

Discussion. La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à l'axe c . Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes.* Dans le Tableau 2 ont été relevées toutes les distances interatomiques.

Cette structure contient de l'euporium ayant simultanément deux états d'oxydation que l'on peut différencier par un environnement caractéristique. En effet, l'atome d'euporium Eu(1) est entouré de six atomes de soufre, formant un octaèdre déformé. Les distances Eu(1)–S sont comprises entre 2,75 et 2,79 Å. L'euporium Eu(2) a une coordinence égale à sept. Son environnement est un prisme à base triangulaire constitué par trois atomes de soufre ($z = \frac{3}{4}$) et leurs trois homologues ($z = -\frac{1}{4}$). Dans le plan équatorial des prismes contenant l'euporium ($z = \frac{1}{2}$) se trouve un atome de soufre qui forme avec lui une liaison approximativement normale à une face latérale du prisme – les distances Eu(2)–S sont comprises entre 2,98 et 3,15 Å. L'environnement prismatique triangulaire monocapé de Eu(2) est habituel pour les dérivés de l'euporium et les distances mesurées sont caractéristiques de l'euporium divalent. La distance Eu–S moyenne autour de l'atome Eu(1) est de 2,78 Å. Cette valeur est normale pour un Eu^{3+} car elle est voisine de la longueur admise pour les rayons des ions Eu^{3+} et S^{2-} soit 2,85 Å; par contre cet environnement octaédrique est moins usuel et caractérise plutôt les derniers éléments de la famille des lanthanides soit Yb^{3+} et Lu^{3+} .

* 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 42656: 8 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. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes*

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij}$$

| | x | y | z | $B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$ |
|-------|------------|------------|---------------|-----------------------------|
| Eu(1) | 0,0171 (1) | 0,7393 (1) | $\frac{1}{2}$ | 0,98 (2) |
| Eu(2) | 0,7807 (1) | 0,0019 (1) | $\frac{1}{2}$ | 1,08 (2) |
| Cu | 0,2327 (3) | 0,2228 (2) | $\frac{1}{2}$ | 1,14 (2) |
| S(1) | 0,0492 (5) | 0,1168 (4) | $\frac{1}{2}$ | 0,88 (2) |
| S(2) | 0,4046 (5) | 0,1046 (4) | $\frac{1}{2}$ | 0,91 (2) |
| S(3) | 0,2628 (5) | 0,8281 (4) | $\frac{1}{2}$ | 0,82 (2) |

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et écarts-type*

| | | | |
|------------|---------------|------------|---------------|
| Eu(1)–S(2) | 2,751 (4) × 2 | Eu(2)–S(3) | 2,982 (4) × 2 |
| Eu(1)–S(3) | 2,771 (5) | Eu(2)–S(1) | 3,056 (4) × 2 |
| Eu(1)–S(3) | 2,787 (5) | Eu(2)–S(2) | 3,076 (4) × 2 |
| Eu(1)–S(1) | 2,793 (4) × 2 | Eu(2)–S(1) | 3,147 (5) |
| Cu–S(1) | 2,337 (6) | | |
| Cu–S(2) | 2,341 (6) | | |
| Cu–S(3) | 2,397 (4) × 2 | | |

L'atome de cuivre présente un environnement tétraédrique; les distances Cu–S sont comprises entre 2,34 et 2,40 Å. Les tétraèdres sont liés entre eux d'une maille à l'autre, formant des chaînes parallèles à c . Les octaèdres de Eu^{3+} et les tétraèdres du cuivre se regroupent pour former des couches perpendiculaires à l'axe b de formule générale $\text{CuEu}^{3+}\text{S}_3$ et séparées entre elles par les atomes d'euporium divalent.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 391–393

Structure de Décahydrogénéotétraarsenate de Cuivre et Isotypie dans la Série $M^{\text{II}}\text{H}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu et Zn}$)

PAR D. TRAN QUI ET M. CHIADMI

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

(Reçu le 28 janvier 1985, accepté le 19 novembre 1985)

Abstract. $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$, $M_r = 6293$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.392$ (3), $b = 7.632$ (4), $c = 8.298$ (5) Å, $\alpha = 105.87$ (4), $\beta = 97.63$ (3), $\gamma = 93.6$ (1)°, $V = 323.8$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 3.23$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Ag K}\alpha) = 0.5608$ Å, $\mu = 6.62$ mm⁻¹, $F(000) = 299$, room temperature, $R = 3.9\%$ for 2158 reflections. The hydrogen

atoms were located by difference Fourier synthesis and successfully refined using high-order data with $0.4 < \sin\theta/\lambda < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. The structure of $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ is formed by chains of CuO_6 octahedra and AsO_4 tetrahedra running along the *a* direction. These chains are linked by hydrogen bonds. The Cu atom is at the centre of symmetry. The Cu—O distances are 1.943 (3), 1.998 (3) and 2.538 (5) Å suggesting a high Jahn–Teller effect. It is also shown that, owing to a difference in hydrogen bonding, all the members of the $M^{\text{II}}\text{H}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ compounds are not isomorphic as suggested by a previous study.

