

As suggested by the space group and the unit-cell parameter, the title compound is structurally very similar to some other types of tetrametaphosphates previously reported with various chemical formulas.

We summarize some examples: Al₄(P₄O₁₂)₃, $I\bar{4}3d$, $a = 13.730 \text{ \AA}$, $Z = 4$; Zn₄Na₄(P₄O₁₂)₃, $I\bar{4}3d$, $a = 14.57 \text{ \AA}$, $Z = 4$; CeNH₄P₄O₁₂, $I\bar{4}3d$, $a = 15.23 \text{ \AA}$, $Z = 12$. In these three types of compounds one observes that the P₄O₁₂ frameworks are strictly identical, but inside this framework the atomic distribution of the associated cations is very different. In the case of Al₄(P₄O₁₂)₃ the 16 Al atoms are located in an octahedral void with ternary symmetry [16(c) with $x \sim 0.104$]. For Zn₄Na₄(P₄O₁₂)₃, the associated cations are twice as numerous. The 16 Na atoms are located at 16(c) with $x \sim 0.110$ while the 16 Zn atoms occupy the same crystallographic position with $x \sim 0.235$. For CeNH₄P₄O₁₂ the 12 Ce atoms are located at position 2(b) while an equal number of ammonium groups statistically occupy position 16(c) ($x \sim 0.112$).

In the case of the title compound the twelve Sr atoms are at position 12(a) and the 16 Cs atoms at 16(c) ($x \sim 0.368$).

The H atoms have not been located. Up to now no isotopic tetrametaphosphate is known for this compound.

References

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1985a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* To be published.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1985b). *Acta Cryst.* To be submitted.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1983). *J. Solid State Chem.* **49**, 341–352.
 BAGIEU-BEUCHER, M. & GUITEL, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1439–1442.
 Enraf–Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 PAULING, L. & SHERMAN, J. (1937). *Z. Kristallogr.* **96**, 481–487.
 RZAIGUI, M., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1612–1613.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1558–1562

Structure de SrTeO₄ sur Monocristal. Organisation de Structures Comportant des Empilements de Chaînes (TeO₄)_n. Dimorphisme de Na₂TeO₄

PAR JACQUES LAPASSET ET JACQUES MORET

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS n° 233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 3 septembre 1984, accepté le 3 juillet 1985)

Abstract. Strontium tellurate(VI), $M_r = 279.22$, *Pbcn*, $a = 5.605$ (3), $b = 13.181$ (4), $c = 5.003$ (2) Å, $V = 370$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.07 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 22.01 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 488$, $T = 295 \text{ K}$, final $R = 0.037$ ($wR = 0.033$) for 488 reflections. Hydrothermal synthesis. The structure contains TeO₆ octahedra which share edges, thus forming infinite chains parallel to the *c* axis which are held together by Sr²⁺ ions. The structure is similar to the *Pbcn* modification of Na₂TeO₄ (β form). In the monoclinic modification (α form) a relative motion of chains leads to the presence of two different types of channels and to different locations for the cations. An irreversible phase transition (953 K) changes the α form to the β .

Introduction. Ce travail s'inscrit dans le cadre général des études structurales des tellurates *A*TeO₄ (*A* = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb). Il permet d'améliorer les résultats obtenus sur poudre par Hottentot & Loopstra (1979). Les structures de composés comportant des chaînes

(TeO₄)_n²ⁿ⁻ de même type sont ensuite comparées. Na₂TeO₄ qui existe sous deux formes cristallines est examiné en détail.

