

Table 6. x and z parameters of the Cl^- ions in $\gamma\text{-RbCrCl}_3$ and the I^- ions in $\beta\text{-CsCrI}_3$ transformed to the hexagonal unit cell

	x	z		x	z
$\text{Cl}(1)$	0.161	0.289	$\text{I}(1)$	0.167	0.283
$\text{Cl}(2)$	0.158	0.269	$\text{I}(2)$	0.156	0.25

solutions of the linear Jahn–Teller problem is also possible, yielding a banana-shaped distribution. However, the ligand-field spectra of RbCrCl_3 and CsCrCl_3 point to model *A* having the highest probability (Crama, 1980). In Fig. 6 the structure, found from refinement of model *A*, is depicted.

It is worth noting the very good correspondence of the x and z parameters of the disordered X ions with the positions found in the low-temperature structures (Table 6).

It can be concluded that $\alpha\text{-CsCrCl}_3$ and $\alpha\text{-CsCrI}_3$ have a disordered Jahn–Teller distorted structure, which is evident from displacements of the halide ions particularly along the c axis. We expect the same type of structures for e.g. $\alpha\text{-RbCuCl}_3$, $\alpha\text{-CsCrBr}_3$, $\alpha\text{-RbCrCl}_3$, $\alpha\text{-RbCrBr}_3$, $\alpha\text{-RbCrI}_3$ and $\alpha\text{-CsCuCl}_3$. As to CsCuCl_3 , the main displacements of the Cl^- ions in the β phase are just perpendicular to the c axis, but in $\alpha\text{-CsCuCl}_3$ Kroese *et al.* (1974) found also a large anisotropic motion of the Cl^- ions along the c axis. A similar structure redetermination of $\alpha\text{-CsCuCl}_3$ (Crama, 1981) gives comparable results and points unambiguously to model *A*. Also in $\alpha\text{-Ti}_4\text{CrI}_6$ a disordered phase with respect to the Jahn–Teller elongation direction has been found (Zandbergen, 1979).

The authors are indebted to Dr G. C. Verschoor for his assistance in the measurements and to Professor

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1031–1035

Structure de l'Hydroxysulfate de Chrome Monohydraté

PAR AMÉDÉE RIOU ET ANDRÉ BONNIN

Laboratoire de Cristallographie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées, 35043 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 6 mai 1980, accepté le 3 décembre 1980)

Abstract

The basic chromium sulfate $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been studied by single-crystal X-ray structure analysis with an automatic diffractometer and $\text{Mo K}\alpha$ radiation. It crystallizes in the non-centrosymmetric monoclinic

0567-7408/81/051031-05\$01.00

Dr W. J. A. Maaskant and Dr D. J. W. IJdo for the helpful discussions and critical reading of the manuscript.

The investigations were supported in part by the Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) with financial aid from the Netherlands Organization for the Advancement of Pure Research (ZWO).

References

- ALCOCK, N. W., PUTNIK, C. F. & HOLT, S. L. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 3175–3178.
- CRAMA, W. J. (1980). Thesis, Leiden.
- CRAMA, W. J. (1981). To be published.
- CRAMA, W. J., BAKKER, M., MAASKANT, W. J. A. & VERSCHOOR, G. C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1875–1877.
- CRAMA, W. J., MAASKANT, W. J. A. & VERSCHOOR, G. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1973–1974.
- GRAAFF, R. A. G. DE (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 298–301.
- GUEN, L., MARCHAND, R., JOUINI, N. & VERBAERE, A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1554–1557.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KÖHLER, P. (1976). Thesis, Marburg/Lahn, pp. 185, 187.
- KROESE, C. J., MAASKANT, W. J. A. & VERSCHOOR, G. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1053–1056.
- LI, T. & STUCKY, G. D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1529–1532.
- MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J., FOLKERS, J. B. & STUCKY, G. D. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 3771–3780.
- MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J. & STUCKY, G. D. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 815–824.
- SCHLUETER, A. W., JACOBSON, R. A. & RUNDLE, R. E. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 277–280.
- TISHENKO, G. M. (1955). *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR*, **11**, 93–96.
- ZANDBERGEN, H. W. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2852–2855.
- ZANDBERGEN, H. W. & IJDO, D. J. W. (1980). *J. Solid State Chem.* **34**, 65–70.

