

(Biedl, 1966). The structure determination verifies these results, providing refined atomic parameters of high precision.

A drawing of the structure is given in Fig. 1. The general features of the structure are the same as those described for calcite (Megaw, 1973). Bond distances and bond angles are provided in Table 3. The bond distance, 1.3752 (5) Å, for the B—O interaction in the planar BO<sub>3</sub> group is comparable to similar bonding distances in the calcite-type materials AlBO<sub>3</sub>, 1.380 (Vegas, Cano & Garcia-Blanco, 1977), FeBO<sub>3</sub>, 1.379 (2) (Diehl, 1975), and LuBO<sub>3</sub>, 1.370 (3) Å (Abrahams, Bernstein & Keve, 1971). The angle O—Sc—O, 92.28 (1)°, demonstrates the small trigonal elongation of the octahedron of oxide ions about the Sc center. The distance Sc—O, 2.1200 (4) Å, compares with the distances 2.120 (1)—2.164 (1) Å for the two types of octahedrally coordinated Sc<sup>III</sup> ions in the compound Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Knop & Hartley, 1968) and to similar distances, 2.07—2.17 Å, observed in the compound CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Müller-Buschbaum & Schnering, 1965). Only in ScPO<sub>4</sub> with the zircon structure where the Sc<sup>III</sup> ion occupies a distorted cube are dissimilar distances proposed, 2.09 and 2.37 Å (Mooney, 1956).

This research was supported by the US Department of Energy and Lawrence Livermore National

Laboratory under contract No. 2143103. The X-ray diffractometer was purchased with funds provided by the US National Science Foundation (CHE-8604239) and by the donors of the Foursight! program at Oregon State University.

#### References

- ABRAHAMS, S. C., BERNSTEIN, J. L. & KEVE, J. T. (1971). *J. Appl. Cryst.* **4**, 284–290.  
 BIEDL, A. (1966). *Am. Mineral.* **51**, 521–522.  
 DIEHL, R. (1975). *Solid State Commun.* **17**, 743–745.  
 GOLDSCHMIDT, V. M. & HAUPTMANN, H. (1932). *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen*, pp. 53–72.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.  
 KNOP, O. & HARTLEY, J. M. (1968). *Can. J. Chem.* **46**, 1446–1450.  
 LAI, S. T., CHAI, B. H. T., LONG, M. & MORRIS, R. C. (1986). *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-22**, 1931–1933.  
 LEVIN, E. M. (1967). *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 53–54.  
 MEGAW, H. (1973). *Crystal Structures, A Working Approach*, pp. 242–247. Philadelphia: Saunders.  
 Molecular Structure Corporation (1985). *TEXRAY*. MSC, 3304 Longmire Drive, College Station, TX 77840, USA.  
 MOONEY, R. C. L. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 667–678.  
 MÜLLER-BUSCHBAUM, H. & SCHNERING, H. G. (1965). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336**, 295–305.  
 VEGAS, A., CANO, F. H. & GARCÍA-BLANCO, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3607–3609.  
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 214–216.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 1507–1510

## Structure de NaH<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: un Nouvel Anion Arséniate Condensé

PAR AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

ET ANDRÉ DURIF ET MARIE-THÉRÈSE AVERBUCH-POUCHOT

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

(Reçu le 19 octobre 1987, accepté le 8 avril 1988)

**Abstract.** (NaH<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>n</sub>, *M<sub>r</sub>* = 393.77, triclinic, *P* $\bar{1}$ , *a* = 7.167 (1), *b* = 7.575 (1), *c* = 7.850 (1) Å,  $\alpha$  = 109.89 (1),  $\beta$  = 107.27 (1),  $\gamma$  = 106.15 (1)°, *V* = 346.9 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D<sub>m</sub>* = 3.58, *D<sub>x</sub>* = 3.77 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 368,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$  = 0.7107 Å,  $\mu$  = 142 cm<sup>-1</sup>, final *R* = 0.034 and *wR* = 0.039 for 1485 reflections with *F* >  $\sigma(F)$ . A new condensed arseniate anion is found. It consists of infinite (H<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup> chains built from As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> rings linked by bidentate bridging AsO<sub>4</sub> tetrahedra.

