

Affinement de la Structure avec Tunnels de Paires E dans un Oxysulfate d'Arsenic: $(As_2O_2)(SO_4)$

PAR RENÉ MERCIER

Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

ET JACQUES DOUGLADE

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 20 mars 1981, accepté le 16 septembre 1981)

Abstract. $(As_2O_2)(SO_4)$, orthorhombic, space group $P2_12_12$, $a = 4.628$ (1), $b = 11.497$ (3), $c = 4.776$ (1) Å, $V = 254$ Å³, $Z = 2$. The structure has been refined to an R value of 0.031 with 518 independent reflections [$\theta \leq 35^\circ$, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.7107$ Å]. There are $(As_2O_2)_\infty$ chains [As–O(1) = 1.779 (5); As–O(1') = 1.753 (5) Å], As–O–S bridges [As–O(2) = 1.890 (4); S–O(2) = 1.514 (6) Å] and terminal SO_2 groups [S–O(3) = 1.441 (5) Å]. The lone pairs E of AsO_3E polyhedra join together to form tunnels running along the As_2O_2 chains and between the sheets of the structure.

Introduction. Nous avons affiné la structure du composé $As_2O_3 \cdot SO_3$, du fait de la médiocrité ($R = 0,13$) de la structure précédente (Mercier, 1975), celle-ci ayant, par ailleurs été réalisée à partir d'un nombre de réflexions faible (207) dont les intensités avaient été mesurées sur des clichés photographiques de Weissenberg. D'autre part, une étude spectroscopique approfondie (Mercier, Sourisseau & Lucazeau, 1977) apportait des conclusions opposées à celles de la structure; l'étude cristallographique concluait à une structure ionique avec des longueurs S–O voisines dans les 'ponts' As–O–S (1,47 Å) et dans les groupes SO_2 libres (1,45 Å), la liaison As–O du pont As–O–S étant beaucoup plus longue (1,93 Å) que les liaisons As–O des chaînes infinies –As–O–As–O– (~1,78 Å). L'étude spectroscopique mettait en évidence des groupements SO_4 covalents avec des groupes SO_2 libres (S–O = 1,44 Å, $k = 91$ nN Å⁻¹) et des groupes SO_2 liés dans les ponts As–O–S (S–O = 1,56 Å, $k = 52$ nN Å⁻¹); dans cette optique, les trois liaisons As–O étaient équivalentes ($k \sim 20$ nN Å⁻¹). Pour trancher entre les deux hypothèses, nous avons choisi de redéterminer cette structure cristalline sur diffractomètre automatique.

Le cristal choisi est très petit, de forme cubique avec une arête de 0,08 mm (volume: $0,5 \times 10^{-3}$ mm³). Les mesures d'intensité ont été faites au Centre de Diffrac-

tométrie Automatique de Lyon-I avec la raie $K\alpha$ ($\lambda = 0,7107$ Å) d'un tube à anticathode de molybdène avec une lame de graphite comme monochromateur. Les paramètres ont été affinés (*Abstract*) à partir de 25 réflexions indépendantes d'angles θ compris entre 20 et 30°. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes: balayage $\omega-2\theta$, angle θ inférieur à 35° avec $h, k, l \geq 0$. Sur 695 réflexions mesurées, 518 réflexions indépendantes ont été retenues pour la détermination de la structure [$I > 2,5\sigma(I)$]. Les coordonnées des atomes résultant de la structure précédente ont été affinées avec introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope de la forme $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$, le facteur d'accord $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ est abaissé à la valeur de 0,031† avec des poids unitaires pour toutes les réflexions. Ce résultat est donc obtenu en affinant 42 paramètres avec 518 réflexions au lieu de 207 précédemment.

Nous avons utilisé le programme *SHELX* (Sheldrick, 1976) avec les facteurs de diffusion des atomes neutres As, O, S donnés par Cromer & Mann (1968) et les termes de diffusion anormale de Cromer & Liberman (1970). Le coefficient d'absorption est de 13,8 mm⁻¹ auquel correspond un coefficient d'absorption sphérique μR de 0,55 en considérant que le cristal est une sphère de rayon de 0,04 mm. Dans ces conditions, dans le domaine $0^\circ < \theta < 35^\circ$, le coefficient d'absorption varie de 2,23 à 2,16 (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1967). Nous avons ainsi procédé à une correction d'absorption sphérique sur les intensités et aux corrections du facteur de Lorentz et de polarisation.

† 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 36400: 6 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.

Discussion. Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont donnés dans le Tableau 1. Les principaux paramètres interatomiques sont donnés dans le Tableau 2 en colonne (a) avec pour comparaison les résultats de l'ancienne structure en colonne (b) (Mercier, 1975). Les caractéristiques des chaînes (As—O)_∞ sont identiques dans les deux cas avec des liaisons As—O fortes (~1,78 Å) et comparables à celles des oxydes As₄O₆ (Almin & Westgren, 1942), As₂O₃(I) (Frueh, 1951) et As₂O₃(II) (Pertlik, 1975). La première petite divergence réside dans la liaison As—O du pont As—O—S. Cette liaison [1,890 (4) Å] est plus courte et donc plus covalente que prévue dans l'ancienne structure [1,93 (2) Å]; néanmoins, elle reste nettement supérieure aux longueurs des liaisons As—O dans les enchaînements As—O—As. Elle est même plus longue que dans les trois 'ponts' As—O—S existant autour de As dans As₂(SO₄)₃ (Douglade & Mercier, 1982) puisque dans ce corps les longueurs sont comprises entre 1,81 et 1,85 Å.

