

## Un Nouvel Exemple d'Anion du Type $[XCr_2O_{10}]$ ( $X = As$ ). Structure de $BaH[AsCr_2O_{10}]$

PAR D. BLUM, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 13 juillet 1978, accepté le 24 novembre 1978)

**Abstract.**  $BaH[AsCr_2O_{10}]$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.433$  (3),  $b = 7.960$  (4),  $c = 8.038$  (4) Å,  $\alpha = 115.91$  (5),  $\beta = 99.41$  (5),  $\gamma = 89.31$  (5)°,  $Z = 2$ . The crystal structure of this salt has been solved from 2684 independent reflexions; the final  $R = 0.045$ . The main geometrical feature of the atomic arrangement is the existence of a new example of the  $[XCr_2O_{10}]$ -type anion with  $X = As$ .

**Introduction.** Ce travail fait suite à la caractérisation de deux phosphochromates acides de baryum,  $BaH[Cr_2PO_{10}] \cdot H_2O$  et  $BaH[Cr_2PO_{10}] \cdot 3H_2O$  (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1977), et d'un arsénate chromate acide de potassium,  $K_2H[AsCr_2O_{10}]$  (Averbuch-Pouchot et collaborateurs, à paraître). Il apporte un quatrième exemple de tripolyanion mixte de la forme  $XCr_2O_{10}$  avec, cette fois,  $X = As$ .

Ce composé a été préparé à partir d'une solution de 10 g d'anhydride chromique  $CrO_3$  dans 55 ml d'acide monoarsénique  $H_3AsO_4$ . L'introduction de 2,5 g de carbonate de baryum,  $BaCO_3$ , provoque au bout de quelques jours la précipitation de cristaux orangés de  $BaH[AsCr_2O_{10}]$ . Ceux-ci présentent une morphologie variable et se trouvent sous forme de plaquettes losangiques, triangulaires, ou trapézoïdales.

L'étude d'un de ces cristaux montre que ce composé est triclinique. L'étude de la structure montrera que le groupe d'espace est le groupe centrosymétrique  $P\bar{1}$ . Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel, effectué à vitesse lente [ $\frac{1}{8}^\circ$  ( $\theta$ )  $min^{-1}$ ] à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco à la longueur d'onde  $K\alpha_{1,2}$  ( $\lambda = 1,5418$  Å) du cuivre. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille:  $a = 7,418$  (3),  $b = 7,934$  (4),  $c = 8,034$  (4) Å,  $\alpha = 115,85$  (5),  $\beta = 99,37$  (5),  $\gamma = 89,11$  (5)°, 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 prisme triclinique dont la plus grande dimension ne dépassait pas 0,12 mm.

2694 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips, PW 1100, en utilisant la longueur d'onde de l'argent  $K\alpha_{1,2}$  ( $\lambda = 0,5608$  Å). Chaque réflexion était mesurée en balayage  $\omega$  dans un

domaine de  $1,70^\circ$  à la vitesse de  $0,04^\circ s^{-1}$ . Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de  $3$  à  $25^\circ$  ( $\theta$ ). Les intensités des trois réflexions de référence utilisées (151, 065 et 442) ont nettement diminué au cours de la mesure, le pouvoir diffractant du cristal décroissant sous l'action des rayons X, et des corrections ont dû être apportées en conséquence aux intensités observées en vue de leur utilisation à la détermination de la structure.

Dans le même temps, les paramètres de la maille ont peu varié, sauf  $a$  qui a subi une légère diminution (de  $7,434$  à  $7,414$  Å).

Tableau 1. *Dépouillement d'un diagramme de poudre de  $BaH[AsCr_2O_{10}]$*

Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu mesurées sur un diffractogramme effectué à vitesse lente [ $\frac{1}{8}^\circ$  ( $\theta$ )  $min^{-1}$ ] en utilisant la longueur d'onde du cuivre  $K\alpha_{1,2}$ .