**Introduction.** L'établissement de la structure cristalline qui fait l'objet du présent article entre dans le cadre des travaux sur les arsénates condensés que nous avons entrepris. De plus, cette étude permettra de préciser la formule de ce composé caractérisé par Jouini & Guérin (1975) avec la formule dualistique Na<sub>2</sub>O.3As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.-2,25H<sub>2</sub>O. Toutefois, la précision des dosages chimiques et de l'analyse thermogravimétrique ne permettait pas d'avoir une certitude sur le nombre de molécules d'eau de la formule brute: 2 ou 2,25 H<sub>2</sub>O. Enfin la détermina-

tion de la structure cristalline permettrait peut être d'expliquer la lenteur de dissolution de cet arséniate soluble mais pouvant séjourner 8 h dans l'eau à 298 K sans dommages.

**Partie expérimentale.** Le composé du titre est préparé par voie hydrothermale: un mélange d'acide arsénique 3As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.5H<sub>2</sub>O et de dihydrogéoarséniate de sodium NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O pris dans un rapport  $1/3 \leq \text{Na}_2\text{O}/\text{As}_2\text{O}_5 \leq 1/2$  est placé dans une bombe en acier inoxydable munie d'un joint auto-serrant du type Bridgman (1958), puis porté à 670 K pendant 72 h. Les cristaux formés se présentent en parallélépipèdes quelconques, la plus grande dimension allant de 20 à 150 µm. L'observation au microscope de cristaux écrasés de cette phase révèle une texture fibreuse. L'étude de la maille sur chambre de Weissenberg a montré que NaH<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub> cristallise dans le système triclinique. Les distances réticulaires ont été mesurées sur un cliché de poudre effectué au moyen d'une chambre de Guinier de Wolf (radiation Cu K $\alpha$ ), avec un étalon incorporé. L'affinement par moindres carrés des paramètres de maille mesurés sur les clichés de Weissenberg, utilisant ces distances réticulaires, conduit aux valeurs:  $a = 7,167(1)$ ,  $b = 7,575(1)$ ,  $c = 7,850(1)$  Å,  $\alpha = 109,89(1)$ ,  $\beta = 107,27(1)$  et  $\gamma = 106,15(1)^\circ$ .

Un fragment de cristal cubique d'arête mesurant approximativement 0,08 mm est sélectionné pour l'étude de la structure. La collecte des données est effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius du type CAD-4 utilisant la longueur d'onde K $\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,7107$  Å, monochromateur à lame de graphite). Le coefficient d'absorption linéaire pour la radiation utilisée est  $\mu = 142$  cm<sup>-1</sup>. Chaque réflexion est mesurée en balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude variable  $S(^\circ) = 1 + 0,35 \text{tg}(\theta)$ . L'ouverture du compteur également variable est déterminée par  $D = 2 + \text{tg}\theta$  ( $D$  est exprimé en mm). Le fond continu est mesuré de part et d'autre du domaine balayé pendant un temps moitié de celui du balayage du pic. Pour chaque réflexion un premier balayage est effectué à la vitesse de 5° min<sup>-1</sup>. Si  $\sigma(I)/I > 2,5$  la réflexion est abandonnée et considérée comme étant inobservée. Si  $0,01 < \sigma(I)/I < 2,5$  un deuxième balayage est effectué à une vitesse calculée pour que  $\sigma(I)/I$  final soit au plus égal à 0,01. Toutefois la durée maximum d'un balayage ne peut dépasser 60 s. L'exploration de la moitié de l'espace réciproque dans l'intervalle angulaire 1–30° a permis de mesurer 1559 réflexions indépendantes, le nombre d'inobservées étant 489. Les corrections habituelles de Lorentz et polarisation ont été effectuées. De plus une correction d'absorption assimilant le cristal à une sphère a été appliquée. L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les trois atomes d'arsenic de l'unité asymétrique dans des positions

