

6. Conclusion

La présente étude a permis de répondre à un certain nombre de questions qui se posaient à propos de la détermination de la structure de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$. Elle a permis en effet:

– de prouver que la structure de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ présente une parenté très nette avec la scheelite naturelle, ce qui constitue un fait original car c'est à notre connaissance le premier exemple de chromate où le groupement $[\text{CrO}_4]$ se trouve engagé dans ce type de structure à l'exception de la variété haute pression de CdCrO_4 ,

– de déterminer les emplacements des atomes d'oxygène avec une précision rarement atteinte dans des structures où coexistent des éléments légers et des éléments lourds,

– de mettre en évidence une structure où des atomes d'argent et de bismuth se trouvent dans des sites cristallographiques très semblables,

– de montrer que ces deux derniers atomes bien que possédant des polyèdres de coordinations très semblables ont une répartition ordonnée dans la structure, ce qui était impossible à prouver par des méthodes de détermination structurale plus 'classiques'.

Remarquons enfin que ces résultats n'ont pu être obtenus que grâce à l'utilisation de la méthode de diffraction neutronique en temps de vol qui s'avère ici une méthode puissante pour résoudre ce type de problème.

Références

- BEVINGTON, P. R. (1969). *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. New York: McGraw-Hill.
- BUEVOZ, J. L. & ROULT, G. (1977a). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 591–596.
- BUEVOZ, J. L. & ROULT, G. (1977b). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 597–602.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DECKER, R., BEYERLEIN, R. A., ROULT, G. & WORLTON, T. G. (1974). *Phys. Rev. B*, **10**, 3584.
- GERAULT, Y. & LECERF, A. (1979). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*. A paraître.
- RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71.
- RIOU, A. & BONNIN, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 706–709.
- ROULT, G. (1978). *Conference on Diffraction Profile Analysis*, Kraców, Pologne, août 14–15. A paraître.
- ROULT, G. & BUEVOZ, J. L. (1977). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581–590.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1046–1048.
- WORLTON, T. G., JORGENSEN, J. D., BEYERLEIN, R. A. & DECKER, D. L. (1976). *Nucl. Instrum. Methods*, **137**, 331–337.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2499–2502

Structure Cristalline de l'Aubertite, $\text{AlCuCl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

PAR DARIA GINDEROW ET FABIEN CESBRON

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 16 février 1979, accepté le 19 juin 1979)

Abstract

Aubertite, $\text{AlCuCl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 570$, is triclinic, space group $P1$, with cell constants $a = 6.282$ (3), $b = 13.192$ (5), $c = 6.260$ (3) Å, $\alpha = 91.85$ (3), $\beta = 94.70$ (3), $\gamma = 82.46$ (3)°, $Z = 1$, $V = 512$ Å³, $d_x = 1.85$ (2), $d_m = 1.815$ (2) Mg m⁻³, $|F(000)| = 295$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.53$ mm⁻¹. The final R value is 0.043 for 2580 observed reflexions. The atoms of Cu, Al and Cl are on the centers of inversion $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ and $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. The structure is built of discrete SO_4 and $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ polyhedra and copper ions with

$(4 + 2)\text{H}_2\text{O}$ coordination; they are interconnected by a network of hydrogen bonds.

Introduction

L'aubertite est un nouveau chlorosulfate de cuivre et d'aluminium hydraté trouvé dans le gîte de cuivre de Quetena, province d'Antofagasta, Chili (Cesbron, Ginderow, Sichere & Vachey, 1979). Ce gîte est situé dans la partie nord-ouest du désert d'Atacama dont l'aridité est à l'origine de la formation de nombreux

0567-7408/79/112499-04\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography

sulfates de fer et de cuivre. Ce minéral est le deuxième chlorosulfate de cuivre et d'aluminium naturel connu avec la spangolite $\text{Cu}_6\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Partie expérimentale

Les cristaux qui appartiennent au système triclinique, groupe spatial $P\bar{1}$, n'ont pas de forme cristalline définie, excepté le clivage parfait $\{010\}$.

Les paramètres de la maille élémentaire ont été obtenus sur des clichés de précession et affinés à l'aide du diffractomètre Philips 1100 équipé d'un tube à anticathode de molybdène. Les intensités diffractées ont été mesurées pour des angles θ inférieurs à 35° , puis corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Les effets de l'absorption ont été négligés. Sur 3801 réflexions indépendantes, 2580 réflexions ont été retenues; nous avons retiré les réflexions ayant F_o inférieur à 5.