space group Cc with $a = 12.477(7)$, $b = 7.259(5)$, $c = 14.382(7)$ Å, $\beta = 93.99(4)^\circ$, $V = 1299$ Å³, $D_m = 2.80$, $D_c = 2.807$ Mg m⁻³ for $M_r = 183.08$ and $Z = 12$. All atoms, except the H atoms, were located, the final discrepancy index being $R_{hkl} = 8.5\%$ for the 2132 reliable reflexions. Each Cr atom is octahedrally

© 1981 International Union of Crystallography

coordinated with two hydroxo groups, three sulfate O atoms and one water molecule. The metal atoms are joined by single hydroxo bridges forming an infinite Cr—OH—Cr chain. The chains are connected by sulfate groups to form a three-dimensional structure.

Introduction

Dans le cadre de l'étude du système ternaire Cr₂O₃—SO₃—H₂O (Bonnin, 1981) a mis en évidence de nouveaux sulfates de chrome parmi lesquels un hydroxysulfate hydraté de formule Cr(OH)SO₄·H₂O. Le présent mémoire est consacré à la détermination structurale et à l'étude de ce sulfate de chrome original.

Partie expérimentale

Cr(OH)SO₄·H₂O a été préparé à 573 K à partir de sulfate de chrome du commerce: Cr₂(SO₄)₃·8H₂O, d'acide sulfurique et d'eau. Les mélanges de départ appartiennent donc au système ternaire Cr₂O₃—SO₃—H₂O. Ce composé apparaît dans un assez vaste domaine du diagramme. Des monocristaux ont été obtenus à 573 K à partir d'un système contenant 16% Cr₂O₃, 37% SO₃ et 47% d'eau. La réaction dure un mois et se déroule dans des tubes scellés de verre de forte épaisseur, qui dans les conditions du milieu ne subissent aucune altération.

Le composé qui se présente sous forme de monocristaux verts est remarquablement stable puisque d'après les diagrammes d'analyse thermique différentielle, il ne perd son eau de cristallisation qu'à partir de 743 K. A cette température cependant, les thermogrammes montrent qu'il y a départ d'eau correspondant à la décomposition du groupement OH.

Les spectres infrarouge confirment par ailleurs l'existence du groupement OH et d'eau de cristallisation.

L'étude structurale de ce sulfate a été effectuée grâce à un monocristal de forme mal définie et dont le plus grand côté est de 0,15 mm. Les paramètres cristallins ont été obtenus à partir des méthodes de Weissenberg et Buerger, puis affinés par moindres carrés.

La mesure des intensités a été effectuée sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4; les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: anticathode, Mo; mesures effectuées pour 2° < θ < 35°; balayage, ω=2θ; angle de balayage, 2,1° + 0,45° tg θ; ouverture, 3 mm; temps maximum permis pour le balayage final, 60 s; vitesse de balayage, 20,1166/2° min⁻¹.

2132 réflexions ont été retenues après avoir effectué les moyennes des taches équivalentes et les corrections de Lorentz—polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Le test de centrosymétrie (Karle,

Dragonnette & Brenner, 1965) basé sur la statistique des facteurs de structure normalisés indique l'absence de centre de symétrie:

	expérimental	centro-symétrique	non centro-symétrique
E^2	1,000	1,000	1,000
mod ($E^2 - 1$)	0,628	0,968	0,736
mod (E)	0,918	0,798	0,886

La recherche de la structure a donc été envisagée en supposant la structure non centrosymétrique (groupe C_c). Une fonction de Patterson tridimensionnelle a été calculée à partir des 2132 réflexions indépendantes mesurées. La déconvolution partielle de cette fonction limitée aux atomes de chrome et de soufre a permis de localiser les trois atomes de chrome et les trois atomes de soufre. Un affinement préliminaire des positions de ces six atomes conduit à une valeur du facteur $R = \sum |KF_o - |F_c|| / \sum KF_o$ satisfaisante de 0,27.

