

## Structure du Dichromate de Cuivre(II) Dihydraté

PAR D. BLUM ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 13 juillet 1979, accepté le 12 novembre 1979)

**Abstract.**  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 13.27$  (3),  $b = 7.614$  (3),  $c = 7.445$  (3) Å,  $\beta = 105.77$  (5)°,  $D_x = 2.94$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . The crystal structure has been solved using 3305 independent reflexions. The final  $R$  value for the 2533 highest-intensity reflexions is 0.023.  $\text{CuO}_6$  octahedra (two O atoms from water molecules, and four from four different  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  anions) ensure the cohesion of the structure.

**Introduction.** Le dichromate de cuivre(II) dihydraté,  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a été décrit par plusieurs auteurs (Droege, 1857; Schulze, 1895; Gröger, 1910). A notre connaissance, aucune étude cristallographique de ce sel n'a cependant été entreprise jusqu'à présent. La préparation chimique et les données cristallographiques relatives à ce composé 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 0,2 mm. 3305 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles 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  $\omega$  dans un domaine de 1,20° à la vitesse de 0,02° s<sup>-1</sup>. Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 30° ( $\theta$ ). Les deux réflexions de référence utilisées (800 et 800) n'ont pas subi de variation significative durant la période de mesure.

L'analyse structurale a été effectuée selon la méthode de l'atome lourd. L'étude de la fonction de Patterson permet de localiser l'atome de cuivre et les deux atomes de chrome, tous trois en position générale 4(e) du groupe  $P2_1/n$ . A ce stade, des synthèses de Fourier successives alternées avec des cycles d'affinement (Prewitt, 1966) permettent de préciser la totalité de l'arrangement atomique, atomes d'hydrogène exceptés. De nouveaux cycles d'affinement, utilisant des paramètres thermiques anisotropes, conduisent, après élimination de 772 raies faibles et mal mesurées ( $|F_o| - |F_c|/\sigma < 3$  et  $F_o < 80$  dans notre échelle de mesure qui s'étend de 1 à 763) à un résidu cristallographique  $R = 0,023$ .

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques et  $B_{eq}$  pour  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Les valeurs des écarts types sont données entre parenthèses.

	Sites	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Cu	4(e)	0,37975 (2)	0,86744 (3)	0,20428 (3)	1,26
Cr(1)	4(e)	0,48557 (2)	0,25184 (4)	0,16558 (4)	1,14
Cr(2)	4(e)	0,28401 (2)	0,48833 (4)	0,99402 (4)	1,12
O(E11)	4(e)	0,4284 (1)	0,1067 (2)	0,2743 (2)	1,80
O(E12)	4(e)	0,5389 (1)	0,4006 (2)	0,3123 (2)	2,20
O(E13)	4(e)	0,5690 (1)	0,1607 (2)	0,0734 (2)	2,11
O(L12)	4(e)	0,3903 (1)	0,3520 (2)	0,9799 (2)	1,98
O(E21)	4(e)	0,1919 (1)	0,3688 (2)	0,0343 (2)	2,09
O(E22)	4(e)	0,2443 (1)	0,5879 (2)	0,7991 (2)	2,18
O(E23)	4(e)	0,3259 (1)	0,6270 (2)	0,1723 (2)	1,67
O(W1)	4(e)	0,5178 (1)	0,7800 (2)	0,3441 (2)	2,05
O(W2)	4(e)	0,2442 (1)	0,9562 (2)	0,0485 (2)	2,07
H(11)	4(e)	0,517 (4)	0,677 (7)	0,298 (7)	7,2 (6)
H(12)	4(e)	0,534 (3)	0,813 (5)	0,463 (5)	6,7 (5)
H(21)	4(e)	0,197 (3)	0,023 (6)	0,122 (5)	6,6 (5)
H(22)	4(e)	0,243 (4)	0,983 (9)	0,945 (9)	9 (1)

Une synthèse de Fourier-différence permet alors de localiser les atomes d'hydrogène. Leurs positions sont par ailleurs confirmées par un programme de minimisation de l'énergie électrostatique de réseau mis au point par I. Tordjman (travail non publié) et se basant sur les travaux de Bertaut (1952). L'affinement au moyen de facteurs thermiques isotropes des positions des atomes d'hydrogène ainsi obtenues ne fait pas varier le facteur  $R$  mais conduit à des distances et à des angles corrects.

Le Tableau 1 donne les paramètres des positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope.\*

**Discussion.** La Fig. 1 représente la projection sur le plan  $ac$ , de l'arrangement atomique de  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

\* 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 34901: 29 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.