Partie expérimentale. Synthèse hydrothermale à la température la plus basse possible (640 K): Sr(NO₃)₂ + Na₂TeO₃ → SrTeO₄ + NaNO₂ + NaNO₃. Recherche d'une éventuelle forme monoclinique semblable à Na₂TeO₄ α (Daniel, Maurin, Moret & Philippot, 1977). Les courbes de calorimétrie différentielle à balayage des composés préparés à des pH différents ne permettent pas, pour le moment, d'envisager une autre variété que la forme orthorhombique de SrTeO₄. Monocristal de dimensions 0,11 × 0,05 × 0,085 mm; diffractomètre Nonius CAD-3; 20 réflexions ont servi à déterminer les paramètres de la maille; 1480 réflexions enregistrées en balayage θ – 2θ ($\theta < 35^\circ$); 488 réflexions conservées après moyenne des réflexions équivalentes et élimination lorsque $I < 3\sigma(I)$; une réflexion de référence collectée toutes les 60 mesures, pas de variation

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents*

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	x	y	z	$U_{eq}(\text{Å}^2 \times 10^2)$
Sr	0	6655 (1)	$\frac{3}{4}$	1,03 (4)
Te	$\frac{1}{2}$	4301 (1)	$\frac{3}{4}$	0,60 (3)
O(1)	3145 (9)	5420 (4)	5710 (12)	0,79 (24)
O(2)	2847 (11)	3333 (4)	6322 (15)	1,25 (31)

Tableau 2. *Longueurs* (Å) *et angles* (°) *de liaisons*

Te-O(1)	2,015 (5)	Te-O(1 ⁱⁱ)	1,948 (6)	Te-O(2)	1,852 (6)
Sr-O(1)	2,561 (5)	Sr-O(2 ⁱⁱⁱ)	2,490 (7)	Sr-O(2 ^{iv})	2,587 (6)
O(1)-Te-O(1 ⁱⁱ)	76,8 (3)	O(2)-Te-O(1 ⁱⁱ)	102,4 (3)		
O(2)-Te-O(2 ^{iv})	92,9 (4)	O(1)-Te-O(1 ⁱⁱⁱ)	87,3 (2)		
O(1)-Te-O(1 ⁱ)	85,9 (3)	O(2)-Te-O(1 ⁱⁱ)	92,6 (3)		
O(2)-Te-O(1 ⁱ)	91,5 (3)				

Code de symétrie: (i) $1 - x, y, \frac{3}{2} - z$; (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$.

significative de l'intensité; intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; correction d'absorption de la chaîne *SHELX76* (Sheldrick, 1976); détermination de la position des atomes lourds par analyse de la fonction de Patterson; oxygènes placés sur la synthèse de Fourier suivante; agitations thermique anisotrope de tous les atomes; affinement par moindres carrés (*SHELX76*); $\sum w||F_o| - |F_c||$ minimisé, avec $w = 1/[\sigma^2(F) + 2,37 \times 10^{-4} F^2]$; réflexion 020, fortement entachée d'erreurs, exclue des derniers cycles d'affinement; utilisation d'une correction empirique d'extinction secondaire de la forme: $F_{corr} = F(1 - 3,36 \times 10^{-7} F^2/\sin\theta)$; pics résiduels sur série 'différence' finale compris entre 2,6 et $-2,03 \text{ e Å}^{-3}$; $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,02$; facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); $R = 0,037$; $wR = 0,033$.*

Discussion. *Structure de SrTeO₄.* Les positions atomiques (Tableau 1), sauf celles des oxygènes, sont voisines de celles calculées par Hottentot & Loopstra (1979) à partir d'une étude sur poudres. La structure de SrTeO₄ est analogue à celle de la phase orthorhombique de Na₂TeO₄ β (Kratochvil & Jenšovský, 1977) (Fig. 2), dans laquelle l'ion sodium Na(2)⁺ a été remplacé par l'ion strontium Sr²⁺, tandis qu'une lacune correspond au sodium Na(1). La structure est constituée de chaînes linéaires d'octaèdres (TeO₄)_n reliés par des arêtes communes (Fig. 1), la cohésion entre chaînes étant assuré par la présence des cations Sr²⁺. Les octaèdres des chaînes de SrTeO₄ apparaissent relativement

déformés (Tableau 2): la longueur de la liaison Te-O est plus faible [1,852 (6) Å] lorsque l'oxygène est terminal que lorsque ce dernier est commun à deux octaèdres successifs (valeur moyenne: 1,982 Å); de plus, les angles O-Te-O définis par les oxygènes des arêtes communes sont plus faibles que ceux correspondant aux oxygènes terminaux [76,8 (3) et 92,9 (4)° respectivement]; l'origine de ces écarts a déjà été discutée pour Na₂TeO₄ α (Daniel *et al.*, 1977). Chaque cation Sr²⁺, placé sur un axe d'ordre 2, est en contact avec six oxygènes appartenant à trois chaînes différentes. Comme les oxygènes se correspondent deux à deux autour du même axe, il existe seulement trois types de contact différents correspondant à des distances voisines (Tableau 2).

