

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans l'arrangement atomique CdH₁₀(AsO₄)₄

Sur la diagonale, soulignées, sont indiquées les distances As_iO_j. Au-dessus de la diagonale sont indiqués les angles O_i-As_i-O_j. Au-dessous de la diagonale sont indiquées les distances oxygène-oxygène.

As(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	<u>1,653 (4)</u>	112,3 (2)	114,1 (2)	111,1 (2)
O(2)	2,769 (5)	<u>1,681 (4)</u>	105,4 (2)	104,9 (2)
O(3)	2,819 (6)	2,695 (6)	<u>1,707 (5)</u>	108,6 (2)
O(4)	2,766 (6)	2,682 (7)	2,768 (7)	<u>1,702 (5)</u>
As(2)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
O(5)	<u>1,649 (3)</u>	105,3 (2)	117,4 (2)	107,5 (2)
O(6)	2,657 (5)	<u>1,692 (4)</u>	110,0 (2)	106,7 (2)
O(7)	2,821 (5)	2,740 (5)	<u>1,651 (4)</u>	109,3 (2)
O(8)	2,715 (6)	2,737 (7)	2,749 (7)	<u>1,719 (5)</u>
	2 × Cd-O(1)	2,294 (6)		
	2 × Cd-O(5)	2,298 (7)		
	2 × Cd-O(7)	2,272 (6)		

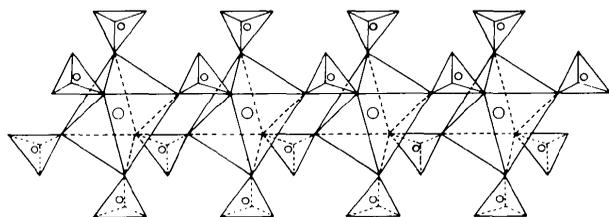


Fig. 3. Schéma de l'enchaînement des polyèdres CdO₆-AsO₄ suivant l'axe *a*.

La structure est formée d'un enchaînement CdO₆-AsO₄ selon l'axe *a*. La Fig. 3 représente une projection schématique de l'enchaînement des polyèdres AsO₄ et CdO₆. Nul doute que la cohésion entre les plans compacts est assurée par les liaisons hydrogène.

Des études actuellement en cours, nous conduisent à penser que ce composé fait partie d'une série isotype de monoarsénates acides de formule chimique: M^{II}H₁₀(AsO₄)₄ avec M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Cu et Zn.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1974). Thèse, Grenoble, CNRS n° AO 10079.
- COLORIANO, C. (1886). *C. R. Acad. Sci.* **103**, 273-275.
- CRUCKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5486-5489.
- DEMEL, J. (1879). *Chem. Ber.* **12**, 1279-1282.
- DE SCHULTEN, A. (1889). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 472-475.
- EPHRAÏM, R. & ROSSETI, P. (1945). *Helv. Chim. Acta*, **28**, 144-149.
- FERRARIS, G. (1970). *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **26**, 589-599.
- FLAKWOSKY, R. (1868). *J. Prakt. Chem.* **104**, 165-171.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91-96.
- KLEMENT, R. & HASELBERG, H. Z. (1964). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **334**, 26-36.
- KLEMP, A. & GYULAY, M. (1921). *Kolloid Z.* **28**, 262-271.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 135-137

Structure de la Forme Hexagonale du Trichromate d'Ammonium: (NH₄)₂Cr₃O₁₀

PAR D. BLUM ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 8 juin 1979, accepté le 27 septembre 1979)

Abstract. (NH₄)₂Cr₃O₁₀, already known in an orthorhombic (*Pbca*) form, also exists in the hexagonal form reported here: *P6₃/m*, *a* = 11.945 (3), *c* = 12.797 (5) Å, *Z* = 6. The crystal structure of this salt has been solved by using 1519 independent reflexions; the final *R* value = 0.040 for the 1091 strongest of these.