Les positions des 18 atomes d'oxygène indépendants présents dans cette structure ont été obtenues sans ambiguïté grâce à une série de Fourier 'différence' calculée à partir des positions affinées du chrome et du soufre. A ce stade de la détermination structurale le facteur R est égal à 16,6%.

Les positions des atomes ainsi déterminées sont incompatibles avec le groupe centrosymétrique $C2/c$ ce qui confirme les résultats du test de centrosymétrie. L'affinement de cette structure a été effectué par moindres carrés grâce au programme *SFLS 5* (Prewitt, 1966). Un premier affinement des positions et des facteurs de température isotropes conduit à $R = 9,6\%$. Après plusieurs affinements des positions et des coefficients d'agitation thermique anisotropes le facteur R se stabilise à 8,5% pour les 2132 réflexions mesurées.*

Dans le Tableau 1 ont été consignées les valeurs des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents. Un calcul de série de Fourier 'différence' effectué à partir des paramètres obtenus en fin d'affinement et limité aux réflexions telles que $\sin \theta/\lambda \leq 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ n'a pas permis de déterminer sans ambiguïté les positions de tous les atomes d'hydrogène. Les atomes d'oxygène appartenant à des molécules d'eau ou des groupements OH ont donc été identifiés par déduction en supposant que le groupement sulfate est entouré seulement d'oxygène et qu'un oxygène de molécule d'eau $O(W)$ fait partie de l'environnement de l'ion Cr³⁺ mais ne peut servir au pontage des polyèdres de coordination du chrome. Compte tenu de ces remarques les oxygènes OH

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35922: 20 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 de position en coordonnées fractionnaires avec leurs écarts types et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)‡
Cr(1)	0	0,1077 (3)	0	0,59
Cr(2)	0,1969 (2)	0,0760 (2)	0,18247 (17)	0,50
Cr(3)	0,5747 (2)	0,1992 (3)	0,28627 (17)	0,52
S(1)	0,1190 (3)	0,4616 (4)	0,0973 (2)	0,14
S(2)	0,9533 (3)	0,0509 (4)	0,2085 (2)	0,15
S(3)	0,3509 (3)	0,1215 (4)	0,3742 (2)	0,12
O(1)	0,0401 (6)	0,3629 (12)	0,0375 (5)	1,09
O(2)	0,6590 (7)	0,1122 (12)	0,0438 (6)	1,42
O(3)	0,9125 (6)	0,0901 (12)	0,1122 (5)	1,11
O(4)	0,2048 (6)	0,3375 (10)	0,1335 (6)	0,98
O(5)	0,5596 (7)	0,0318 (12)	0,1764 (5)	1,23
O(6)	0,4660 (6)	0,3515 (11)	0,2148 (5)	0,84
O(7)	0,0577 (6)	0,1426 (11)	0,2312 (5)	0,89
O(8)	0,8760 (6)	0,1221 (12)	0,2710 (5)	1,38
O(9)	0,2702 (6)	0,1764 (11)	0,2986 (5)	1,05
O(10)	0,4524 (6)	0,0561 (11)	0,3348 (5)	1,00
O(11)	0,3735 (6)	0,2925 (12)	0,4310 (5)	1,06
O(12)	0,8091 (6)	0,4741 (12)	0,4289 (5)	1,51
O(H13)*	0,6228 (6)	0,4983 (11)	0,0685 (5)	0,83
O(H14)*	0,6957 (5)	0,3314 (10)	0,2370 (5)	0,66
O(H15)*	0,5816 (6)	0,3688 (11)	0,3905 (5)	1,09
O(W16)†	0,3368 (7)	0,0186 (13)	0,1270 (6)	1,54
O(W17)†	0,6755 (6)	0,0221 (12)	0,3553 (5)	1,30
O(W18)†	0,9469 (7)	0,1432 (12)	0,4582 (6)	1,64

* Oxygène appartenant à un groupement OH.