Introduction. L'existence des orthoarsénates acides répondant à la formule générale $M^{\text{II}}\text{H}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ (avec $M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Zn}$) a été signalée récemment (Boudjada, Durif & Guitel, 1980). Tous les membres de cette série sont tricliniques, $P\bar{1}$, avec des paramètres de maille très voisins. La structure cristalline de $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ a été déterminée par les mêmes auteurs et en se basant sur des données cristallographiques, ils ont suggéré que tous les composés de cette série sont isomorphes. En fait, l'étude structurale du composé correspondant à $M^{\text{II}} = \text{Cu}$ faisant l'objet de cette étude, montre qu'il existe, due à l'effet des liaisons hydrogène, une différence notable entre les structures cristallines des sels de Cu et celle de $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$.

Partie expérimentale. Les cristaux de $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ s'obtiennent en laissant déposer pendant 20 jours environ un mélange de l'hydrogénocarbonate de cuivre et de l'acide arsénique en solution concentrée à la température ambiante. Cristaux de $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ très hygroscopiques, sous forme de plaquettes d'épaisseur d'environ 0,1 mm; conservées dans la solution mère, cristaux bleuâtres et translucides, exposés à l'air, opaques. Pour prolonger la durée de vie du cristal, toutes les études effectuées sur cristaux scellés dans tube capillaire. L'examen des clichés de précession confirmé symétrie triclinique et valeurs de paramètres de maille indiquées plus haut; cristal de dimensions d'environ $0,1 \times 0,1 \times 0,08$ mm, diffractomètre quatre cercles Philips équipé d'un monochromateur en lame de graphite, exploration de la demi-sphère de réflexion pour $0 < \theta < 32^\circ$ ($8 \leq h \leq 7, 11 \leq k \leq 10, 0 \leq l \leq 12$), $\text{Ag K}\alpha$, mesure de 2911 réflexions; paramètres cristallins affinés à partir des angles θ ($12 < \theta < 28^\circ$) de 23 réflexions déterminées par diffractomètre, balayage ω , vitesse $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$, $\Delta\omega = (1,0 + 0,25 \text{ tg } \theta)^\circ$. Correction du facteur de Lorentz–polarisation, réflexions de type $hk0$ et $h\bar{k}0$ moyennées; 2158 réflexions indépendantes avec $|F| > 2\sigma(F)$ conservées pour détermination de structure. Détermination directe de la structure à l'aide de fonction de Patterson et méthode de Fourier pour localiser tous les atomes lourds (Cu, As et O). Leurs coordonnées atomiques affinées: $R = 3,9$ et $wR = 3,7\%$; $w = F_o/3F_{\text{max}}$ si $F_o < F_{\text{max}}$, $w = F_{\text{max}}/3F_o$ si $F_o >$

F_{max} . Facteurs de diffusion de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Pas de corrections d'absorption ni d'extinction. Calculs effectués à l'aide du système de programmes *SDP* (Enraf–Nonius, 1979). Affinement sur F . $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,3$. $|\Delta\rho| < 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$. $S = 1,52$. A ce stade, une synthèse de Fourier différence a permis de localiser les cinq atomes d'hydrogène. L'affinement des coordonnées d'hydrogène utilisant toutes les réflexions mesurées a conduit à des positions correspondant à des distances O—H relativement courtes, finalement par tâtonnement pour préciser les positions des hydrogènes, nous avons effectué une série d'affinements avec les réflexions comprises dans l'intervalle angulaire $0,4 < \sin\theta/\lambda < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Le Tableau 1 donne les positions atomiques et les facteurs thermiques équivalents de tous les atomes, le Tableau 2 les distances et les angles interatomiques.*

Discussion. La structure de $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ est principalement constituée par des enchaînements alternés, selon l'axe *c*, de tétraèdres AsO_4 et d'octaèdres CuO_6 (Fig. 1). L'examen des distances Cu—O et As—O (Tableau 2) montre que les groupes CuO_6 et AsO_4 sont sensiblement déformés. La déformation du tétraèdre AsO_4 est due à la présence des liaisons O—H...O portées sur les différents groupes d'arsénate.