0567-7408/80/010135-03\$01.00

Introduction. Le trichromate d'ammonium (NH₄)₂Cr₃O₁₀ est déjà connu sous une forme cristallisant dans le groupe orthorhombique *Pbca*, et dont la structure, déterminée par Seiter (1957), est également adoptée par α-Cs₂Cr₃O₁₀ (Mattes & Meschede, 1973) et Rb₂Cr₃O₁₀ (Löfgren, 1974).

© 1980 International Union of Crystallography

Nous avons étudié une seconde forme de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, cristallisant dans le groupe hexagonal $P6_3/m$ et dont la structure présente des analogies avec celle de $\beta\text{-Cs}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, trigonale $R3c$ (Mattes & Meschede, 1973).

La préparation chimique et les données cristallographiques de ce corps font l'objet d'une autre publication (Blum, 1979).

Le cristal utilisé était un fragment approximativement cubique de dimensions $0,16 \times 0,22 \times 0,24$ mm.

1519 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100, en utilisant la longueur d'onde de l'argent $K\alpha_1, \alpha_2$ ($\lambda = 0,5608 \text{ \AA}$). Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1,20^\circ$ à la vitesse de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 25° (θ). Les deux réflexions de référence utilisées (542 et $\bar{5}42$) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure.

L'examen de la fonction de Patterson permet de localiser rapidement un site de chrome en position générale $12(i)$ du groupe $P6_3/m$. Une première synthèse de Fourier fournit le deuxième site de chrome en position spéciale $6(h)$. A ce stade des synthèses de Fourier-différence successives alternées avec quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) permettent de préciser la totalité de l'arrangement atomique.

De nouveaux cycles d'affinement effectués après élimination de 428 raies très faibles et mal mesurées ($F_o < 10$ dans notre échelle de mesure) conduisent à un facteur R de $0,040$.*

* 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 34797: 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.

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques et B_{eq} (\AA^2) pour $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$

Sites	x	y	z	B_{eq}
Cr(1)	12(i) 0,31514 (7)	0,37193 (7)	0,007129 (5)	2,04
Cr(2)	6(h) 0,39945 (9)	0,23726 (9)	0,25	1,76
O(E11)	12(i) 0,1695 (4)	0,2589 (4)	0,092 (4)	4,62
O(E12)	12(i) 0,3338 (4)	0,5041 (4)	0,1227 (3)	3,36
O(E13)	12(i) 0,3514 (5)	0,3929 (5)	0,9499 (3)	4,47
O(L12)	12(i) 0,4237 (3)	0,3287 (4)	0,1379 (3)	2,97
O(E21)	6(h) 0,2583 (5)	0,1146 (5)	0,25	2,99
O(E22)	6(h) 0,5044 (5)	0,1916 (5)	0,25	2,47
N(1)	6(h) 0,0999 (6)	0,4281 (6)	0,25	2,92
N(2)	4(f) 0,33333	0,66667	0,9478 (6)	2,70
N(3)	2(b) 0,00	0,00	0,00	6,51

Le Tableau 1 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotropes.

Discussion. Les Figs. 1 et 2 représentent les projections sur les plans ab et bc de l'arrangement atomique de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$.

Les polyanions Cr_3O_{10} présentent la symétrie m , les atomes Cr(2), O(E21) et O(E22) étant placés sur les miroirs du groupe $P6_3/m$ situés en $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$.

Les cations ammonium assurent la cohésion de la structure:

– Chaque atome N(1), placé sur un miroir du groupe, s'entoure d'un endécaèdre irrégulier de huit oxygènes de symétrie m [une de ses faces, limitée par quatre atomes O(E12), étant rectangulaire et presque carrée].

– Chaque atome N(2), placé sur un axe $\bar{6}$ ($\equiv 3/m$), s'entoure d'un tétradécaèdre irrégulier de neuf oxygènes de symétrie 3.