Détermination de la structure

La structure a été résolue en utilisant la technique de la méthode de l'atome lourd. La fonction de Patterson

Tableau 1. Coordonnées atomiques et écarts types ($\times 10^4$; $\times 10^3$ pour H) et B équivalents (\AA^2) (B isotrope = 2\AA^2 pour les atomes d'hydrogène)

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$
Cu	5000 (0)	5000 (0)	0 (0)	1.8
Cl	0 (0)	5000 (0)	5000 (0)	2.4
Al	5000 (0)	0 (0)	5000 (0)	1.0
S	9838 (1)	1895 (1)	647 (1)	1.1
O(1)	495 (4)	2922 (2)	883 (5)	2.0
O(2)	9497 (4)	1527 (2)	2769 (4)	2.0
O(3)	1586 (4)	1201 (2)	9740 (4)	2.1
O(4)	7847 (4)	1926 (2)	9245 (4)	2.1
O(5)	5765 (4)	1221 (2)	4043 (4)	1.7
O(6)	2371 (4)	710 (2)	5760 (4)	1.5
O(7)	6241 (4)	246 (2)	7783 (4)	1.5
O(8)	5852 (5)	4419 (3)	2818 (5)	3.1
O(9)	7929 (4)	4557 (2)	9183 (5)	2.6
O(10)	4085 (4)	3358 (2)	8865 (5)	2.4
O(11)	3643 (4)	3042 (2)	4479 (5)	2.2
H(5)	713	128	362	
H(5')	492	175	406	
H(6)	145	95	490	
H(6')	204	90	715	
H(7)	675	79	799	
H(7')	302	30	143	
H(8)	504	386	357	
H(8')	701	457	370	
H(9)	159	531	192	
H(9')	911	407	996	
H(10)	299	316	965	
H(10')	492	286	919	
H(11)	360	320	600	
H(11')	257	306	392	

tridimensionnelle a permis de localiser les atomes de Cu, Al et Cl sur les centres d'inversion au milieu des faces de la maille soit en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ et $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ainsi que l'atome de soufre en position générale. Les atomes d'oxygène ont été situés par une synthèse de Fourier. Les coordonnées de ces atomes et les facteurs de température isotrope puis anisotrope ont été affinés à l'aide du programme *AFFINE* (version modifiée du programme d'affinement par moindres carrés *ORFLS* de Busing, Martin & Levy, 1962). Les facteurs de diffusion atomique introduits dans le calcul sont de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) en tenant compte de la contribution de la dispersion anormale. Le facteur R ($R = \sum \Delta|F| / \sum |F_o|$) a diminué de 0,10 à 0,06 pour les 2580 réflexions retenues. Des sections de série différence ont permis alors de déterminer les positions des atomes d'hydrogène. Un dernier affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène dont le facteur thermique isotrope a été fixé à 2\AA^2 , conduit à un facteur R égal à 0,043 pour 2580 réflexions. Le Tableau 1 fournit les coordonnées finales des atomes numérotés selon la Fig. 1.*

* 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 34551: 14 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.

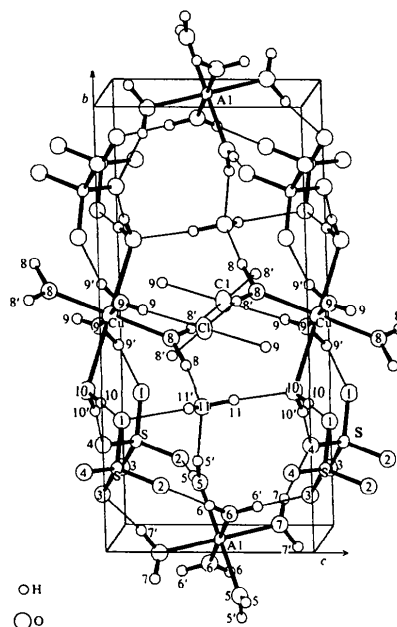


Fig. 1. Numérotation des atomes. Les liaisons hydrogène sont représentées par un trait fin.

Description et discussion de la structure

La Fig. 2 donne une vue stéréoscopique du composé. Les dessins ont été obtenus à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965).

Environnement des ions Cu^{2+} et Cl^-

L'ion Cu^{2+} possède la coordination $(4 + 2)\text{H}_2\text{O}$ et présente ainsi un entourage octaédrique pseudo-quadratique. Dans le plan carré, la distance moyenne des liaisons est de 1,956 Å, tandis que les deux autres distances des molécules d'eau O(10) de part et d'autre du plan $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ sont de 2,385 Å (Tableau 2). Ces distances sont en accord avec celles trouvées pour la devillite, $\text{CaCu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sabelli & Zanazzi, 1972), soit 1,99 et 2,41 Å.