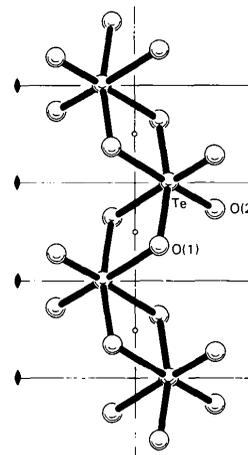


Fig. 1. Géométrie des chaînes de SrTeO₄.

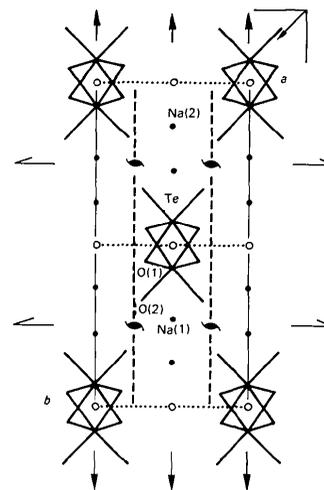


Fig. 2. Projection de la forme β de Na₂TeO₄ suivant c. La numérotation des atomes est celle de Kratochvil & Jenšovský (1977). L'organisation de SrTeO₄ est semblable: Sr remplace Na(2), et une lacune correspond à Na(1).

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42320: 7 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.

Géométrie des chaînes (TeO₄)_n. Ces chaînes, relativement rigides, possèdent une symétrie spatiale propre dont les éléments peuvent être confondus avec ceux du groupe de symétrie du composé dont elles font partie, comme dans SrTeO₄, ou bien ne pas appartenir à ce groupe, comme dans la forme α de Na₂TeO₄: on peut remarquer (Fig. 1), la présence de centres de symétrie situés au milieu des segments définis par deux Te consécutifs. Si on définit l'axe de chaîne comme étant la droite passant par les centres de symétrie, on trouve, perpendiculairement à cet axe, et passant par les atomes de Te, des axes de symétrie d'ordre 2. La présence de ces axes, ainsi que celle des centres de symétrie, entraîne l'existence d'un plan de symétrie avec glissement de $p/2$ (p = période le long de la chaîne), perpendiculaire au plan contenant les Te et passant par l'axe de chaîne.

Chaînes (TeO₄)_n dans différentes structures. L'existence de ce type de chaînes paraît être liée à la dimension des cations qui assurent la cohésion générale de la structure. En effet, lorsque les cations sont plus petits que le sodium, les motifs TeO₄ s'organisent, soit sous forme de chaînes hélicoïdales comme dans Li₂TeO₄ (Daniel *et al.*, 1977), soit sous forme de couches de type ReO₃ déformé comme dans CuTeO₄ (Falck, Lindqvist, Mark, Philippot & Moret, 1978).

Dans les structures analogues à celle de SrTeO₄ qui comportent des chaînes (TeO₄)_n formées d'octaèdres liés par une arête commune, il existe toujours un paramètre de la maille qui est dirigé suivant l'axe d'allongement des chaînes, et dont l'amplitude est égale à la période spatiale le long de celles-ci. Ces chaînes linéaires sont semblables à celles rencontrées dans ZrCl₄ (Krebs, 1970). Si on suppose les octaèdres ZrCl₆ réguliers, un calcul élémentaire montre que la période le long des chaînes doit être égale à $l\sqrt{6}$, en appelant l la distance Zr—Cl. On obtient ainsi une valeur de 6,1 Å légèrement inférieure à celle de c . En transposant ce calcul à des octaèdres réguliers TeO₆, et en prenant 2 Å (valeur moyenne) pour la distance Te—O, on trouve 4,9 Å pour la période spatiale le long de la chaîne, valeur proche du paramètre c de SrTeO₄. La périodicité le long des chaînes augmente légèrement avec la taille des cations: Ca²⁺ ($p = 4,977$ Å) (Hottentot & Loopstra, 1979); Sr²⁺ ($p = 5,003$ Å) (ce travail); Ba²⁺ ($p = 5,03$ Å) (Sleight, Foris & Licis, 1972). La présence de liaisons hydrogènes ne modifie pratiquement pas ce paramètre: $p = 5,121$ Å pour KTeO₃(OH) (Lindqvist, 1972).