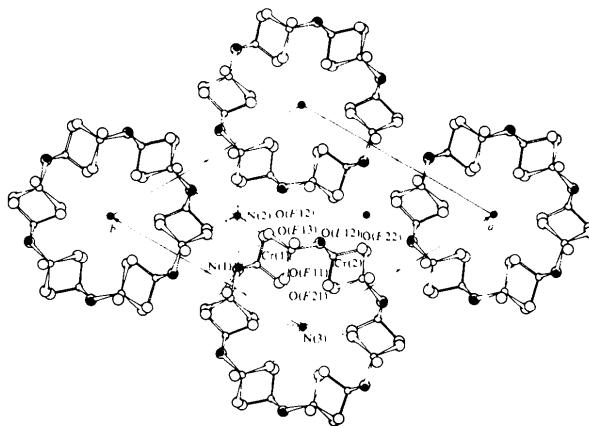


Fig. 1. Projection sur le plan ab de l'arrangement atomique de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$.

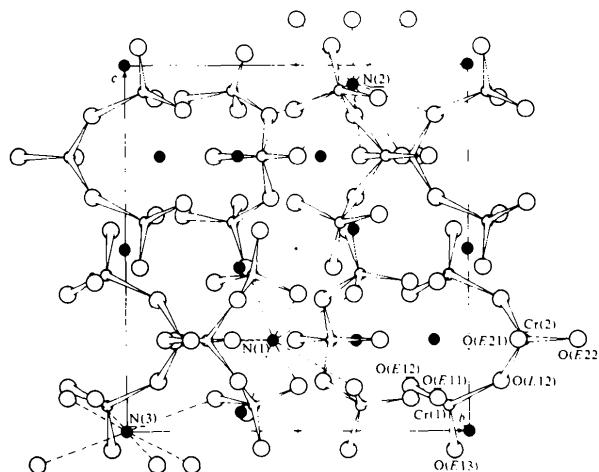


Fig. 2. Projection sur le plan bc de l'arrangement atomique de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ($^\circ$) dans l'anion $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ et dans les polyèdres $\text{N}(1)\text{O}_8$, $\text{N}(2)\text{O}_9$, et $\text{N}(3)\text{O}_6$

Tétraèdre $\text{Cr}(1)\text{O}_4$		Tétraèdre $\text{Cr}(2)\text{O}_4$	
$\text{Cr}(1)-\text{O}(E11)$	1,602 (4)	$\text{Cr}(2)-\text{O}(L12)$	1,737 (4)
$\text{Cr}(1)-\text{O}(E12)$	1,620 (5)	$\text{Cr}(2)-\text{O}(E21)$	1,587 (4)
$\text{Cr}(1)-\text{O}(E13)$	1,598 (4)	$\text{Cr}(2)-\text{O}(E22)$	1,598 (7)
$\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)$	1,829 (5)	$\text{O}(L12)-\text{Cr}(2)-\text{O}(L12)'$	111,3 (2)
$\text{O}(E11)-\text{Cr}(1)-\text{O}(E12)$	108,6 (2)	$\text{O}(L12)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E21)$	110,3 (2)
$\text{O}(E11)-\text{Cr}(1)-\text{O}(E13)$	112,4 (3)	$\text{O}(L12)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E22)$	107,6 (2)
$\text{O}(E11)-\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)$	108,2 (2)	$\text{O}(E21)-\text{Cr}(2)-\text{O}(E22)$	109,7 (2)
$\text{O}(E12)-\text{Cr}(1)-\text{O}(E13)$	110,4 (2)		
$\text{O}(E12)-\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)$	108,3 (2)		
$\text{O}(E13)-\text{Cr}(1)-\text{O}(L12)$	108,8 (2)		
Polyèdre $\text{N}(1)\text{O}_8$		Polyèdre $\text{N}(2)\text{O}_9$	
$\text{N}(1)-\text{O}(E12)$	2,958 (7) ($\times 2$)	$\text{N}(2)-\text{O}(E12)$	2,965 (7) ($\times 3$)
$\text{N}(1)-\text{O}(E12)'$	3,010 (8) ($\times 2$)	$\text{N}(2)-\text{O}(L12)$	3,077 (6) ($\times 3$)
$\text{N}(1)-\text{O}(E13)$	2,948 (6) ($\times 2$)	$\text{N}(2)-\text{O}(E22)$	3,123 (7) ($\times 3$)
$\text{N}(1)-\text{O}(E21)$	3,066 (8)		
$\text{N}(1)-\text{O}(E22)$	3,037 (9)	Polyèdre $\text{N}(3)\text{O}_6$	
		$\text{N}(3)-\text{O}(E11)$	2,960 (4) ($\times 6$)