Les molécules d'eau O(8) et O(9) partagent une liaison hydrogène avec l'ion Cl^- . La liaison O(8)—H(8')...Cl, égale à 3,019 Å, est plus forte que la liaison O(9)...Cl de 3,122 Å (Tableau 3). La première liaison est comparable à celle trouvée dans la paratacamite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Fleet, 1975), dont les valeurs sont: H...Cl = 1,95 Å; O...Cl = 3,07 Å et l'angle de la liaison 165,7°, tandis que l'autre peut être comparée à celle de la botallackite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Fleet, 1975), où O...Cl = 3,10 Å.

Environnement de l'ion Al^{3+} et de l'atome de soufre

L'ion Al^{3+} est entouré de six molécules d'eau, la coordination octaédrique est très régulière. Les distances Al—O(H_2O) varient de 1,870 à 1,886 Å (Tableau 2), valeurs également trouvées pour

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Okaya, Ahmed, Pepinsky & Vand, 1957). Plus récemment, dans l'alunogène, $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Fang & Robinson (1976) trouvent pour les distances Al—O(H_2O) des valeurs comprises entre 1,873 et 1,908 Å. Dans les tétraèdres SO_4 très réguliers de l'aubertite, les liaisons S—O varient de 1,465 à 1,474 Å, valeurs également très voisines de celles observées dans l'alunogène: 1,46 à 1,48 Å. Les angles s'écartent peu de la valeur théorique égale à 109,47° pour un tétraèdre régulier.

Tableau 2. Valeurs des distances interatomiques (Å) et des angles (°) avec leurs écarts types

Environnement octaédrique pseudo-quadratique de l'ion Cu^{2+}			
Cu—O(8)	1,952 (3)	O(8)—Cu—O(9)	88,8 (1)
Cu—O(9)	1,960 (3)	O(8)—Cu—O(10)	87,2 (1)
Cu—O(10)	2,385 (3)	O(9)—Cu—O(10)	88,5 (1)
O(8)—O(9)	2,736 (4)		
Environnement octaédrique de l'ion Al^{3+}			
Al—O(5)	1,870 (2)	O(5)—Al—O(6)	89,5 (1)
Al—O(6)	1,878 (2)	O(5)—Al—O(7)	91,2 (1)
Al—O(7)	1,886 (2)	O(6)—Al—O(7)	89,7 (1)
O(5)—O(6)	2,637 (3)		
O(5)—O(7)	2,684 (4)		
O(6)—O(7)	2,655 (3)		
Environnement tétraédrique de l'atome de soufre			
S—O(1)	1,467 (3)	O(1)—S—O(2)	109,3 (2)
S—O(2)	1,471 (3)	O(1)—S—O(3)	108,7 (2)
S—O(3)	1,474 (3)	O(1)—S—O(4)	109,8 (2)
S—O(4)	1,465 (3)	O(2)—S—O(3)	108,5 (2)
O(1)—O(2)	2,396 (4)	O(2)—S—O(4)	109,9 (2)
O(1)—O(3)	2,389 (4)	O(3)—S—O(4)	110,6 (2)
O(1)—O(4)	2,399 (4)		
O(2)—O(3)	2,389 (4)		
O(2)—O(4)	2,403 (4)		
O(3)—O(4)	2,416 (4)		

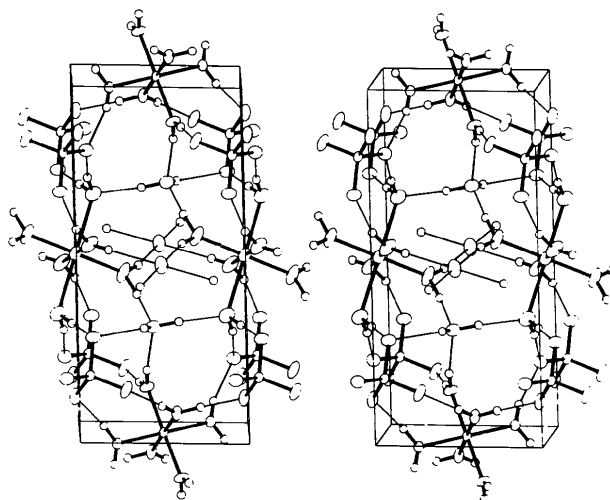


Fig. 2. Représentation stéréoscopique de l'aubertite. Chaque atome (excepté celui d'hydrogène) est représenté par son ellipsoïde de vibration thermique à 50% de probabilité. Vue suivant a, c étant l'axe horizontal et b l'axe vertical.