† Oxygène appartenant à une molécule d'eau.

‡ $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$.

[O(H)] ou H₂O [O(W)] ont été identifiés sans ambiguïté.

Description de la structure

Dans la structure de Cr(OH)SO₄·H₂O, les trois atomes de chrome indépendants présentent une configuration octaédrique de formule [CrO₃(OH)₂H₂O]. Les atomes de soufre possèdent leur configuration tétraédrique habituelle. La projection de la structure sur le plan [010] est représentée par la Fig. 1.

La structure de ce composé est donc constituée d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres [SO₄] et d'octaèdres [CrO₃(OH)₂H₂O]. La Fig. 1 montre qu'il existe des zones de plus forte densité atomique réparties de part et d'autre des plans $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$. Ces zones peuvent être décrites comme des trames bidimensionnelles, elles-mêmes constituées par des chaînes non rectilignes d'octaèdres dont les sommets communs sont des groupements OH. Ces sommets partagés appartiennent à la même arête de chaque octaèdre.

Les trois groupements sulfate jouent un rôle différent. Le tétraèdre [S(2)O₄] qui partage trois de ses sommets avec chacun des octaèdres Cr(1), Cr(2) et Cr(3), consolide la chaîne octaédrique décrite plus haut. Le tétraèdre [S(1)O₄] qui met en commun deux

de ses sommets avec les octaèdres Cr(1) et Cr(2) assure la jonction avec une chaîne voisine en partageant son troisième sommet avec un octaèdre Cr(3) de cette chaîne voisine; la liaison entre deux trames consécutives est réalisée par le tétraèdre [S(3)O₄] qui partage deux sommets avec les octaèdres Cr(1) et Cr(3) d'une même trame et un autre avec un octaèdre Cr(2) de la trame voisine. Les trois tétraèdres sulfate possèdent un sommet qui demeure libre.

En résumé, chaque octaèdre [CrO₃(OH)₂H₂O] est relié par un sommet à chacun des trois groupements sulfate indépendants, si bien que chaque groupement sulfate met à son tour en commun trois de ses sommets avec les divers octaèdres [CrO₃(OH)₂H₂O]. Cette forte cohésion structurale est probablement à l'origine de la grande stabilité thermique de ce composé.

La comparaison des coefficients d'agitation thermique des divers atomes d'oxygène (Tableaux 1 et 2) montre que ceux caractérisant des oxygènes de molécule d'eau et des oxygènes libres de groupement sulfate possèdent des valeurs comparables et systématiquement plus élevées que celles propres aux oxygènes de pontage Cr—O—S et Cr—O(H)—Cr.

Tableau 2. Coefficient d'agitation thermique moyen de l'oxygène en fonction de son environnement

	B_{eq} (moyen) (Å ²)
Oxygène de pontage Cr—O—S O(1), O(3), O(4), O(5), O(6), O(7), O(9), O(10), O(11)	1,03
Oxygène de pontage Cr—O(H)—Cr O(H13), O(H14), O(H15)	0,86
Oxygène libre S—O O(2), O(8), O(12)	1,44
Oxygène de molécule d'eau Cr—O(W) O(W16), O(W17), O(W18)	1,49

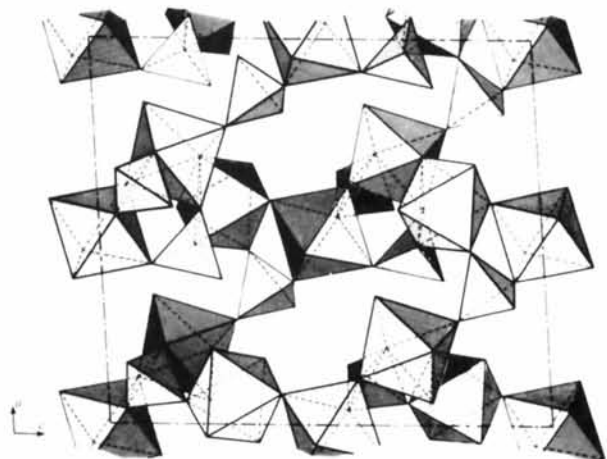


Fig. 1. Projection selon [010], enchaînement de la structure.

