

observed, 683 unique ( $R_{\text{int}} = 0.032$ );  $\mu r = 0.74$ ,  $0.34 < A < 0.36$ . With the assumption of space group *Cmca*, the structure could be solved by Patterson and Fourier methods. There are three independent nitrite ions, and two of these are disordered around the twofold axis. Positions of these disordered NO<sub>2</sub> ions were deduced from Fourier synthesis and fixed with isotropic thermal parameters and with weight  $\frac{1}{2}$ . Water H atoms could not be found on difference synthesis. Final  $R = 0.071$ ,  $wR = 0.083$ ,  $S = 3.61$  for 683 unique reflections. Reflection/parameter ratio 7.7,  $\Delta/\sigma < 0.19$ ,  $-5.5 < \Delta\rho < 3.2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Possibility of the space group *C2cb* was also carefully checked. However, every attempt to refine the structure based on this space group did not succeed ( $R = 0.079$ ).

**Discussion.** Final atomic coordinates and interatomic distances and bond angles are presented in Tables 1 and 2. The crystal structures are shown in Fig. 1. Fig. 2 illustrates the arrangement of Ag<sup>+</sup> cations around the nitrite ions, with shifts from the NO<sub>2</sub> plane less than 1 Å. Three of the six independent nitrite ions in (I) and two of three in (II) are disordered, where the positions of the two O atoms are almost fixed and the N atom takes two alternative positions, whereas in Ag<sub>2</sub>Li(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (Ohba, Matsumoto, Ishihara & Saito, 1986) and AgNa(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ishihara *et al.*, 1987), the center of gravity of the disordered NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion is fixed. For each ordered nitrite ion, except for NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (6) in (I), the chelated position between the two O atoms is occupied by an Ag<sup>+</sup> ion and there is no Ag...N close contact. This feature indicates that Ag...O<sub>2</sub> attraction is stronger than Ag...N as expected from the temperature dependence of the disorder of nitrite ions in AgNa(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ishihara *et al.*, 1987). The NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (6) ion of (I) is surrounded by five K<sup>+</sup> ions nearly at  $y = \frac{1}{2}$  as shown in Fig. 1. It acts as a bridge among three Ag<sup>+</sup> ions at  $y = \frac{1}{4}$  or  $\frac{3}{4}$  as seen from Fig. 2. As far as we know, this is the

first example of this form of bridging, although three other forms are found in polynuclear metal complexes (Finney, Hitchman, Raston, Rowbottom & White, 1981). The distances between [Ag(11), Ag(12)] and [Ag(21), Ag(22)] range from 2.807 (4) to 2.966 (4) Å, which are nearly equal to 2.88 Å, the distance between nearest neighbors in metallic silver. The distances Ag(11)...N(42), 1.880 (2) Å, and Ag(21<sup>iv</sup>)...N(52), 2.007 (3) Å, in (I) are much shorter than the normal Ag...N distances observed in AgNO<sub>2</sub> (Ohba & Saito, 1981), Ag<sub>2</sub>Li(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and AgNa(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> crystals, ranging from 2.154 (8) to 2.327 (4) Å. In view of such unrealistic Ag...N distances, Ag(11) must be vacant if N(42) is occupied and *vice versa*. The same is true for the Ag(21) and N(52) positions. K<sup>+</sup> ions are coordinated by seven to eight O atoms with distances from 2.716 (9) to 3.171 (2) Å. The crystal structure determinations suffered from the ambiguity between a centrosymmetric and a noncentrosymmetric space group. This problem was discussed by Marsh (1986).

#### References

- FINNEY, A. J., HITCHMAN, M. A., RASTON, C. L., ROWBOTTOM, G. L. & WHITE, A. H. (1981). *Aust. J. Chem.* **34**, 2139–2157.  
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–641.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)  
 ISHIHARA, M., OHBA, S., SAITO, Y. & SHIOZAKI, Y. (1987). *Acta Cryst.* **B43**, 160–164.  
 MARSH, R. E. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 193–198.  
 NARDELLI, M., CAVALCA, L. & BRAIBANTI, A. (1952). *Gazz. Chim. Ital.* **82**, 413.  
 OHBA, S., MATSUMOTO, F., ISHIHARA, M. & SAITO, Y. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1–4.  
 OHBA, S. & SAITO, Y. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1911–1913.  
 SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, **55**, 69–77.  
 YAMASHITA, A. & AZUMI, T. (1984). *J. Phys. Chem.* **88**, 4622–4626.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 356–360