générales du groupe d'espace  $P\bar{1}$ . A ce stade  $R \approx 20\%$ . Une synthèse de Fourier-différence fait apparaître tous les autres atomes à l'exception des hydrogènes. L'affinement au moyen du programme ORXFLS4 (Busing, Martin & Levy, 1979) des positions de tous les atomes autres que l'hydrogène et de leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope en appliquant une correction de diffusion anormale aux atomes d'arsenic conduit à des facteurs de reliabilité  $R = 0,036$  et  $wR = 0,040$ . En supprimant 74 réflexions telles que  $F < \sigma(F)$  on obtient  $R = 0,034$  et  $wR = 0,039$ . Le nombre de données par paramètre variable est 13. Les fonctions minimisées sont  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$  et  $wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ . Une synthèse de Fourier-différence effectuée à ce stade ne fait toujours pas apparaître les atomes d'hydrogène. Pour localiser ces derniers nous avons effectué le calcul des sommes des valences des différents atomes d'oxygène (Donnay, 1970) qui désigne sans ambiguïté les oxygènes O(2) et O(7) comme étant porteurs d'hydrogènes. Ce résultat est confirmé par les observations suivantes: L'oxygène O(2) (Fig. 1) ne forme pas de pont oxygène, il n'est en effet lié qu'à un seul arsenic qui possède dans son environnement un deuxième oxygène O(1) ne formant pas de pont également. L'examen des distances As(1)–O révèle que As(1)–O(2) (1,70 Å) > As(1)–O(1) (1,61 Å). Ces valeurs correspondent bien à celles auxquelles on peut s'attendre si O(2) est porteur d'hydrogène. Des faits similaires se produisent pour l'oxygène O(7): As(3)–O(7) (1,72 Å) > As(3)–O(3) (1,64 Å). Nous avons ensuite cherché dans l'environnement de O(2) et O(7) les oxygènes susceptibles d'être accepteurs d'une liaison hydrogène en ne considérant que ceux situés à une distance de moins de 3 Å et formant des angles As–O(porteur d'hydrogène)–O, compris entre 100 et 180°. Ces valeurs encadrent très largement celles rencontrées couramment pour ce genre de liaisons. Un seul oxygène satisfait à ces conditions dans chaque cas: O(3) dans le voisinage de O(2) et O(6) dans celui de O(7). Le localisation des hydrogènes est finalement tentée par affinement en prenant pour valeurs de départ

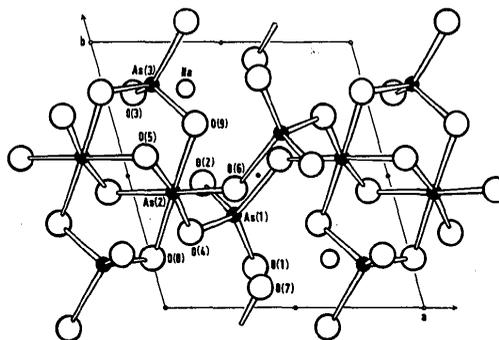


Fig. 1. Projection de la structure de NaH<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub> sur le plan (001). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et  $B_{eq}$  dans  $\text{NaH}_2\text{As}_3\text{O}_9$*

$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ ;  $\beta_{iso}$  des atomes H fixés à 3 Å<sup>2</sup>.

	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
As(1)	0,3665 (1)	0,3468 (1)	0,1674 (1)	0,97 (2)
As(2)	0,1550 (1)	0,4360 (1)	0,4772 (1)	0,89 (2)
As(3)	0,1878 (1)	0,8369 (1)	0,4527 (1)	0,95 (2)
Na	0,3154 (7)	0,8223 (6)	0,0425 (6)	1,8 (1)
O(1)	0,3948 (11)	0,1433 (10)	0,0475 (10)	1,6 (2)
O(2)	0,2784 (11)	0,4672 (11)	0,0349 (11)	1,6 (2)
O(3)	0,1061 (10)	0,7991 (11)	0,2202 (9)	1,4 (2)
O(4)	0,1853 (10)	0,2833 (10)	0,2640 (9)	1,3 (2)
O(5)	0,0914 (9)	0,5683 (10)	0,6802 (9)	1,1 (1)
O(6)	0,3972 (10)	0,4448 (10)	0,6474 (9)	1,3 (2)
O(7)	0,3922 (10)	0,0770 (10)	0,6277 (10)	1,5 (2)
O(8)	0,0103 (10)	0,1835 (10)	0,4613 (10)	1,1 (1)
O(9)	0,3146 (10)	0,6859 (9)	0,4961 (9)	1,1 (1)
H(1)	0,1275	0,3619	-0,0658	
H(2)	0,41 (3)	0,22 (3)	0,67 (3)	