Dans toutes ces structures, les octaèdres sont déformés de la même façon que dans SrTeO₄: il existe principalement un pincement des angles $\angle O-Te-O$ lorsque les deux oxygènes appartiennent tout deux à une arête commune à deux octaèdres; ce pincement a pour effet d'allonger la période le long des chaînes.

Dimorphisme de Na₂TeO₄. Dans certains composés comportant des chaînes (TeO₄)_n parallèles, analogues à

celles existant dans SrTeO₄, un dimorphisme structural a pu être mis en évidence: Na₂TeO₄ préparé par synthèse hydrothermale (603 K) cristallise dans le système monoclinique (forme α) (Daniel *et al.*, 1977). Lorsque ce composé est préparé par déshydratation de Na₂H₄TeO₆ ou par flux de NaNO₃ à 573 K, on obtient des cristaux orthorhombiques (forme β) (Kratochvíl & Jenšovský, 1977).

Les projections de ces structures suivant une direction parallèle aux chaînes (soit **b** et **c** respectivement pour les formes α et β) (Figs. 2 et 3) sont apparemment identiques: les projections des chaînes s'organisent suivant un réseau de losanges (groupe plan rectangulaire *cm*); les cations qui assurent la cohésion de la structure se placent dans les intervalles laissés libres entre les chaînes; ils se projettent sur le grand axe des losanges (miroir du groupe plan). Dans ces conditions, on vérifie que les paramètres a et b de la forme β , qui correspondent aux paramètres du groupe plan cité précédemment, sont dirigés suivant les directions [201] et $[\bar{2}03]$ de la forme α (Fig. 3); en effet, ces deux directions sont pratiquement orthogonales [90,6 (1)°], avec des périodes de 5,64 (2) et 12,70 (2) Å respectivement, qui correspondent sensiblement aux modules de

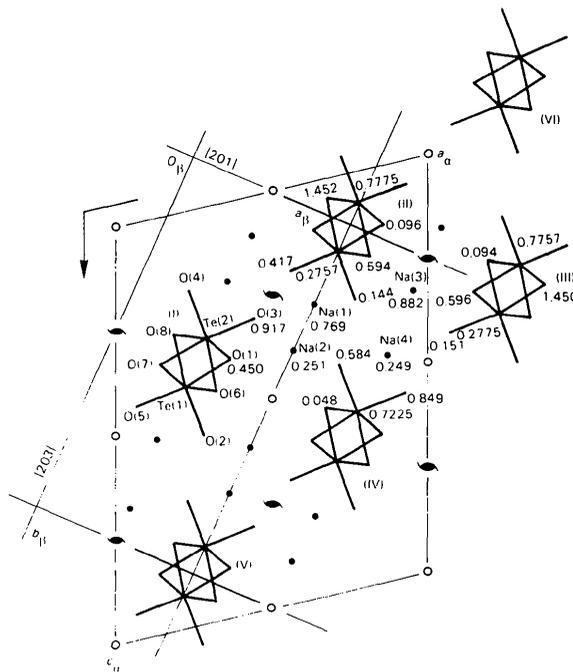


Fig. 3. Projection de la forme α de Na₂TeO₄ suivant **b**. La numérotation des atomes est celle utilisée par Daniel *et al.* (1977); elle est homogène avec celle de la Fig. 2. On a indiqué les cotes, exprimées en fraction du paramètre b_a , de quelques atomes. La maille de la forme β est indiquée en superposition. La transformation affine correspondante (de β vers α) a pour