## Structure de Na(Al<sub>1,5</sub>As<sub>0,5</sub>)(As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>

PAR AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

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

(Reçu le 1 juillet 1988, accepté le 3 octobre 1988)

**Abstract.**  $M_r = 624.60$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.727$  (4),  $b = 7.118$  (2),  $c = 4.839$  (2) Å,  $\alpha = 104.43$  (3),  $\beta = 93.71$  (3),  $\gamma = 90.07$  (4)°,  $V = 257.2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_m$  (in bromobenzene) = 4.02,  $D_x = 4.03 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Ag K}\alpha) = 0.5608$  Å,  $\mu = 8.23 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 291$ , final  $R$

0108-2701/89/030356-05\$03.00

= 0.038 and  $wR = 0.038$  for 1102 independent reflections. This structure provides the first example of the partial replacement of aluminium by arsenic giving rise to mixed  $X(1)\text{O}_6$  and  $X(2)\text{O}_6$  octahedra containing different amounts of Al<sup>III</sup> and As<sup>V</sup>. The preferential

© 1989 International Union of Crystallography

distribution and the  $X-O$  bond lengths are discussed in terms of the substitution ratios. The title compound is shown not to be a solid solution by deducing from the invariance of the powder patterns obtained from various mixtures that the tie lines converge to a single point on the corresponding phase diagram. This structure may be decomposed into layers of  $XO_6$  octahedra sharing oxygen corners with  $As_2O_7$  groups. Successive layers are linked together by two opposite oxygen atoms of  $X(2)O_6$  forming  $X(2)-O-As$  bonds. The result is a three-dimensional framework having tunnels running along the  $c$  direction; these tunnels are occupied by sodium ions which are slightly off-centred in order to be surrounded by six oxygen atoms. Isomorphous replacement of arsenic by phosphorus in this salt is possible.

**Introduction.** L'étude des structures d'arséniates condensés que nous avons entreprise ( $NaHAS_2O_6$ : Nguyen & Jouini, 1978;  $NaH_2As_3O_9$ : Driss, Jouini, Durif & Averbuch-Pouchot, 1988;  $Na_2As_4O_{11}$ : Driss, Jouini & Omezzine, 1988;  $LiAsO_3$ : Driss & Jouini, 1989a;  $Na_3H_5As_4O_{14}$ : Driss & Jouini, 1989b) a été étendue à l'exploration du système  $Na_2O-As_2O_5-B_2O_3-Al_2O_3$  donnant récemment naissance à un hétéropolyanion boroarséniate cyclique (Driss & Jouini, 1988). Nous présentons ici la structure d'une nouvelle phase caractérisée cette fois dans le système ternaire limite  $Na_2O-As_2O_5-Al_2O_3$ .

**Partie expérimentale.** Les conditions de préparation de ce composé ainsi que ses caractéristiques radiocristallographiques ont fait l'objet d'une note (Driss & Jouini, 1989c). Un cristal taillé sous le microscope, de dimensions  $60 \times 60 \times 50 \mu m$  environ, a servi à la collecte de données effectuée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100 utilisant le rayonnement  $Ag K\alpha$  (monochromateur à lame de graphite). Les paramètres de la maille ont été obtenus à partir de 24 réflexions ( $8,2 \leq 2\theta \leq 24,8^\circ$ ). Ils sont très proches des valeurs:  $a = 7,729$  (2),  $b = 7,116$  (2),  $c = 4,838$  (1) Å,  $\alpha = 104,39$  (2),  $\beta = 93,74$  (3) et  $\gamma = 90,09$  (3) $^\circ$  affinées par moindres carrés en utilisant les distances réticulaires déduites du cliché de poudre de ce composé (Driss & Jouini, 1989c).