des coordonnées de chacun des deux hydrogènes celles d'un point situé sur le segment joignant les deux oxygènes liés par pont hydrogène et distant de 1 Å de l'oxygène porteur, les facteurs d'agitation thermique des hydrogènes étant fixés égaux à 3 Å<sup>2</sup>. Les coordonnées de H(2) se stabilisent au bout de quelques cycles d'affinement par contre celles de H(1) divergent. Nous leurs avons finalement assigné les valeurs calculées. L'introduction des deux atomes d'hydrogène laisse constants les facteurs de reliabilité. Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique.\*

**Discussion.** Les principales distances et les angles de liaison sont donnés au Tableau 2. L'étude structurale conduit à attribuer à ce composé la formule brute  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apportant ainsi un correctif à celle précédemment proposée pour ce composé.

Cette structure, qui renferme le groupement cyclique ( $\text{As}_4\text{O}_{14}$ ), est caractérisée par l'organisation en chaînes de ces cycles.

**Cycle  $\text{As}_4\text{O}_{14}$ .** Ce cycle se manifeste dans d'autres structures où il forme des arrangements différents passés en revue en conclusion. Il est constitué de deux tétraèdres  $\text{AsO}_4$  et de deux octaèdres  $\text{AsO}_6$  alternés, centrosymétriques, liés par des ponts oxygènes. En outre, les deux octaèdres possèdent une arête commune. Les moyennes des distances As—O dans le tétraèdre  $\text{As(3)O}_4$  et dans l'octaèdre  $\text{As(2)O}_6$  sont respectivement de 1,699 et 1,825 Å.

**Organisation d'une chaîne.** Chaque cycle  $\text{As}_4\text{O}_{14}$  est lié au cycle suivant par deux tétraèdres  $\text{AsO}_4$  bidentates: le tétraèdre  $\text{As(1)O}_4$  (Fig. 1) forme deux ponts oxygènes  $\text{As(1)—O(4)—As(2)}$  et  $\text{As(1)—O(6')—As(2')}$  avec les

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44952: 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 2. *Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{NaH}_2\text{As}_3\text{O}_9$*