Etude des environnements

Les distances et les angles caractéristiques des polyèdres sont consignés dans le Tableau 3. Les octaédres $[\text{Cr}(\text{OH})_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}]$, peu déformés, sont très semblables les uns aux autres. Les distances chrome-oxygène restent très homogènes puisque comprises entre 1,910 et 2,029 Å, valeurs comparables à celles généralement observées.

Tableau 3. Distances (Å) et angles ($^\circ$) dans les polyèdres

Octaèdre Cr(1)O ₆				
Cr(1)—O(1)	1,984 (8)	O(1)—O(H15)	2,778 (10)	
Cr(1)—O(3)	2,014 (7)	O(3)—O(11)	2,753 (10)	
Cr(1)—O(11)	1,945 (7)	O(3)—O(H13)	2,820 (10)	
Cr(1)—O(H13)	1,934 (7)	O(3)—O(W 18)	2,844 (11)	
Cr(1)—O(H15)	1,941 (7)	O(11)—O(H15)	2,756 (11)	
Cr(1)—O(W 18)	2,015 (8)	O(11)—O(W 18)	2,724 (12)	
O(1)—O(3)	2,801 (11)	O(H13)—O(H15)	2,751 (10)	
O(1)—O(11)	2,738 (10)	O(H13)—O(W 18)	2,811 (11)	
O(1)—O(H13)	2,864 (12)	O(H15)—O(W 18)	2,823 (11)	
Octaèdre Cr(2)O ₆				
Cr(2)—O(4)	2,029 (7)	O(4)—O(W 16)	2,846 (11)	
Cr(2)—O(7)	1,978 (8)	O(7)—O(9)	2,770 (10)	
Cr(2)—O(9)	1,986 (7)	O(7)—O(H13)	2,738 (10)	
Cr(2)—O(H13)	1,910 (7)	O(7)—O(H14)	2,838 (10)	
Cr(2)—O(H14)	1,942 (7)	O(9)—O(H14)	2,794 (11)	
Cr(2)—O(W 16)	2,013 (9)	O(9)—O(W 16)	2,895 (11)	
O(4)—O(7)	2,776 (10)	O(H13)—O(H14)	2,804 (10)	
O(4)—O(9)	2,721 (10)	O(H13)—O(W 16)	2,747 (11)	
O(4)—O(H13)	2,802 (11)	O(H14)—O(W 16)	2,799 (11)	
Octaèdre Cr(3)O ₆				
Cr(3)—O(5)	1,992 (8)	O(5)—O(W 17)	2,863 (10)	
Cr(3)—O(6)	1,981 (7)	O(6)—O(10)	2,765 (11)	
Cr(3)—O(10)	2,011 (8)	O(6)—O(H14)	2,865 (9)	
Cr(3)—O(H14)	1,962 (7)	O(6)—O(H15)	2,824 (9)	
Cr(3)—O(H15)	1,937 (7)	O(10)—O(H15)	2,866 (11)	
Cr(3)—O(W 17)	2,012 (8)	O(10)—O(W 17)	2,790 (10)	
O(5)—O(6)	2,673 (11)	O(H14)—O(H15)	2,722 (10)	
O(5)—O(10)	2,727 (10)	O(H14)—O(W 17)	2,839 (10)	
O(5)—O(H14)	2,858 (10)	O(H15)—O(W 17)	2,836 (11)	
Tétraèdre S(1)O ₄				
S(1)	O(1)	O(2)	O(4)	O(5)
O(1)	1,451 (8)	2,338 (11)	2,402 (10)	2,342 (10)
O(2)	107,6 (5)	1,446 (9)	2,422 (11)	2,418 (11)
O(4)	110,8 (5)	112,5 (5)	1,467 (7)	2,410 (11)
O(5)	105,6 (5)	110,9 (5)	109,2 (5)	1,490 (8)
Tétraèdre S(2)O ₄				
S(2)	O(3)	O(6)	O(7)	O(8)
O(3)	1,470 (7)	2,342 (11)	2,434 (10)	2,371 (10)
O(6)	106,2 (5)	1,458 (8)	2,407 (11)	2,429 (11)
O(7)	111,3 (5)	110,0 (5)	1,479 (8)	2,381 (10)
O(8)	108,2 (5)	112,8 (5)	108,3 (5)	1,458 (8)
Tétraèdre S(3)O ₄				
S(3)	O(9)	O(10)	O(11)	O(12)
O(9)	1,484 (7)	2,457 (10)	2,378 (10)	2,404 (10)
O(10)	110,8 (5)	1,500 (8)	2,453 (11)	2,392 (10)
O(11)	105,6 (5)	109,6 (5)	1,502 (8)	2,446 (12)
O(12)	110,2 (5)	108,5 (5)	112,1 (5)	1,447 (8)