Tableau 3. Liaisons A—H...B dans l'aubertite

A	H	B	A...B (Å)	A—H (Å)	H...B (Å)	$\angle A-H...B$ (°)
H ₂ O lié à Al ³⁺						
O(5)	H(5)	O(2)	2,622 (4)	0,94	1,69	174
	H(5')	O(11)	2,608 (4)	0,82	1,81	165
O(6)	H(6)	O(2)	2,645 (4)	0,80	1,85	175
	H(6')	O(3)	2,624 (4)	0,93	1,70	176
O(7)	H(7)	O(4)	2,659 (4)	0,83	1,85	164
	H(7')	O(3)	2,659 (4)	0,93	1,73	174
H ₂ O lié à Cu ²⁺						
O(8)	H(8)	O(11)	2,707 (4)	1,09	1,62	174
	H(8')	Cl	3,019 (3)	0,91	2,13	165
O(9)	H(9)	Cl	3,122 (3)	0,81	2,32	177
	H(9')	O(1)	2,709 (4)	1,02	1,73	159
H ₂ O						
O(10)	H(10)	O(1)	2,805 (4)	0,95	1,87	170
	H(10')	O(4)	2,825 (4)	0,81	2,07	155
O(11)	H(11)	O(10)	2,761 (4)	0,97	1,80	168
	H(11')	O(1)	2,887 (4)	0,71	2,23	150

Liaisons hydrogène

La cohésion de la structure est assurée par un ensemble de liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ répertoriées dans le Tableau 3.

Les molécules d'eau autour de l'atome d'aluminium forment douze liaisons hydrogène dont dix avec les atomes d'oxygène appartenant au tétraèdre SO_4 et deux avec les molécules d'eau O(11). Les valeurs des distances sont comprises entre 2,608 et 2,659 Å; elles correspondent à des liaisons plus fortes que celles reliant les molécules d'eau, situées autour du cuivre, aux atomes d'oxygène O(11) et O(1) (tétraèdre SO_4), et dont les valeurs sont toutes deux égales à 2,708 Å. Toutes ces liaisons hydrogène sont plus fortes que celles reliant les molécules d'eau O(10) et O(11) soit entre elles (2,761 Å) soit avec les atomes O(1) et O(4) du tétraèdre SO_4 (2,805 à 2,887 Å).

Le clivage parfait {010} du cristal s'explique par le fait que les différents polyèdres sont tous situés dans des plans parallèles à (010).

Nous remercions M B. Bachet pour sa contribution efficace dans l'obtention des données diffractométriques.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CESBRON, F., GINDEROW, D., SICHERE, M. C. & VACHEY, H. (1979). *Bull. Minéral.* **102**, 348–350.
- FANG, J. H. & ROBINSON, P. D. (1976). *Am. Mineral.* **61**, 311–317.
- FLEET, M. E. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 183–187.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- OKAYA, Y., AHMED, M. S., PEPINSKY, R. & VAND, V. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 367–378.
- SABELLI, C. & ZANAZZI, P. F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1182–1189.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2502–2509

Die Kristallstruktur von Tantalpentajodid und ihre Fehlordnung

VON ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 29. März 1979; angenommen am 26. Juni 1979)

Abstract

X-ray diffraction patterns of tantalum pentaiodide crystals show sharp and diffuse reflexions that give evidence of a one-dimensional disorder. From the previously theoretically predicted structural possibilities for pentahalides, an averaged orthorhombic sub-structure has been deduced and refined from the sharp reflexions alone; this averaged sub-structure has the space group *C₂mm* and the lattice constants $a_o = 6.97 \pm 0.01$, $b_o = 20.07 \pm 0.01$ and $c = 6.61 \pm 0.01$ Å. The averaged structure consists of iodine atoms in a hexagonal-close-packing arrangement in which $\frac{2}{3}$ of the octahedral holes are occupied statistically by Ta atoms with a site-occupation factor of $\frac{1}{2}$. In the true structure the lattice constant *a* is doubled and *b* has no definite value owing to the disorder. Structural details including the molecular structure were obtained by analysis of the intensities of the diffuse reflexions. The true structure consists of layers of $(\text{TaI}_5)_2$ molecules that are stacked with displacement faults in the direction of *b*.

There are four displacement positions for which the sequence probabilities were calculated by the method of Kakinoki & Komura. The *Reichweite* of layer interaction to be considered is $s = 3$.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit waren mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen die Strukturmöglichkeiten von Pentahalogeniden aufgezeigt worden (Müller, 1978). Durch Vergleich der abgeleiteten Strukturmodelle mit den von Rolsten (1958) publizierten Gitterkonstanten für Tantalpentajodid wurde dabei eine Vorhersage für dessen wahrscheinliche Kristallstruktur gemacht. Zur Überprüfung dieser Vorhersage wurde nun die Kristallstruktur untersucht. Dabei zeigte sich, dass die von uns untersuchten Kristalle andere Gitterkonstanten haben als von Rolsten angegeben und dass die Kristalle ausserdem fehlgeordnet sind. Trotz der Fehlordnung kann das