$hkl$	$d_c$	$d_o$	$I_o$	$hkl$	$d_c$	$d_o$	$I_o$
100	7,30	7,30	7	201	3,043	3,042	38
010	7,13	7,12	14	102	3,002	3,000	15
001	7,12			211	2,968	2,968	6
01 $\bar{1}$	6,73	6,72	4	122	2,940	2,941	21
10 $\bar{1}$	5,61	5,61	58	212	2,923	2,923	8
110	5,27	5,27	19	021	2,741	2,740	3
110	4,95	4,94	3	012	2,740		
111	4,71	4,71	21	112	2,709	2,710	5
101	4,71			220	2,634	2,634	25
011	4,20	4,20	4	03 $\bar{2}$	2,563	2,565	2
02 $\bar{1}$	3,957	3,955	9	023	2,562		
012	3,954			131	2,475	2,474	12
111	3,881	3,885	18	121	2,474		
112	3,733	3,734	7	220	2,474	2,436	9
200	3,652	3,649	100	301	2,437		
020	3,563	3,565	86	300	2,435		
002	3,560			103	2,382	2,380	21
12 $\bar{1}$	3,520	3,520	44	212	2,379		
10 $\bar{2}$	3,444	3,440	45	132	2,376		
121	3,441			030	2,375	2,374	27
111	3,439	003	2,374				
02 $\bar{2}$	3,364	3,363	27	31 $\bar{1}$	2,370		
21 $\bar{1}$	3,361			222	2,354	2,353	6
210	3,336	3,339	53	202	2,354		
122	3,185	3,185	17	310	2,349		
210	3,171	3,170		130	2,302	2,304	6

Tableau 2. Paramètres des positions atomiques et  $B_{eq}$  pour BaH[AsCr<sub>2</sub>O<sub>10</sub>]

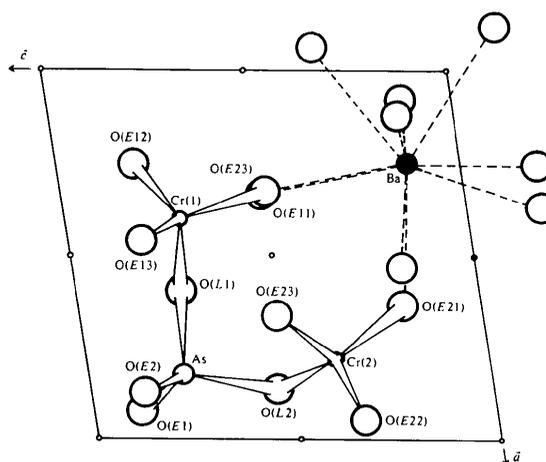
	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	0,24916 (9)	0,7109 (1)	0,1304 (1)	1,42
As	0,1753 (1)	0,2855 (1)	0,2383 (1)	0,98
Cr(1)	0,4022 (3)	0,8118 (3)	0,7099 (3)	1,58
Cr(2)	0,2184 (5)	0,2583 (5)	0,6214 (5)	3,90
O(E1)	0,076 (1)	0,399 (1)	0,123 (1)	1,80
O(E2)	0,123 (1)	0,057 (1)	0,140 (1)	1,70
O(L1)	0,404 (1)	0,325 (1)	0,265 (1)	2,42
O(L2)	0,133 (1)	0,373 (1)	0,464 (1)	2,03
O(E11)	0,325 (1)	0,742 (2)	0,490 (2)	3,95
O(E12)	0,250 (1)	0,762 (1)	0,806 (2)	2,62
O(E13)	0,464 (1)	0,030 (1)	0,817 (1)	2,53
O(E21)	0,365 (2)	0,399 (1)	0,809 (2)	2,82
O(E22)	0,049 (1)	0,182 (2)	0,672 (2)	2,86
O(E23)	0,331 (2)	0,083 (2)	0,491 (2)	5,35

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans l'anion [AsCr<sub>2</sub>O<sub>10</sub>]<sup>-</sup> et dans le polyèdre BaO<sub>10</sub>