L'exploration du réseau réciproque dans le domaine angulaire  $3-25^\circ$  ( $\theta$ ) ( $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-10 \leq k \leq 10$ ,  $0 \leq l \leq 7$ ) a permis de mesurer 1812 réflexions parmi lesquelles 595 inobservées ne satisfaisant pas le critère  $I_{top} - 2I_{top}^{1/2} > I_{bck}$  ( $I_{top}$  est l'intensité en coups par seconde enregistrée au sommet du pic et  $I_{bck}$  la moyenne en coups par seconde des mesures du fond continu pendant cinq secondes à chaque extrémité du domaine balayé). Chaque réflexion était mesurée en balayage de type  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $(1,2 + 0,2tg\theta)^\circ$ . 228 réflexions équivalentes dans le plan ( $hk0$ ) ont été remplacées par leurs moyennes ( $R_{int} = 0,035$ ). Trois

réflexions de référence ( $\bar{1}\bar{1}1$ , 002 et 333) mesurées toutes les heures n'ont pas subi de variations significatives (écart moyen = 1,0%). Les corrections habituelles des facteurs de Lorentz et de polarisation ont été appliquées. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée ( $\mu R = 0,29$ ).

L'examen de la fonction de Patterson a permis de localiser deux atomes d'arsenic dans des positions générales et deux atomes moins lourds  $X(1)$  et  $X(2)$ , supposés initialement être des atomes d'aluminium, dans les positions spéciales 1(a) et 1(h) du groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Tous les autres atomes de l'unité asymétrique ont été révélés par Fourier-différence: soit sept atomes d'oxygène et un atome de sodium. Ce dernier n'étant distant que de 0,33 Å d'un centre de symétrie ne peut occuper son site qu'à 50% au maximum. A ce stade on relève plusieurs anomalies: les coefficients d'agitation thermique des atomes  $X(1)$  et  $X(2)$  sont légèrement négatifs si  $X = Al$  et anormalement élevés si  $X = As$ , les facteurs de reliabilité très supérieurs à la valeur de  $R_{int}$ , de l'ordre de 7% si  $X = Al$  et 11% si  $X = As$ , et surtout la neutralité électrique de l'édifice cristallin n'est pas réalisée alors que les cartes d'une série de Fourier-différence tridimensionnelle ne révélaient plus aucun pic. Nous avons ainsi été amenés à admettre que dans les sites correspondants à  $X(1)$  et  $X(2)$  se répartissent statistiquement des atomes d'arsenic et d'aluminium, comme le suggère les longues et liaisons  $X-O$ , intermédiaires entre celles de  $Al-O$  et de  $As-O$  (discussion ci-dessous). Cette hypothèse a supprimé toutes les anomalies constatées. Elle conduit à la formule suivante imposée par la condition de neutralité électrique:  $Na_{2x}(Al_{1-x}, As_{1-x})(As_2O_7)_2$  avec  $x \leq 0,5$ . La variable  $x$  affinée ne s'étant pas significativement écartée de 0,5 a été fixée à cette valeur. La répartition des atomes d'aluminium et d'arsenic sur les deux sites est déterminée par affinement de la multiplicité partielle ( $t$ ) correspondant à l'arsenic présent dans le site  $X(1)$ , les autres multiplicités partielles étant calculées à la fin de chaque cycle d'affinement en fonction de  $t$  au moyen des relations:  $(0,5-t)$  pour l'aluminium dans le site  $X(1)$ ;  $(0,25-t)$  et  $(0,25+t)$  pour respectivement l'arsenic et l'aluminium du site  $X(2)$ . En effet, les sommes des multiplicités partielles correspondant à deux éléments occupant un même site doit être égale à 0,5 (multiplicité du site) et celles relatives à un même élément sur deux sites, égales (après les avoir multipliées par le nombre d'équivalents d'une position générale du groupe d'espace) au nombre d'atomes de cet élément présents dans les deux sites ( $Al_{1,5}$  ou  $As_{0,5}$ ). La valeur de  $t$  optimisée par affinement est égale à 0,153. On en déduit les taux de substitution suivants: 30,5% d'arsenic et 69,5% d'aluminium dans le site  $X(1)$ , 19,5% d'arsenic et 80,5% d'aluminium dans le site  $X(2)$ .

L'affinement final par pleine matrice des moindres carrés de 103 paramètres variables (coordonnées

atomiques, coefficients d'agitation thermique anisotrope et multiplicité partielle  $t$ ; 10,7 données par paramètre) au moyen du programme *ORXFLS4* (Busing, Martin, Levy, Brown, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1979) converge, après élimination d'une réflexion mal mesurée, vers  $R = 0,038$  et  $wR = 0,038$  avec  $w = 1/\sigma_F^2$  pour 1102 réflexions indépendantes.  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,089$ ,  $S = 0,97$  et  $|\Delta\rho_{\max}| = 0,68 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Les facteurs de diffusion atomique ainsi que les coefficients de diffusion anormale proviennent des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tous les calculs cristallographiques ont été effectués au moyen d'un ordinateur digital VAX 11/780. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1.\* Les principales distances interatomiques et angles de liaison sont donnés dans le Tableau 2.