Tableau 1. Coordonnées réduites ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

$$B_{\text{eq}} = 8\pi^2 U_{\text{eq}} \text{ avec } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	x	y	z	B _{eq}
As	2625 (2)	1917 (1)	1789 (1)	0,91 (2)
S	0	0	-2035 (6)	1,09 (8)
O(1)	4072 (10)	2609 (4)	-1234 (10)	1,11 (14)
O(2)	2284 (13)	471 (3)	-69 (13)	1,66 (16)
O(3)	-1281 (14)	921 (4)	-3662 (12)	2,09 (23)

Tableau 2. Comparaison des distances interatomiques (Å) et des angles de liaison (°) dans (As₂O₂)(SO₄) (colonne a) avec les résultats précédents (Mercier, 1975) en colonne b

	a	b
As—O(1)	1,779 (5)	1,80 (2)
As—O(1 ⁱ)	1,753 (5)	1,74 (2)
As—O(2)	1,890 (4)	1,93 (2)
S—O(2)	1,514 (6)	1,47 (2)
S—O(3)	1,441 (5)	1,45 (2)
As—As ⁱ	3,174 (1)	3,18 (3)
As—S	3,109 (2)	3,14 (3)
O(1)—As—O(1 ⁱ)	95,2 (2)	94 (1)
O(1)—As—O(2)	92,5 (2)	92 (1)
O(1 ⁱ)—As—O(2)	97,1 (2)	94 (1)
O(2)—S—O(2 ⁱⁱ)	103,3 (3)	103 (1)
O(3)—S—O(3 ⁱⁱ)	114,7 (3)	112 (1)
O(2)—S—O(3)	111,0 (3)	111 (1)
O(2)—S—O(3 ⁱⁱ)	108,1 (3)	109 (1)
As—O(1)—As	127,9 (2)	129 (1)
As—O(2)—S	131,6 (3)	135 (1)

Les atomes indicés (i) et (ii) sont obtenus en faisant subir aux atomes de coordonnées x,y,z du Tableau 1 les opérations suivantes: (i) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$; (ii) $-x, -y, z$.

Dans les groupes SO₄ de symétrie C₂, les liaisons SO₂ libres ont quasiment la même longueur [1,441 (5) et 1,45 (2) Å] alors que la liaison S—O du pont As—O—S est plus longue [1,514 (6) Å] que dans l'ancienne structure [1,47 (2) Å]. La longueur de 1,441 Å est en plein accord avec les prévisions spectroscopiques alors que la valeur de 1,514 Å est nettement inférieure à la prévision de 1,56 Å. Le pont As—O—S apparaît ainsi plus 'covalent' que dans la structure précédente mais moins que prévue par les spectroscopistes (Mercier *et al.*, 1977) à partir d'extrapolations du champ de forces.

Ces valeurs de 1,441 et 1,514 Å des liaisons S—O peuvent être comparées aux valeurs moyennes de 1,42 et 1,54 Å existant dans As₂(SO₄)₃ (Douglade & Mercier, 1982). Les spectres Raman montrent clairement le renforcement des liaisons SO₂ 'libres' par l'augmentation de la fréquence de vibration ν₅(SO₂) de 1130 à 1160 cm⁻¹ en passant de 1,441 à 1,42 Å. Malheureusement, il n'existe pas de raie aussi caractéristique de la longueur S—O dans les ponts As—O—S.

Nous allons décrire la disposition des paires d'électrons E relatives aux atomes As car cette description n'a pas encore été faite pour ce composé. Le modèle de Galy, Meunier, Andersson & Åström (1975), dans lequel les structures peuvent s'expliquer par un empilement compact d'ions O²⁻ et de paires E avec des volumes effectifs d'occupation de 16 Å³ (sphères de rayon R = 1,41 Å dans un empilement h.c. ou c.f.c.), est parfaitement valable dans ce cristal puisque ce volume moyen est de 15,9 Å³. Le type de coordination est AsO₃E puisque la quatrième liaison As...O est très longue (2,69 Å) comparée aux trois liaisons principales. Nous avons 'localisé' la paire E de telle sorte que dans le tétraèdre O₃E, les trois distances O—E soient voisines de 2,60 Å comme les distances O—O. La distance As—E est ainsi de 1,15 Å. L'environnement de la paire E (Tableau 3) montre que les paires E forment des tunnels parallèles (E—E = 2,82 Å) aux chaînes (As—O) et joignent deux feuillets consécutifs (Fig. 1). On peut penser que ces interactions stabilisent cette structure en couches en plus d'interactions de van der Waals entre

Tableau 3. Environnement d'une paire d'électrons E (Å)