Tétraèdre AsO <sub>4</sub>			
As—O(E1)	1,65 (1)	O(E1)—As—O(E2)	115,8 (4)
As—O(E2)	1,659 (8)	O(E1)—As—O(L1)	107,4 (5)
As—O(L1)	1,692 (9)	O(E1)—As—O(L2)	112,8 (5)
As—O(L2)	1,72 (1)	O(E2)—As—O(L1)	109,3 (5)
		O(E2)—As—O(L2)	106,7 (5)
		O(L1)—As—O(L2)	104,2 (5)
Tétraèdre Cr(1)O <sub>4</sub>			
Cr(1)—O(L1)	1,83 (1)	O(L1)—Cr(1)—O(E11)	108,5 (6)
Cr(1)—O(E11)	1,61 (1)	O(L1)—Cr(1)—O(E12)	105,3 (5)
Cr(1)—O(E12)	1,61 (1)	O(L1)—Cr(1)—O(E13)	109,9 (5)
Cr(1)—O(E13)	1,60 (1)	O(E11)—Cr(1)—O(E12)	109,4 (6)
		O(E11)—Cr(1)—O(E13)	113,0 (6)
		O(E12)—Cr(1)—O(E13)	110,4 (6)
Tétraèdre Cr(2)O <sub>4</sub>			
Cr(2)—O(L2)	1,89 (1)	O(L2)—Cr(2)—O(E21)	112,2 (5)
Cr(2)—O(E21)	1,65 (1)	O(L2)—Cr(2)—O(E22)	109,3 (6)
Cr(2)—O(E22)	1,58 (1)	O(L2)—Cr(2)—O(E23)	103,9 (7)
Cr(2)—O(E23)	1,65 (2)	O(E21)—Cr(2)—O(E22)	113,0 (6)
		O(E21)—Cr(2)—O(E23)	107,7 (8)
		O(E22)—Cr(2)—O(E23)	110,4 (8)
Liaisons Cr(1)O <sub>4</sub> —AsO <sub>4</sub> —Cr(2)O <sub>4</sub>			
Cr(1)—O(L1)—As	132,7 (6)	As—O(L2)—Cr(2)	121,4 (5)
Polyèdre BaO <sub>10</sub>			
Ba—O(E1)	2,79 (1)	Ba—O(E13)	2,83 (1)
Ba—O(E1')	2,762 (8)	Ba—O(E21)	2,94 (1)
Ba—O(E2)	2,870 (9)	Ba—O(E21')	3,02 (1)
Ba—O(E11)	2,75 (1)	Ba—O(E22)	2,85 (1)
Ba—O(E12)	2,81 (1)	Ba—O(E23)	3,08 (1)

L'étude de la fonction de Patterson permet de localiser rapidement les atomes de baryum, d'arsenic et de chrome, tous quatre sur des positions générales du groupe  $P\bar{1}$ .

A ce stade, une synthèse de Fourier précise la totalité de l'arrangement atomique, à l'exception de l'atome d'hydrogène. Quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) sont effectués après élimination de 1184 raies très faibles et mal mesurées ( $F_o < 20$ ). Une difficulté est alors éprouvée dans la poursuite de l'affinement des

Fig. 1. Projection sur le plan  $ac$  de l'unité formulaire BaH[AsCr<sub>2</sub>O<sub>10</sub>] contenue dans la demi-maille supérieure et environnement du baryum.

paramètres, du fait de corrélation existant entre les coordonnées  $y$  et  $z$  de chaque position atomique, ainsi qu'entre le facteur d'échelle et les facteurs thermiques de certains atomes. Finalement, on arrive à un résidu cristallographique  $R$  de 0,045.\*

**Discussion.** Le Tableau 2 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotropes. Parmi ces derniers, ceux se rapportant à Cr(2) et O(E23) sont anormalement élevés (respectivement 3,90 et 5,35 Å<sup>2</sup>). Ceci traduit sans doute l'instabilité du composé, et explique qu'il soit détruit par le rayonnement X.

La Fig. 1 représente la projection sur le plan  $ac$  de l'unité formulaire BaH[AsCr<sub>2</sub>O<sub>10</sub>] contenue dans la demi-maille supérieure ainsi que l'environnement du baryum. Celui-ci est entouré de dix atomes d'oxygène et assure la cohésion entre les anions [AsCr<sub>2</sub>O<sub>10</sub>]<sup>-</sup>.

Le Tableau 3 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'anion [AsCr<sub>2</sub>O<sub>10</sub>]<sup>-</sup>, ainsi que les distances baryum—oxygène.

\* 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 au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34109: 19 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.

### Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1431–1435.  
PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.