Les groupements tétraédriques ne subissent pas non plus de déformation très importante puisque $1,446 \text{ \AA} \leq \text{S—O} \leq 1,502 \text{ \AA}$ et que la dispersion angulaire autour de l'angle théorique propre à l'hybridation sp^3 du soufre est assez faible $105,6^\circ \leq \text{O—S—O} \leq 112,8^\circ$. A noter toutefois une sensible dilatation du tétraèdre $[\text{S}(3)\text{O}_4]$ par rapport à $[\text{S}(1)\text{O}_4]$ et $[\text{S}(2)\text{O}_4]$, dilatation qui provient sans doute de la situation particulière de ce tétraèdre entre deux trames bidimensionnelles consécutives pour en assurer la jonction.

Pour chacun des tétraèdres $[\text{SO}_4]$, la plus courte distance S—O observée correspond à celle qui relie le soufre à un oxygène libre $[\text{O}(2), \text{O}(8) \text{ et } \text{O}(12)]$; semblable phénomène a été déjà observé dans des structures renfermant des groupements $[\text{XO}_4]$, notamment $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Riou & Bonnin, 1978).

Discussion

Le sulfate de chrome $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apparaît original tant en ce qui concerne sa stoechiométrie que sa structure. On connaît en effet plusieurs hydroxysulfates anhydres ou hydratés tels que $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$ etc., mais à notre connaissance pas de monohydrates. Dans le souci de mettre en évidence une éventuelle filiation structurale, il nous a paru intéressant de comparer cette structure à celle de $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ et $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$ dont les structures, isotypes, ont été déterminées par Johansson (1962).

Dans la structure de $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ on retrouve également des chaînes infinies Fe—OH—Fe , mais contrairement à $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ les groupements OH y sont diamétralement opposés par rapport au métal. Les quatre autres oxygènes octaédriques sont communs à des tétraèdres sulfate qui cette fois ne possèdent pas d'oxygène libre. Dans $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, trois oxygènes de l'octaèdre appartiennent en même temps au groupement sulfate, alors que le sixième sommet est occupé par une molécule d'eau.

Il n'y a donc pas d'évidente relation structurale entre la structure de ce monohydrate et celle du composé $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ dont d'après le diagramme de poudre, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Bonnin, 1981) semble *a priori* isotype. Ce phénomène explique sans doute que lors de la dégradation de cet hydrate son correspondant anhydre n'est pas observé.

Si l'existence de liaison par pont hydrogène impliquant les molécules d'eau paraît incontestable, cependant l'étude de la structure n'a pas conduit à leur identification complète car parfois plusieurs distances O—O apparaissent compatibles avec leur existence. S'il n'a pas été possible de lever toutes les ambiguïtés, il est néanmoins vraisemblable d'admettre qu'elles forment avec les oxygènes des groupements sulfate, tout un

réseau qui renforce encore la cohésion structurale déjà largement assurée par les tétraèdres sulfate.