**Discussion.** Cette structure (Fig. 1) réalise pour la première fois à notre connaissance l'occupation d'un même site par l'aluminium et l'arsenic donnant lieu à des octaèdres mixtes  $XO_6$ ,  $X = Al^{III}$  ou  $As^V$ . Il en résulte un anion aluminoarséniate  $[(Al_{1,5}As_{0,5})(As_2O_7)_2]^{n-}$  à charpente tridimensionnelle infinie originale (Fig. 1). Elle peut être décrite à partir de couches parallèles à (110) (Fig. 2) constituées d'octaèdres mixtes  $X(1)O_6$  et  $X(2)O_6$  et de groupements pyroarséniate  $As_2O_7$ . Au sein d'une couche les octaèdres  $X(1)O_6$  partagent leurs six sommets oxygène avec quatre groupements  $As_2O_7$  voisins. Pour réaliser cette configuration, stériquement contraignante, deux atomes d'oxygène formant une arête de  $X(1)O_6$  sont mis en commun avec deux tétraèdres  $AsO_4$  d'un même groupement. Les octaèdres  $X(2)O_6$  par contre ne partagent que quatre atomes d'oxygène avec quatre groupements  $As_2O_7$  de la couche. La liaison entre couches est assurée par deux atomes d'oxygène opposés  $O(5^v)$  et  $O(5^{vi})$  des octaèdres  $X(2)O_6$  (Fig. 1) mis en commun chacun avec un groupement  $As_2O_7$ , dont il forme le seul sommet non partagé à l'intérieur de sa couche. Ainsi les octaèdres  $X(2)O_6$  relient une couche avec celles situées de part et d'autre tandis que les groupements  $As_2O_7$  la connectent tantôt à l'une tantôt à l'autre. Cette charpente comporte des canaux parallèles à la direction  $c$  où se disposent les ions  $Na^+$ . La plus petite distance dans un canal est la longueur séparant  $O(3)$  de son centrosymétrique (4,03 Å) et la plus grande celle de  $O(5^v)$  à  $O(5^{iii})$  (6,16 Å).

**Tétraèdres  $As(1)O_4$  et  $As(2)O_4$ .** Les moyennes des distances  $As-O$  dans chaque tétraèdre:  $d[As(1)-O]_{\text{moy}} = 1,689 \text{ Å}$  et  $d[As(2)-O]_{\text{moy}} = 1,679 \text{ Å}$  sont des

\* 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 51470: 9 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  $B_{eq}$  dans  $Na(Al_{1,5}As_{0,5})(As_2O_7)_2$*

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
As(1)	0,3101 (1)	0,2654 (1)	0,8908 (2)	0,56 (3)
As(2)	0,2481 (1)	-0,1287 (1)	0,4727 (2)	0,49 (2)
(Al,As)(1)	0	0	0	0,53 (6)
(Al,As)(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,49 (7)
Na	0,016 (3)	0,486 (3)	0,438 (3)	3,3 (6)
O(1)	0,4510 (7)	0,3074 (7)	1,171 (1)	1,0 (2)
O(2)	0,3066 (7)	0,4167 (8)	0,676 (1)	1,1 (2)
O(3)	0,1007 (7)	0,2334 (7)	0,952 (1)	0,9 (2)
O(4)	0,3847 (6)	0,0418 (7)	0,702 (1)	0,8 (2)
O(5)	0,3461 (7)	-0,3377 (7)	0,366 (1)	0,8 (2)
O(6)	0,2019 (7)	-0,0444 (8)	0,187 (1)	1,0 (2)
O(7)	0,0748 (7)	-0,1579 (8)	0,651 (1)	0,8 (2)

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $Na(Al_{1,5}As_{0,5})(As_2O_7)_2$*

