,1	(1,0)		
-O(5 <sup>viii</sup> )	2,45	(2)	O(1 <sup>vii</sup> )-As(2)-O(3 <sup>iii</sup> )	168,8	(1,0)		
-O(1 <sup>v</sup> )	2,46	(2)	O(1 <sup>vii</sup> )-As(2)-O(6)	88,3	(0,9)		
-O(5)	2,48	(2)	O(1 <sup>iv</sup> )-As(2)-O(4)	94,3	(1,0)		
-O(3 <sup>ix</sup> )	2,54	(2)	O(1 <sup>iv</sup> )-As(2)-O(3 <sup>iii</sup> )	87,1	(0,9)		
-O(4 <sup>v</sup> )	2,56	(2)	O(1 <sup>iv</sup> )-As(2)-O(6)	94,1	(1,0)		
			O(1 <sup>iv</sup> )-As(2)-O(4)	90,6	(1,0)		
			O(3 <sup>iii</sup> )-As(2)-O(6)	89,4	(0,9)		
			O(3 <sup>iii</sup> )-As(2)-O(4)	88,8	(0,9)		
			O(6)-As(2)-O(4)	174,9	(1,0)		

quasi-plan, caractéristique d'une structure en feuillets dont la composition est  $(As_2O_6)_n^{2n-}$ . Ces couches se développent dans des plans approximativement perpendiculaires à [100] et leur cohésion est assurée par des liaisons électrostatiques exercées par les ions Na<sup>+</sup> dont la coordination est octaédrique. Le Tableau 2 résume les distances et angles interatomiques observés dans les polyèdres de coordination de l'arsenic et du sodium. Les longueurs de liaison As-O dans les tétraèdres et les octaèdres sont tout à fait comparables à celles observées dans BaH<sub>6</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (Blum, Durif & Guitel, 1977). Les distances moyennes O-O qui constituent les arêtes des polyèdres varient de 2,58 Å dans les octaèdres à 2,78 Å dans les tétraèdres. La Fig. 1 montre une projection sur le plan (100) de la structure.

En conclusion, c'est la première fois à notre connaissance qu'est décrit un type d'anion bidimensionnel dans la chimie des arsénates condensés. Notons que cette structure diffère de celle de l'hydro-

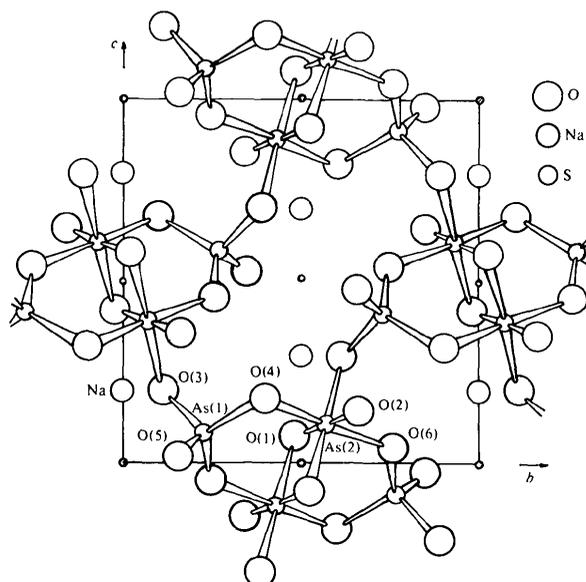


Fig. 1. Projection sur le plan (100) de la structure: les atomes d'oxygène, de sodium et d'arsenic, ainsi que les centres de symétrie sont représentés par des cercles de diamètre décroissant.

généphosphate de sodium homologue de formule  $Na_2H_2(PO_3)_4$ , qui est un tétramétaphosphate formé de cycles comportant quatre tétraèdres PO<sub>4</sub> (Griffith, 1956).

#### Références

- BLUM, D., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3222-3224.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104-109.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91-96.
- GRIFFITH, E. J. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* 16, 3867-3870.
- JOUNI T. (1972). Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Faculté des Sciences d'Orsay, France.
- JOUNI T. & GUERIN, H. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 973-975.
- SMIRI, L. (1975). Diplôme d'études approfondies de Chimie Minérale, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Report ORNL-TM-229. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.