On observe ainsi deux types d'anions d'arsénate bien distincts: les arsénates diacides, $\text{AsO}_2(\text{OH})_2$, et les arsénates triacides, $\text{AsO}(\text{OH})_3$. Chaque type d'arsénate joue un rôle bien distinct pour assurer la cohésion de la charpente cristalline. Les anions diacides sont reliés aux octaèdres CuO_6 par la mise en commun de deux de leurs oxygènes non acides assurant ainsi la cohésion interne de la chaîne $[\text{AsO}_2(\text{OH})_2\text{—CuO}_6\text{—AsO}_2(\text{OH})_2]$ par deux liaisons O(6)—H...O(1) et O(8)—H...O(3) (Tableau 3). Les groupes d'arsénates $\text{AsO}(\text{OH})_3$ partagent leur unique oxygène non acide avec les octaèdres CuO_6 et contribuent par l'intermédiaire des trois liaisons hydrogène O(1)—H...O(7), O(2)—H...O(3) et O(4)—H...O(5) à la cohésion entre les différentes chaînes $[\text{AsO}_2(\text{OH})_2\text{—CuO}_6\text{—AsO}_2(\text{OH})_2\text{—}]$ dans les directions *b* et *c*.

L'examen des distances des liaisons hydrogène reliant les différents groupes d'arsénates diacides et triacides dans $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ et $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ (Tableau 3) montre qu'en ce qui concerne les groupes diacides les schémas de liaison O—H...O sont similaires dans les deux composés, par contre, on observe une différence notable concernant la liaison hydrogène reliant dans la direction *c*, pour les deux groupes $\text{AsO}(\text{OH})_3$: il s'agit de la liaison O(2)—

* 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 42655: 13 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. *Coordonnées atomiques et facteurs thermiques équivalents*

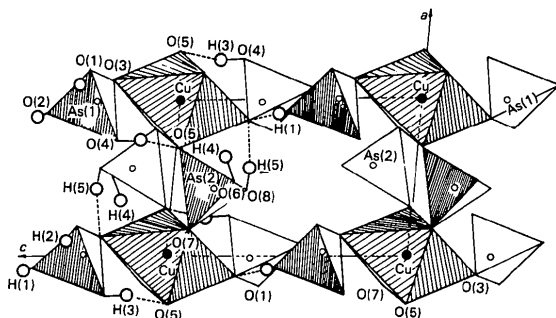
Les écarts types sont donnés entre parenthèses.
 $B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

| | x | y | z | $B_{eq}(\text{Å}^2)$ |
|-------|--------------|-------------|-------------|----------------------|
| As(1) | 0,04005 (10) | 0,29141 (7) | 0,71334 (7) | 1,382 (6) |
| As(2) | 0,42009 (9) | 0,81620 (6) | 0,79219 (6) | 0,895 (5) |
| Cu | 0 | 0 | 0 | 1,082 (9) |
| O(1) | 0,8742 (8) | 0,4774 (6) | 0,7376 (6) | 2,29 (6) |
| O(2) | 0,1083 (10) | 0,2459 (6) | 0,5116 (6) | 2,64 (7) |
| O(3) | 0,8860 (8) | 0,1132 (6) | 0,7419 (6) | 2,60 (6) |
| O(4) | 0,3125 (8) | 0,3711 (6) | 0,8505 (6) | 2,35 (6) |
| O(5) | 0,6687 (6) | 0,8467 (5) | 0,9436 (5) | 1,26 (4) |
| O(6) | 0,4231 (8) | 0,6126 (6) | 0,6415 (5) | 1,76 (5) |
| O(7) | 0,1439 (6) | 0,7967 (5) | 0,8593 (5) | 1,21 (4) |
| O(8) | 0,4192 (7) | 0,9785 (5) | 0,6857 (5) | 1,74 (5) |
| H(1) | 0,106 (22) | 0,124 (16) | 0,450 (15) | 2,0 (3) |
| H(2) | 0,983 (19) | 0,570 (14) | 0,725 (13) | 1,7 (3) |
| H(3) | 0,296 (19) | 0,310 (14) | 0,932 (13) | 1,6 (5) |
| H(4) | 0,569 (24) | 0,563 (17) | 0,674 (16) | 2,5 (2) |
| H(5) | 0,570 (15) | 0,038 (11) | 0,694 (10) | 0,7 (3) |