Tétraèdre $As(1)O_4$		Tétraèdre $As(2)O_4$	
As(1)—O(1)	1,649 (5)	As(2)—O(5)	1,650 (5)
—O(2)	1,671 (5)	—O(6)	1,657 (5)
—O(3)	1,689 (5)	—O(7)	1,679 (5)
—O(4)	1,745 (5)	—O(4)	1,729 (5)
O(1)—As(1)—O(2)	118,8 (3)	O(5)—As(2)—O(6)	107,7 (3)
—O(3)	116,6 (3)	—O(7)	109,9 (3)
—O(4)	99,3 (3)	—O(4)	111,1 (3)
O(2)—As(1)—O(3)	105,5 (3)	O(6)—As(2)—O(7)	114,1 (2)
—O(4)	108,2 (3)	—O(4)	106,4 (3)
O(3)—As(1)—O(4)	107,5 (2)	O(7)—As(2)—O(4)	107,5 (2)
Octaèdre (Al,As)(1) $O_6$		Octaèdre (Al,As)(2) $O_6$	
(Al,As)(1)—O(6)	1,821 (5)	(Al,As)(2)—O(1 <sup>ii</sup> )	1,841 (5)
—O(6 <sup>i</sup> )	1,821 (5)	—O(1 <sup>iv</sup> )	1,841 (5)
—O(3 <sup>ii</sup> )	1,905 (5)	—O(5 <sup>v</sup> )	1,856 (5)
—O(3 <sup>iii</sup> )	1,905 (5)	—O(5 <sup>vi</sup> )	1,856 (5)
—O(7 <sup>ii</sup> )	1,906 (5)	—O(2)	1,931 (5)
—O(7 <sup>iii</sup> )	1,906 (5)	—O(2 <sup>vii</sup> )	1,931 (5)
O(6)—(Al,As)(1)—O(3 <sup>ii</sup> )	89,0 (2) × 2	O(1 <sup>ii</sup> )—(Al,As)(2)—O(5 <sup>v</sup> )	90,1 (2) × 2
—O(3 <sup>iii</sup> )	91,0 (2) × 2	—O(5 <sup>vi</sup> )	89,9 (2) × 2
—O(7 <sup>ii</sup> )	90,2 (2) × 2	—O(2)	91,0 (2) × 2
—O(7 <sup>iii</sup> )	89,8 (2) × 2	—O(2 <sup>vii</sup> )	89,0 (2) × 2
O(3 <sup>ii</sup> )—(Al,As)(1)—O(7 <sup>ii</sup> )	94,7 (2) × 2	O(5 <sup>v</sup> )—(Al,As)(2)—O(2)	86,8 (2) × 2
—O(7 <sup>iii</sup> )	85,3 (2) × 2	—O(2 <sup>vii</sup> )	93,2 (2) × 2
Angles $As-O-(Al,As)$		Polyèdre $NaO_6$	
As(1)—O(1)—(Al,As)(2 <sup>ii</sup> )	138,0 (3)	Na—O(7 <sup>iii</sup> )	2,36 (1)
As(1)—O(2)—(Al,As)(2)	127,6 (3)	—O(7 <sup>v</sup> )	2,53 (1)
As(1)—O(3)—(Al,As)(2 <sup>ii</sup> )	125,6 (3)	—O(2)	2,56 (1)
As(2)—O(5)—(Al,As)(2 <sup>v</sup> )	141,2 (3)	—O(2 <sup>viii</sup> )	2,65 (1)
As(2)—O(6)—(Al,As)(1)	133,6 (3)	—O(3 <sup>ii</sup> )	2,69 (1)
As(2)—O(7)—(Al,As)(1 <sup>ii</sup> )	129,4 (3)	—O(5 <sup>v</sup> )	2,92 (1)

Code de symétrie

(i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $x, y, z-1$ ; (iii)  $-x, -y, 1-z$ ; (iv)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (v)  $x, 1+y, z$ ; (vi)  $1-x, -y, 1-z$ ; (vii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (viii)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ix)  $x, y, z+1$ ; (x)  $x, y-1, z$ .

valeurs communes pour le tétraèdre  $AsO_4$ . En ne considérant que les liaisons  $As-OX$  dans les deux tétraèdres on a:  $d(As-OX)_{\text{moy}} = 1,666 \text{ Å}$ . Cette valeur se trouve, en accord avec la présence plus importante d'aluminium dans les sites  $XO_6$ , plus proche de  $d(As-OAl)_{\text{moy}} [1,653 (5) \text{ Å}]$  relevée dans la structure de  $NaAlAs_2O_7$  (Driss & Jouini, 1989d) que de  $d(As-OAs_{\text{octaédrique}})_{\text{moy}} [1,72 (1) \text{ Å}]$  provenant de structures citées dans ce texte. Le groupement  $As_2O_7$ ,

avec un angle As(1)—O—As(2) de 121,9 (3)°, est loin de la linéarité: Il reflète la torsion subie par ce dernier pour satisfaire la configuration décrite ci-dessus et montre qu'il a une souplesse comparable à celle du groupement  $P_2O_7$ : 123,2 (2)° dans  $KAlP_2O_7$  (Nam Ng & Calvo, 1972).