<b>Tétraèdre <math>\text{As(1)O}_4</math></b>			
As(1)—O(1)	1,613 (7)	O(2)—As(1)—O(6')	97,7 (3)
—O(2)	1,699 (7)	—O(4)	106,3 (3)
—O(6')	1,721 (6)	O(6')—As(1)—O(4)	110,6 (3)
—O(4)	1,724 (6)		
O(1)—As(1)—O(2)	117,0 (4)		
—O(6')	114,9 (3)		
—O(4)	109,5 (3)		
<b>Octaèdre <math>\text{As(2)O}_6</math></b>			
As(2)—O(4)	1,795 (6)	O(5 <sup>ii</sup> )—As(2)—O(6)	176,5 (3)
—O(5 <sup>ii</sup> )	1,814 (6)	—O(5)	83,2 (3)
—O(6)	1,817 (6)	—O(8)	92,6 (3)
—O(5)	1,829 (6)	—O(9)	90,5 (3)
—O(8)	1,845 (6)		
—O(9)	1,847 (6)		
O(4)—As(2)—O(5 <sup>ii</sup> )	92,5 (3)	O(6)—As(2)—O(5)	93,5 (3)
—O(6)	90,8 (3)	—O(8)	86,6 (3)
—O(5)	173,2 (3)	—O(9)	90,3 (3)
—O(8)	84,2 (3)	O(5)—As(2)—O(8)	90,7 (3)
—O(9)	94,2 (3)	—O(9)	91,1 (3)
		O(8)—As(2)—O(9)	176,6 (3)
<b>Tétraèdre <math>\text{As(3)O}_4</math></b>			
As(3)—O(3)	1,635 (6)		
—O(9)	1,705 (6)		
—O(7 <sup>iii</sup> )	1,721 (7)		
—O(8 <sup>ii</sup> )	1,734 (6)		
O(3)—As(3)—O(9)	112,5 (3)	O(9)—As(3)—O(7 <sup>iii</sup> )	99,2 (3)
—O(7 <sup>iii</sup> )	114,8 (3)	—O(8 <sup>ii</sup> )	110,9 (3)
—O(8 <sup>ii</sup> )	114,5 (3)	O(7 <sup>iii</sup> )—As(3)—O(8 <sup>ii</sup> )	103,8 (3)
<b>Groupement <math>\text{NaO}_6</math></b>			
Na—O(1 <sup>iii</sup> )	2,320 (8)	Na—O(5')	2,493 (8)
—O(3)	2,341 (7)	—O(7')	2,495 (8)
—O(1 <sup>v</sup> )	2,360 (7)	—O(2)	2,605 (8)
<b>Angles As—O—As</b>			
As(1)—O(4)—As(2)	131,5 (4)	As(3 <sup>ii</sup> )—O(8)—As(2)	117,3 (4)
As(2 <sup>ii</sup> )—O(5)—As(2)	96,8 (3)	As(3)—O(9)—As(2)	118,5 (3)
As(1')—O(6)—As(2)	130,3 (4)		
<b>Liaisons O—H...O (Å, °)</b>			
H(1)—O(2)	1,00	H(2)—O(7)	0,96 (19)
H(1)...O(3)	1,55	H(2)...O(6)	1,81 (18)
H(1)—O(2)—As(1)	103	H(2)—O(7)—As(3)	135 (11)
O(2)—H(1)...O(3)	180	O(7)—H(2)...O(6)	158 (17)

Code de symétrie: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x, 1-y, 1-z; (iii) x, 1+y, z; (iv) 1-x, 1-y, -z; (v) x, y, z-1; (vi) x, y-1, z.

cycles qui l'encadrent, et son centrosymétrique le tétraèdre  $\text{As(1')O}_4$  lie également ces mêmes cycles par les ponts oxygènes  $\text{As(1')—O(4')—As(2')}$  et  $\text{As(1')—O(6)—As(2)}$ . Ainsi l'arête O(4)—O(6) de l'octaèdre  $\text{As(2)O}_6$  est lié par deux tétraèdres à l'arête O(4')—O(6') de l'octaèdre  $\text{As(2')O}_6$  du cycle suivant. Il en résulte l'enchaînement suivant: paire d'octaèdre partageant une arête dans le cycle  $\text{As}_4\text{O}_{14}$ , paire de tétraèdres bidentates etc. ... La très forte cohésion qui en résulte explique peut-être la lenteur de dissolution de ce composé signalée en *Introduction*.

**Cohésion des chaînes  $(\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_9)_n$  entre elles (Fig. 2).** Les chaînes sont liées les unes aux autres essentielle-

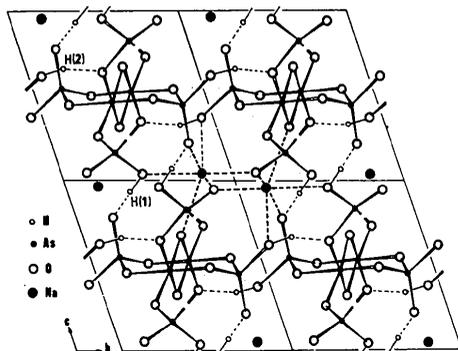


Fig. 2. Projection de quatre mailles adjacentes de la structure de NaH<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub> sur le plan (100).