Références

BONNIN, A. (1981). A paraître.

JOHANSSON, G. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 1234–1244.
 KARLE, I. L., DRAGONNETTE, K. S. & BRENNER, S. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 713–719.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS 5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
 RIOU, A. & BONNIN, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 706–709.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1035–1039

Etude Structurale du Molybdate Double d'Argent et de Zinc $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

PAR C. GICQUEL-MAYER, M. MAYER ET G. PEREZ

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Haute-Normandie, 6 boulevard de Broglie, 76130 Mont Saint Aignan, France

(Reçu le 6 mai 1980, accepté le 3 décembre 1980)

Abstract

The crystal structure of $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, $M_r = 826.29$, has been determined from a single crystal: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.992$ (6), $b = 8.712$ (7), $c = 10.818$ (7) Å, $\alpha = 64.24$ (2), $\beta = 66.51$ (2), $\gamma = 76.27$ (3)°, $V = 542.76$ Å³, $Z = 2$, $d_x = 4.85$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 11.3$ mm⁻¹; $R = 0.042$ for 1877 independent reflections. The structure is built up of slightly distorted ZnO_6 octahedra and MoO_4 tetrahedra. The Zn–O bond lengths vary from 1.981 to 2.189 Å and the Mo–O from 1.731 to 1.802 Å. The structure consists of pairs of ZnO_6 octahedra and MoO_4 tetrahedra linked to form layers. The cohesion of the layers is *via* Ag atoms. This determination is of interest because it shows the large anisotropic thermal vibration of the Ag atoms.

Introduction

De nombreuses phases issues du ternaire $M_2\text{O}$ –ZnO– MoO_3 avec $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ont déjà été synthétisées par Gicquel-Mayer & Perez (1975), Gicquel-Mayer, Mayer & Perez (1976) et Klevtsova & Magarill (1970). La détermination des différentes structures a permis de démontrer l'évolution de l'édifice cristallin avec la nature de l'ion alcalin.

Pour une stoechiométrie donnée, les composés du lithium et du sodium présentent des analogies structurales, qui diffèrent des composés du potassium. L'étude de cette systématique concernant les ions monovalents s'est poursuivie avec l'argent, objet du présent travail. Signalons par ailleurs que la littérature ne mentionne aucun molybdate double d'argent et de zinc.

Synthèse et étude radiocristallographique

Des mélanges de carbonate d'argent, d'oxydes de zinc et de molybdène pour différentes stoechiométries sont portés à la fusion vers 1123 K.

Une nouvelle phase a été caractérisée par son diagramme de diffraction X pour les rapports stoechiométriques $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{MoO}_3 = 1/2/3$.

Par refroidissement lent du liquide, des aiguilles apparaissent dans le large domaine de composition pour lequel le rapport $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MoO}_3$ varie entre 0,2 et 0,5.

L'analyse quantitative des monocristaux isolés au sein du mélange conduit à la formulation $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Les cristaux obtenus sont de couleur jaune paille. Le cristal choisi pour une détermination structurale présente les dimensions suivantes: 0,5 × 0,075 × 0,05 mm. Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 1. Les mesures des intensités diffractées ont été effectuées sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4.

Etant donnée la morphologie peu définie du cristal, nous n'avons pas pu effectuer les corrections d'absorption malgré la valeur relativement élevée du coefficient d'absorption linéaire ($\mu \approx 11,3$ mm⁻¹).

L'enregistrement des mesures sur tout l'espace fournit 4216 données significatives. Nous avons noté une variation de l'intensité relative des réflexions équivalentes hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ inférieure à 10%; aussi les moyennes entre ces intensités ont-elles été effectuées. 2144 réflexions indépendantes correspondant au demi-espace sont corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Tenant compte des écarts types tels que $I \geq 3\sigma(I)$, 1877 réflexions sont conservées.