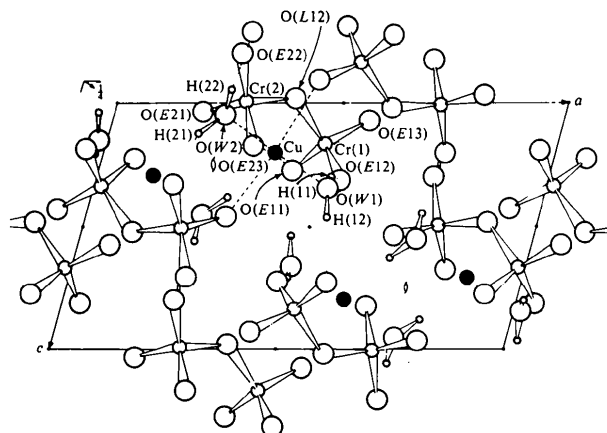


Fig. 1. Projection sur le plan  $ac$  de l'arrangement atomique de  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

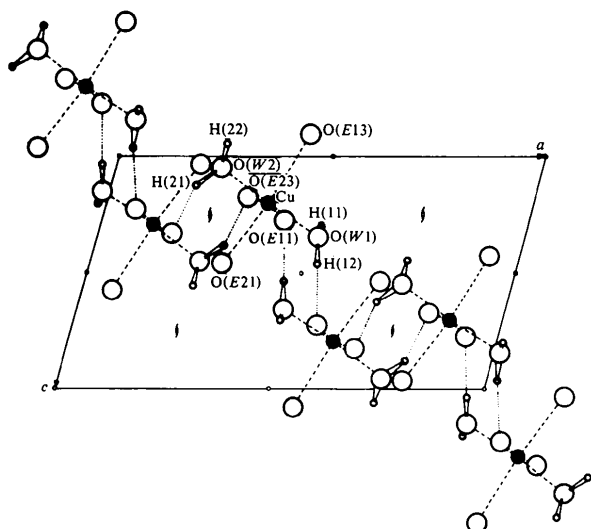


Fig. 2. Projection sur le plan  $ac$  de l'enchaînement des polyèdres de coordination du cuivre.

Tous les atomes sont en position générale  $4(e)$  du groupe  $P2_1/n$ .

L'anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  adopte une configuration qui se rapproche de la configuration  $(a)$  de symétrie  $mm$  décrite par Wilhelmi (1966).

L'atome de cuivre s'entoure d'un octaèdre formé de deux molécules d'eau et de quatre atomes d'oxygène extérieurs appartenant à quatre groupements  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  différents, et assure ainsi la cohésion de la structure. L'octaèdre  $\text{CuO}_6$  présente la déformation caractéristique de l'effet Jahn-Teller: quatre distances courtes de longueur moyenne 1,962 Å et deux distances plus longues de longueur moyenne 2,371 Å.

Les octaèdres  $\text{CuO}_6$  se groupent par l'intermédiaire des liaisons hydrogène des molécules d'eau pour former des enchaînements bidimensionnels infinis contenus

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ( $^\circ$ ) dans l'anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  et l'octaèdre  $\text{CuO}_6$ .

Les valeurs des écarts types sont données entre parenthèses.

Tétraèdre  $\text{Cr}(1)\text{O}_4$

Cr(1)	O(E11)	O(E12)	O(E13)	O(L12)
O(E11)	<u>1,669 (2)</u>	108,24 (8)	112,14 (8)	109,98 (7)
O(E12)	2,648 (2)	<u>1,599 (2)</u>	111,65 (8)	108,51 (8)
O(E13)	2,270 (2)	2,654 (2)	<u>1,609 (2)</u>	106,26 (7)
O(L12)	2,819 (2)	2,738 (2)	2,707 (2)	<u>1,772 (1)</u>

Liaison  $\text{Cr}(1)\text{O}_4$ — $\text{Cr}(2)\text{O}_4$

$$\text{Cr}(1)\text{—O(L12)—Cr}(2) = 127,89 (9)$$

Tétraèdre  $\text{Cr}(2)\text{O}_4$

Cr(2)	O(L12)	O(E21)	O(E22)	O(E23)
O(L12)	<u>1,777 (2)</u>	109,53 (7)	107,15 (8)	108,57 (7)
O(E21)	2,773 (2)	<u>1,616 (2)</u>	110,96 (8)	108,30 (7)
O(E22)	2,715 (2)	2,645 (2)	<u>1,594 (2)</u>	112,29 (8)
O(E23)	2,798 (2)	2,663 (2)	2,710 (2)	<u>1,669 (1)</u>

Octaèdre  $\text{CuO}_6$

Cu—O(E11)	1,955 (1)	Cu—O(E23)	1,956 (1)
Cu—O(E13)	2,355 (2)	Cu—O(W1)	1,960 (1)
Cu—O(E21)	2,387 (2)	Cu—O(W2)	1,976 (1)

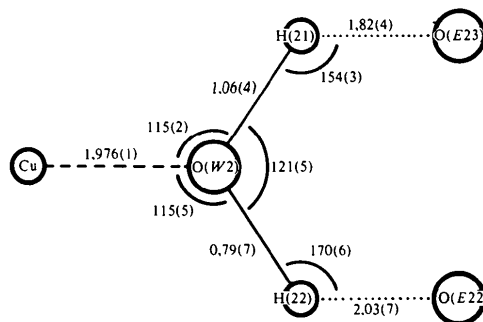
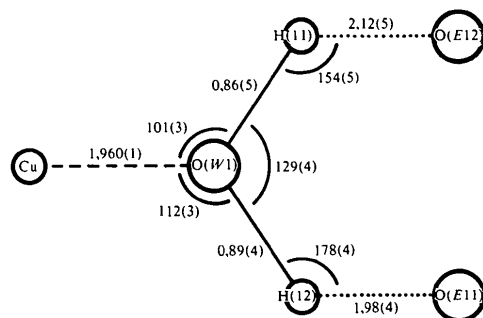


Fig. 3. Principales distances (Å) et angles des liaisons ( $^\circ$ ) pour les molécules d'eau et leurs voisins dans  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

dans les plans (10 $\bar{1}$ ). La Fig. 2 représente la projection sur la plan *ac* de ces enchaînements.