$$\text{matrice} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{4} & 0 \end{bmatrix} \text{ et pour vecteur translation } \begin{bmatrix} \frac{1}{4} \\ 0 \\ -\frac{1}{8} \end{bmatrix}.$$

a_β et b_β [5,798 (6) et 12,24 (1) Å]. Une transformation qui pourrait permettre de passer de la forme β à la forme α tout en laissant invariant le centre de symétrie à $a/2$ de la forme β est indiquée sur la Fig. 3. En fait, on constate que dans cette transformation, si on obtient bien une correspondance spatiale des chaînes (I) et (II) (Fig. 3), avec néanmoins des différences de position le long de b_α de l'ordre de 0,15 Å, il n'en est pas de même pour la chaîne (III) qui ne se déduit pas de (II) par une simple translation. Ceci implique une périodicité double le long de la direction [201], soit $2a_\beta$: le volume de la maille de la forme α (738,9 Å³, Daniel *et al.*, 1977) est bien le double de celui de la forme β (370,0 Å³, Kratochvíl & Jenšovský, 1977).

Dans la forme β il existe un seul type de canal inter-chaînes; celui-ci comporte des centres de symétrie sur son axe faisant correspondre deux à deux les chaînes situées sur les sommets opposés des losanges; deux chaînes consécutives le long d'un côté se correspondent par des axes 2_1 parallèles aux chaînes (Fig. 3). Les ions sodium placés dans ces canaux se projettent sur le grand axe des losanges en deux positions de cotes différentes $c_\beta/4$ et $3c_\beta/4$ correspondant aux espaces intercalaires les plus importants entre chaînes; ils sont placés de plus sur les axes d'ordre 2 perpendiculaires aux chaînes. L'environnement de chaque sodium possède donc une symétrie d'ordre 2.

Dans la forme α , il existe au contraire deux types de canaux. Le premier qui correspond aux chaînes (I), (II), (IV) et (V) (Fig. 3) est semblable à celui de la phase β , bien que certains éléments de symétrie aient disparu; néanmoins, l'axe central de ces types de canaux comporte toujours des centres de symétrie et les atomes Na(1) et Na(2) sont sur les axes propres d'ordre 2 des chaînes, perpendiculaires à celles-ci. Ces cations ont un environnement identique à celui rencontré dans la forme β .

Le second type correspondant aux chaînes (II), (III), (IV) et (VI) (Fig. 3) est différent: l'axe central du canal de section losange est un axe 2_1 ; deux chaînes consécutives le long d'un côté se correspondent soit par un pseudo-axe d'ordre 2 (chaînes II et IV), soit par un centre de symétrie (chaînes III et IV). Dans ce type d'organisation, il existe un pseudo-plan de symétrie passant par l'axe 2_1 central et les axes des chaînes (IV) et (VI), faisant correspondre entre elles les chaînes (II) et (III) (Fig. 3). Ceci entraîne la présence d'une lacune relativement importante entre les chaînes (II) et (III), qui correspond à deux 'carrés' Te—O—Te—O en position antiparallèle par rapport au pseudo-plan de symétrie, dans laquelle vient se loger Na(3); cet atome pénètre ainsi plus profondément entre les oxygènes et se trouve plus près de l'axe du canal central que Na(2) (Fig. 3).

En ce qui concerne Na(4), on retrouve approximativement près de la chaîne (IV) le même type de lacune que pour Na(1) avec un pseudo-axe de symétrie d'ordre 2 à la cote 0,25 b_α (axe propre de la chaîne IV)

sur lequel est placé Na(4); la seule différence vient de O(5) de la chaîne (III) qui ne correspond plus maintenant à O(4) de la chaîne (II) (Fig. 3) par ce pseudo-axe.