E—As	1,15 (3)	E—O(3 ⁱⁱ)	2,83 (5)
E—O(1)	2,59 (5)	E—O(3 ⁱⁱ)	2,85 (5)
E—O(1 ⁱ)	2,43 (5)	E—O(3 ⁱⁱⁱ)	2,45 (5)
E—O(1 ⁱⁱ)	2,55 (5)	E—E ^v	2,82 (10)
E—O(1 ⁱⁱⁱ)	2,85 (5)	E—E ^{vi}	2,82 (10)
E—O(2)	2,65 (5)		

Les atomes sans indices supérieurs correspondent aux coordonnées x,y,z du Tableau 1; les indices supérieurs sont relatifs aux coordonnées suivantes: (i) x, y, 1 + z; (ii) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$; (iii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$; (iv) 1 + x, y, 1 + z; (vi) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (v) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$.

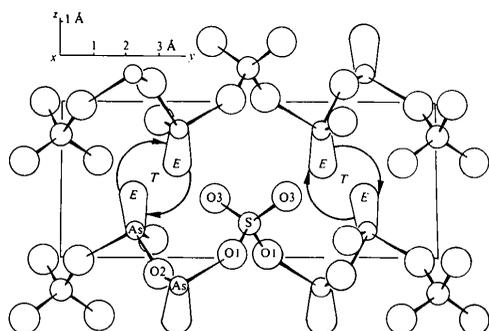


Fig. 1. Projection orthogonale de la structure sur le plan (100). Les tunnels *T* sont formés par des interactions entre paires *E* ($E-E \sim 2,82 \text{ \AA}$) parallèlement aux axes hélicoïdaux ($z = \frac{1}{2}$) et perpendiculaires au plan de la figure.

atomes d'oxygène ($O \cdots O \sim 2,9 \text{ \AA}$). La distance entre deux paires de deux tunnels voisins est par contre très grande.

Ces considérations ouvrent des perspectives aussi bien dans la possibilité de réaliser des intercalations moléculaires ou ioniques entre les feuillets que dans la probabilité d'être en présence d'un matériau à conduc-

tion électronique, par le biais des tunnels. Il paraît donc envisageable d'obtenir des matériaux intercalés ayant des propriétés de conduction mixte. Nous orientons actuellement nos recherches dans cette voie.

Références

- ALMIN, K. E. & WESTGREN, A. (1942). *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* **B15**, 22–29.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DOUGLADE, J. & MERCIER, R. (1982). *Acta Cryst.* **38**, 720–723.
- FRUEH, A. J. (1951). *Am. Mineral.* **36**, 833–837.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Tome II, pp. 302–303. Birmingham: Kynoch Press.
- MERCIER, R. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 508–517.
- MERCIER, R., SOURISSEAU, C. & LUCAZEAU, G. (1977). *J. Raman Spectrosc.* **6**(4), 195–203.
- PERTLIK, F. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 755–762.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination des structures. Univ. Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 898–900

Structure of Ammonium Tetrachlorozincate in the Ferroelectric Phase

BY H. MATSUNAGA, K. ITOH AND E. NAKAMURA

Faculty of Science, Hiroshima University, Hiroshima 730, Japan

(Received 29 July 1981; accepted 22 September 1981)

Abstract. $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$, 223 K, orthorhombic, $P2_1cn$, $a = 7.184$ (1), $b = 12.568$ (2), $c = 27.838$ (3) Å, $U = 2513.5$ (7) Å³, $Z = 12$, $D_c = 1.929 \text{ Mg m}^{-3}$; $R = 0.038$ for 2192 reflexions observed on an automatic four-circle diffractometer (Cu $K\alpha$ radiation). The structure is isostructural with room-temperature K_2ZnCl_4 . The distortion of ZnCl_4 tetrahedra in the ferroelectric phase is smaller than that in the room-temperature phase.

Introduction. Ferroelectric activity in $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$ below 266 K was reported by Belobrova, Moskalev, Bizukina, Milul & Aleksandrova (1980). Recently, we have found two other phase transitions at 319 and 406 K and confirmed that the phases below 406 K show satellite reflexions (Matsunaga & Nakamura, 1981). The phases observed are phase I (normal, $c = c_0$), phase II (paraelectric, $c = 4c_0$), phase III (anti-

ferroelectric, $c = 4c_0$) and phase IV (ferroelectric, $c = 3c_0$) in descending order of temperature. In order to clarify the mechanism of the successive phase transitions of this compound, details of the structure at each phase are desired. The structure at room temperature (phase III) has already been determined by Mikhail (1980). In this paper we report the structure of the ferroelectric phase (phase IV).

Single crystals were grown by slow evaporation of an aqueous solution of NH_4Cl and ZnCl_2 in the molar ratio 2:1. A specimen, spherical in shape (0.75 mm in diameter), was prepared and coated with epoxy-type resin because of its deliquescence. Bragg reflexions were observed by a computer-controlled Rigaku AFC-5 automatic four-circle diffractometer with graphite-monochromated Cu $K\alpha$ radiation. The temperature of the specimen was controlled at $223 \pm 0.5 \text{ K}$ by a stream of cold nitrogen gas. The orientation