— Chaque atome $\text{N}(3)$, placé sur un centre de symétrie et sur un axe 6_3 , s'entoure de six oxygènes en un octaèdre déformé (aplatis suivant un de ses axes ternaires) de symétrie $\bar{3}$.

Le Tableau 2 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'anion Cr_3O_{10} , ainsi que les distances $\text{N}-\text{O}$.

Chaque polyèdre $\text{N}(2)\text{O}_9$ partage sa face formée de trois atomes $\text{O}(E22)$ et située sur un miroir m avec un autre polyèdre $\text{N}(2)\text{O}_9$, et chacun de ses sommets $\text{O}(E22)$ avec un polyèdre $\text{N}(1)\text{O}_8$. Le polyèdre $\text{N}(2)\text{O}_9$ partage également chacune de ses trois arêtes $\text{O}(E12)-\text{O}(E12)$ avec un polyèdre $\text{N}(1)\text{O}_8$, et les trois sommets $\text{O}(L12)$ qui lui restent ne sont liés qu'à lui.

Chaque polyèdre $\text{N}(1)\text{O}_8$ partage deux de ses quatre arêtes $\text{O}(E12)$ avec deux polyèdres $\text{N}(1)\text{O}_8$, et les deux autres avec deux polyèdres $\text{N}(2)\text{O}_9$. De plus, il partage son sommet $\text{O}(E22)$ avec deux polyèdres $\text{N}(2)\text{O}_9$.

Quant aux polyèdres $\text{N}(3)\text{O}_6$, ils sont isolés des autres polyèdres de coordination et ne sont liés qu'aux anions Cr_3O_{10} .

Références

- BLUM, D. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 608.
 LÖFGREN, P. (1974). *Chem. Scr.* **5**, 91–96.
 MATTES, R. & MESCHÉDE, W. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **395**, 216–222.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SEITER, E. D. (1957). Thesis, Rutgers Univ. New Brunswick.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 137–139

Structure du Dichromate de Cadmium et d'Ammonium Dihydraté: $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR D. BLUM, A. DURIF ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 13 juillet 1979, accepté le 1 octobre 1979)

Abstract. $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monoclinic, $C2/c$, $a = 14.48$ (5), $b = 6.974$ (2), $c = 15.86$ (5) Å, $\beta = 93.25$ (3) $^\circ$, $Z = 4$, $D_x = 2.58$ Mg m $^{-3}$. The crystal structure has been solved with 2740 independent reflexions. The final R value for the 2198 highest reflexions is 0.029. The Cd atom is octahedrally coordinated to four O atoms from the Cr_2O_7 groups and two from water molecules. The NH_4 group is surrounded by seven O atoms and a water molecule.

Introduction. Ce travail fait suite à la caractérisation du dichromate de cadmium et de potassium dihydraté (Durif & Averbuch-Pouchot, 1979). Il apporte un deuxième exemple de dichromate à cations associés mixtes et de valences différentes.

La préparation chimique et les données cristallographiques relatives à ce sel font l'objet d'une autre publication (Blum, 1979).

Le cristal utilisé pour la détermination de la structure était un fragment approximativement cubique dont l'arête moyenne mesurait environ 0,16 mm.

2740 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 fonctionnant à la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å) monochromatisée par une lame de graphite. Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1,20^\circ$ à la vitesse de $0,02^\circ$ 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 30° (θ). Les deux réflexions de référence utilisées (022 et 022)