Les atomes Na(1) et Na(4) qui occupent des sites sensiblement de même type (près des chaînes II et IV par exemple) apparaissent relativement 'coincés' entre les oxygènes [distances Na—O les plus courtes: 2,22 (2) pour Na(1) et 2,24 (2) Å pour Na(4)]. Ces atomes possèdent des agitations thermiques faibles [$B = 0,6$ (1) et 0,5 (1) Å² respectivement], proches de celles des atomes de tellure, 0,49 (4) et 0,46 (4) Å² (Daniel *et al.*, 1977). Par contre, les sites dans lesquels s'insèrent Na(2) et Na(3), plus importants [distances Na—O les plus courtes: 2,29 (1) et 2,32 (2) Å pour Na(2) et Na(3)], laissent prendre à ces ions des agitations thermiques plus fortes [1,0 (1) et 1,1 (1) Å² (Daniel *et al.*, 1977)], ce qui permet d'expliquer la position de l'atome de Sr sur un site de ce type, dans SrTeO₄.

Si on veut comparer globalement la structure de la forme α à celle de la forme β , on peut dire que, parallèlement à c_α , les chaînes de (TeO₄)_n s'organisent en feuillets avec, alternativement, deux types de contacts entre feuillets successifs. Pour passer de la forme α à la forme β , il faudrait, par exemple, laisser immobiles les feuillets auxquels appartiennent les chaînes (I) et (V) ainsi que les chaînes (II) et (IV), tandis que l'on devrait faire pivoter les chaînes (III) et (VI) du feuillet suivant de 180° autour de leur axe, puis les translater de $b_\alpha/2$. Ce mouvement important paraît être difficilement compatible avec la conservation de l'édifice cristallin. Néanmoins, à la température de 953 K, proche de la limite de stabilité, nous avons pu mettre en évidence sur diagramme de poudre, une transformation irréversible de la forme α vers la forme β . Nous avons vérifié inversement, qu'un refroidissement de β à la température de l'hélium liquide, ne permet pas d'obtenir un retour vers α .

Il apparaît donc que les composés comportant des chaînes (TeO₄)_n formées d'octaèdres liés par des arêtes, cristallisent presque tous dans le groupe *Pbcn* où les éléments de symétrie des chaînes appartiennent également au groupe de symétrie du cristal. Il existe une exception dans le cas de Na₂TeO₄, où l'on trouve un empilement différent des chaînes. Ces deux types d'organisation, l'un 'normal' (groupe *Pbcn*, forme β), l'autre 'anormal' (groupe *P2₁/c*, forme α), correspondent certainement à des énergies de cohésion très voisines. La forme α paraît liée au nombre et à la dimension des cations: nous n'avons pu, en particulier, mettre en évidence dans SrTeO₄ un dimorphisme analogue à celui de Na₂TeO₄.

Une autre exception pourrait correspondre à K₂TeO₄ étudié sur poudre par spectroscopie IR (Tarte & Leyder, 1971). Remarquons cependant dans ce cas, une forte analogie entre les paramètres cristallins de K₂TeO₄ et K₂TeO₃: $a = 10,87$ et $10,86$; $b = 6,29$ et

6,25; $c = 7,22$ et $7,92$ Å respectivement (Thummel & Hoppe, 1974; Duquenois, 1971), qui nous incite à ne pas considérer le problème structural de K₂TeO₄ résolu, tant qu'une étude sur monocristal n'aura pas été effectuée.

Références

- DANIEL, F., MAURIN, M., MORET, J. & PHILIPPOT, E. (1977). *J. Solid State Chem.* **22**, 385–391.
 DUQUENOIS, G. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 683–721.
 FALCK, L., LINDQVIST, O., MARK, W., PHILIPPOT, E. & MORET, J. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1450–1453.
 HOTTENTOT, D. & LOOPSTRA, B. O. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 728–729.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 KRATOCHVIL, B. & JENŠOVSKÝ, L. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2596–2598.
 KREBS, B. (1970). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 263–272.
 LINDQVIST, O. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 4107–4120.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 SLEIGHT, A. W., FORIS, C. M. & LICIS, M. S. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1157–1158.
 TARTE, P. & LEYDER, F. (1971). *CR Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 852–854.
 THUMMEL, H. J. & HOPPE, R. (1974). *Z. Naturforsch.* **29**, 28–31.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1562–1564