ment par les cations Na<sup>+</sup> entourés chacun de six oxygènes en un arrangement octaédrique déformé. Les octaèdres NaO<sub>6</sub> sont groupés par paires centrosymétriques ayant une arête commune. Chaque paire Na<sub>2</sub>O<sub>10</sub> est liée à dix polyèdres AsO<sub>4</sub> ou AsO<sub>6</sub> appartenant à quatre chaînes (H<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>n</sub><sup>n-</sup>, par mise en commun d'un sommet oxygène avec chacun d'eux. Ces dix polyèdres comprennent quatre tétraèdres AsO<sub>4</sub> appartenant à des cycles As<sub>4</sub>O<sub>14</sub>, quatre tétraèdres AsO<sub>4</sub> bidentates et deux octaèdres AsO<sub>6</sub>.

Les liaisons hydrogènes contribuent également à la cohésion des chaînes. La moyenne des distances Na—O dans les octaèdres NaO<sub>6</sub> est 2,435 Å. On constate que les liens entre chaînes sont comparativement plus faibles que ceux existant dans la chaîne, assurés par les tétraèdres AsO<sub>4</sub> bidentates (moyenne des distances As—O: 1,69 Å). Ce fait est confirmé par la texture fibreuse signalée en *Introduction*.

En récapitulant les différents arrangements que nous avons mis en évidence pour l'anion cyclique As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> ou pour son homologue As<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>14</sub>, dans lequel les deux arsenics en coordination octaédrique ont été remplacés par des vanadiums, il apparaît que ces cycles se manifestent isolés, c'est-à-dire ne formant pas de ponts oxygènes entre eux, dans les structures de BaH<sub>6</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (Blum, Durif & Guitel, 1977), Ag<sub>4</sub>H<sub>4</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (Boudjada & Averbuch-Pouchot, 1984) et Na<sub>3</sub>H<sub>5</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (Driss, 1979), ils se groupent en paires liées par des tétraèdres dans la structure de (NH<sub>4</sub>)H<sub>6</sub>(As<sub>6</sub>V<sub>2</sub>O<sub>14</sub>).4H<sub>2</sub>O (Durif & Averbuch-Pouchot, 1969), ils forment un anion macromoléculaire plan dans la structure de NaHAS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nguyen Huy-Dung & Jouini, 1978) et enfin s'organisent en macromolécule linéaire dans le cas présent donnant naissance à un nouveau type d'anion dans la chimie des arsénates condensés.

#### Références

- BLUM, D., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3222–3224.  
 BOUDJADA, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1984). *J. Solid State Chem.* 51, 76–82.  
 BRIDGMAN, P. W. (1958). *The Physics of High Pressure*. London: Bell.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1979). *ORXFLS4. Crystallographic Structure-Factor Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37830, EU.  
 DONNAY, G. (1970). *Am. Mineral.* 55, 1003–1015.  
 DRISS, A. (1979). Thèse de Doctorat de Spécialité de Chimie Minérale. Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie.  
 DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1969). *Acta Cryst.* B35, 1441–1444.  
 JOUINI, T. & GUÉRIN, H. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 973–975.  
 NGUYEN HUY-DUNG & JOUINI, T. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3727–3729.

*Acta Cryst.* (1988). C44, 1510–1514

## Electron Density in Diammonium Hexaaquazinc(II) Sulfate – an X-ray and Neutron Study

BY E. N. MASLEN, K. J. WATSON AND S. C. RIDOUT

*Department of Physics, University of Western Australia, Nedlands, Western Australia 6009, Australia*

AND F. H. MOORE

*Australian Institute of Nuclear Science and Engineering, Locked Mail Bag No. 1, Menai, New South Wales, Australia*

(Received 24 November 1987; accepted 12 April 1988)

**Abstract.** An X-ray diffraction study of the electron density in [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> shows the valence density around the Zn atom to be polarized sig-

nificantly by the crystal field. The differences between X-ray and neutron structural coordinates reflect the atoms' chemical environments. H atoms in strong