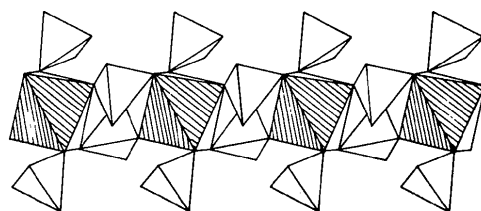
Tableau 2. *Distances (Å) et angles (°) interatomiques et liaisons hydrogène (Å, °)*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

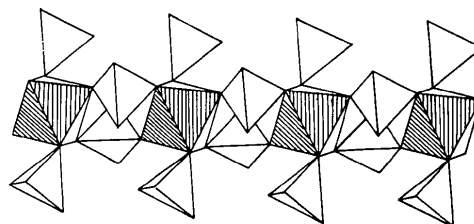
| | | | |
|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| As(1)—O(1) | 1,705 (4) | O(1)—As(1)—O(2) | 104,9 (2) |
| As(1)—O(2) | 1,709 (5) | O(1)—As(1)—O(3) | 113,4 (2) |
| As(1)—O(3) | 1,638 (5) | O(1)—As(1)—O(4) | 104,0 (2) |
| As(1)—O(4) | 1,699 (4) | O(2)—As(1)—O(3) | 111,2 (2) |
| | | O(2)—As(1)—O(4) | 108,0 (2) |
| | | O(3)—As(1)—O(4) | 114,5 (2) |
| As(2)—O(5) | 1,668 (3) | O(5)—As(2)—O(6) | 109,4 (2) |
| As(2)—O(6) | 1,710 (4) | O(5)—As(2)—O(7) | 114,0 (2) |
| As(2)—O(7) | 1,669 (4) | O(5)—As(2)—O(8) | 113,7 (2) |
| As(2)—O(8) | 1,707 (5) | O(6)—As(2)—O(7) | 104,2 (2) |
| | | O(6)—As(2)—O(8) | 105,4 (2) |
| | | O(7)—As(2)—O(8) | 109,5 (2) |
| Cu—O(3) | 2,538 (5) | O(3)—Cu—O(5) | 89,8 (2) |
| Cu—O(5) | 1,998 (3) | O(3)—Cu—O(7) | 90,9 (2) |
| Cu—O(7) | 1,943 (3) | O(5)—Cu—O(7) | 90,8 (2) |
| X—H...Y | X—H | X...Y | X—H...Y |
| O(1)—H(2)...O(7) | 0,93 (11) | 2,624 (5) | 137 (9) |
| O(2)—H(1)...O(3) | 0,93 (11) | 2,968 (6) | 164 (10) |
| O(4)—H(3)...O(5) | 0,93 (12) | 2,687 (6) | 163 (10) |
| O(6)—H(4)...O(1) | 0,93 (13) | 2,805 (6) | 176 (12) |
| O(8)—H(5)...O(3) | 0,89 (08) | 2,590 (5) | 165 (8) |

Fig. 1. Projection de la structure de $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ suivant (010).Tableau 3. *Liaisons hydrogène dans $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ et dans $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ (Å)*

| Liaison | $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ $d(\text{O}\cdots\text{O})$ | $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ $d(\text{O}\cdots\text{O})$ |
|------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Groupe triacide | | |
| O(1)—H(2)...O(7) | 2,624 | 2,52 |
| O(4)—H(3)...O(5) | 2,687 | 2,67 |
| O(2)—H(1)...O(3) | 2,968 | |
| O(2)—H(1)...O(2) | | 2,84 |
| Groupe diacide | | |
| O(6)—H(4)...O(1) | 2,805 | 2,72 |
| O(8)—H(5)...O(3) | 2,590 | 2,62 |



(a)



(b)

Fig. 2. Projection de la structure de $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ (a) et de $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ (b) suivant (001).

H...O(3) [O(3) étant uniquement accepteur] dans le cas de $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ et de la liaison O(2)—H...O(2) [O(2) étant à la fois accepteur et donneur] dans le cas de $\text{CdH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$. Il en résulte une différence d'orientation du tétraèdre $\text{AsO}(\text{OH})_3$ par rapport à la chaîne $\text{AsO}_2(\text{OH})_2\text{—CuO}_6\text{—AsO}_2(\text{OH})_2$ (Fig. 2), détruisant ainsi au sens strict l'isomorphisme complet entre tous les membres de la série $M^{II}\text{H}_{10}(\text{AsO}_4)_4$.

Références

- BOUDJADA, A., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1980). *Acta Cryst.* B36, 133–135.
 Enraf–Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)