Le Tableau 2 donne les principales distances interatomiques et angles de liaison de l'arrangement de  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La Fig. 3 donne les mêmes informations en ce qui concerne les molécules d'eau et leurs voisins. Ces molécules d'eau appartiennent à la classe 1, type *D* de Ferraris & Franchini-Angela (1972): le cation  $\text{Cu}^{2+}$  auquel l'oxygène *O(W)* est lié se situe approximativement sur la bissectrice des orbitales libres de cet oxygène, c'est-à-dire sur la bissectrice extérieure des liaisons oxygène-hydrogène. Les valeurs des angles  $\text{H}-\text{O}(W)-\text{H}$  sont particulièrement élevées (129 et 121°) par rapport à la valeur moyenne de ce type d'angles (107,8° selon Ferraris & Franchini-Angela). Des valeurs comparables ont cependant été obtenues par Yuen & Collin (1974) pour le diphosphate  $\text{Na}_6\text{Cu}$

$(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Les autres distances et angles indiqués par la Fig. 3 sont tout à fait habituels dans ce genre de composé.

#### Références

- BERTAUT, E. F. (1952). *J. Phys. Radium*, **13**, 499–505.  
 BLUM, D. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 606.  
 DROEGE, F. (1857). *Ann. Chem.* **101**, 39–41.  
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.  
 GRÖGER, M. (1910). *Z. Anorg. Chem.* **66**, 7–19.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 SCHULZE, J. (1895). *Z. Anorg. Chem.* **10**, 148–154.  
 WILHELMI, K. A. (1966). *Ark. Kemi*, **26**, 149–156.  
 YUEN, P. S. & COLLIN, R. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2513–2516.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 669–671

### Potassium Diaquatetrabromoindate(III)

BY JEAN PIERRE WIGNACOURT, GAËTAN MAIRESSE AND PIERRE BARBIER

*Laboratoire de Chimie Minérale I, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59 655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France*

(Received 19 October 1979; accepted 13 November 1979)

**Abstract.**  $\text{K}[\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.852$  (15),  $b = 11.984$  (8),  $c = 6.996$  (6) Å,  $\beta = 113.38$  (5)°,  $Z = 2$ . The final  $R = 0.046$  for 2016 independent reflections with  $I > 3\sigma I$ . The salt contains discrete  $[\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  anions and disordered  $\text{K}^+$  cations lying in a general symmetry site with a 50% occupation probability. The  $[\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  octahedral ion is a tetrabromo-*trans*-diaqua complex of  $\text{In}^{\text{III}}$  in which the In–O distance is 2.261 (6) Å and the In–Br distances are 2.606 (1) and 2.621 (1) Å.

**Introduction.**  $\text{K}[\text{InBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  was prepared by slow evaporation of aqueous solutions of  $\text{InBr}_3$  and reagent-grade  $\text{KCl}$ , in appropriate molecular ratio as established by Wignacourt (1979) in the ternary solubility diagram  $\text{InBr}_3\text{--KBr--H}_2\text{O}$ . The compound being highly hygroscopic, a small crystal, coated with Nujol, was mounted in a quartz capillary. The cell parameters were determined by a least-squares procedure from setting angles of 25 reflections measured on a Philips PW 1100 automatic four-circle diffractometer, with graphite-monochromatized  $\text{Mo } K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.7107$  Å). The intensities of 3309 reflections with  $3 < \theta < 30^\circ$

were collected by the  $\omega$ - $2\theta$  scan technique with a  $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$  scanning speed and a  $1.30^\circ$  scan width. The background was measured for half the scan time at each end of the scan. The intensities of three periodically monitored reflections displayed no significant variations. The systematic extinctions for reflections with  $l$  odd for  $h0l$ , and  $k$  odd for  $0k0$  defined the space group as  $P2_1/c$ . The intensities were corrected for Lorentz and polarization effects. An attempt to correct for absorption ( $\mu = 18.53 \text{ mm}^{-1}$ ) failed because the Nujol coat made it impossible to measure the crystal dimensions. The structure was solved with *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971); 350 reflections with  $|I(E)| > 1.20$  were included in the phase-determining process with sixteen sets of starting phases. The *E* map corresponding to the solution with the best figure of merit (ABSFOM maximum) revealed the positions of four atoms in the asymmetric unit: one In, two Br, and one O. A difference map showed the existence of two peaks (corresponding to a general position in  $P2_1/c$ ) whereas one was expected for the remaining K atom; the refinement of the occupation probabilities led to a 50% ratio for each position. Atomic and thermal parameters were refined by full-matrix least-