Ordered AsO₄ and SO₄ Tetrahedra in Diammonium Trihydrogenarsenate Sulfate

BY M. BOUBIA, M. T. AVERBUCH-POUCHOT AND A. DURIF

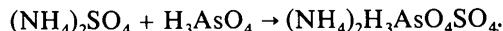
Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 13 June 1985; accepted 29 July 1985)

Abstract. (NH₄)₂H₃AsO₄SO₄, $M_r = 274.08$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.95$ (1), $b = 7.660$ (5), $c = 9.658$ (6) Å, $\beta = 92.40$ (1)°, $V = 883.1$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.0621$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 4.306$ mm⁻¹, $F(000) = 552$, $T = 293$ K, final $R = 0.043$ for 1324 independent reflections. (NH₄)₂-H₃AsO₄SO₄ has a structure closely related to those of the mixed salts $M_2H_3PO_4SO_4$ ($M = K, NH_4$) but in the title compound order is observed between the two kinds of XO₄ groups. [H₃AsO₄SO₄]²⁻ groups linked by two ammonium ions run along the [101] direction building up chains interconnected by hydrogen bonds. Mean bond lengths and angles in the tetrahedral oxo ions are: $\langle As-O \rangle = 1.686$ (6) Å; $\langle O-As-O \rangle = 109.4$ (2)°; $\langle S-O \rangle = 1.473$ (5) Å; $\langle O-S-O \rangle = 109.5$ (3)°.

Introduction. The present work is part of a systematic investigation on the possibility of order between two different isolated XO₄ oxo ions in various salts. A great number of compounds possess two types of tetrahedral oxo ion in their framework, but in most of them they are randomly distributed (*Dana's System of Mineralogy*, 1963; Giusepetti, Coda, Mazzi & Tadini, 1962; Sakae, Nagata & Sudo, 1978). Up to now, the only example of ordering between isolated XO₄ tetrahedra has been provided by Ag₆SO₄SiO₄ (Keller & Müller-Bushbaum, 1974). We start this investigation by describing the chemical preparation and the crystal structure of (NH₄)₂H₃AsO₄SO₄, a new example of such an order.

Experimental. Crystals of ammonium hydrogenarsenate sulfate are produced from a stoichiometric solution of ammonium sulfate and arsenic acid:



Pure arsenic acid is produced by oxidation of As₂O₃ by hydrogen peroxide. The resulting solution is kept at room temperature. A few days later, thick diamond-like platelets of (NH₄)₂H₃AsO₄SO₄ crystallize.

Spherical crystal ($\varnothing \approx 0.21$ mm). Philips PW 1100 diffractometer. Systematic absences: $h0l$, $l = 2n$; $0k0$, $k = 2n$. $Mo K\alpha$ radiation, graphite monochromator, ω scan, scan width 1.60° , scan speed $0.02^\circ s^{-1}$, total background measurement time 12 s. 14 reflections used for refining lattice parameters ($14.5 < \theta < 18^\circ$). Lorentz and polarization but no absorption corrections ($\mu \varnothing \approx 0.92$). $2\theta_{max} = 60^\circ$. h, k, l range: $\pm 16, 10, 13$. Reference reflections (800, $\bar{8}00$) show no appreciable intensity variation. 1759 independent reflections measured; 435 reflections rejected: 4 incorrectly measured (failure of the 'automatic attenuation system'), 431 with $I < 3\sigma(I)$. Classical methods for structure determination: Patterson and successive Fourier syntheses. Attempts to localize hydrogen atoms by difference-Fourier syntheses unsuccessful. Refinement on F . Final fitness parameters: $R = 0.043$, $wR = 0.048$, $S = 0.671$ ($R = 0.076$ for the complete set of collected reflections). Unit weights. Max. $\Delta/\sigma = 0.0$. Max. peak height in final difference-Fourier synthesis $0.717 e \text{ \AA}^{-3}$. No extinction correction. Scat-