**Octaèdres  $X(1)O_6$  et  $X(2)O_6$ .** Ils sont peu déformés. Les moyennes des longueurs de liaisons  $X-O$  dans chaque octaèdre:  $d[X(1)-O]_{\text{moy}} = 1,877$  (6) Å et  $d[X(2)-O]_{\text{moy}} = 1,876$  (6) Å sont comprises entre celles de  $As_{(\text{coordonance } 6)}-O$  (1,83 Å) et de  $Al_{(\text{coordonance } 6)}-O$  (1,90 Å). L'allongement de la liaison  $X-O$  comparée à celle de  $As-O$  apparaît approximativement proportionnel au taux d'aluminium présent:  $[d(X-O)_{\text{moy}} - d(As-O)]/\text{taux d'aluminium} = 0,07$  pour  $X = X(1)$  et 0,06 pour  $X = X(2)$ ; moyenne 0,065. Le coefficient de proportionnalité étant fixé par  $[d(Al-O) - d(As-O)]/1 = 0,07$ .

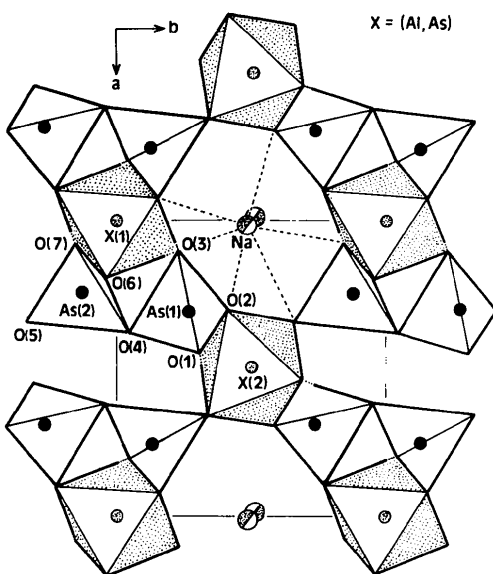


Fig. 1. Projection de la structure de  $Na(Al_{1,5}As_{0,5})(As_2O_7)_2$  sur le plan (001).

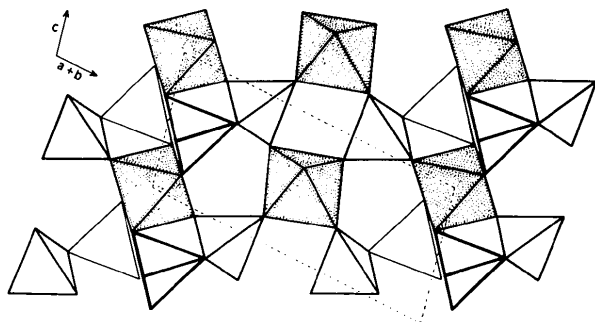


Fig. 2. Enchaînement des octaèdres  $(Al,As)O_6$  et groupements  $As_2O_7$  de plan moyen (110).

**Répartition de l'aluminium et de l'arsenic sur les deux sites.** Les taux de substitution calculés ci-dessus présentent des différences significatives d'un site à l'autre. L'on constate une préférence sensible de l'aluminium pour le site  $X(2)$  [ou de l'arsenic pour le site  $X(1)$ ]. Ces deux sites, après examen des géométries et des environnements respectifs, ne semblent différer que par une caractéristique qui pourrait être de nature à influencer la répartition des deux éléments: la plus courte distance dans l'octaèdre  $X(1)O_6$  est sensiblement inférieure à celle dans  $X(2)O_6$ , on a  $d[X(1)-O(6)]$  (1,822 Å) <  $d[X(2)-O(1)]$  (1,840 Å). [La contraction de la liaison  $X(1)-O(6)$  pourrait être une conséquence des contraintes, signalées dans la description de la structure, subies par l'octaèdre  $X(1)O_6$ .] Or la plus courte distance  $Al-O$  que nous ayons relevée en bibliographie est égale à 1,835 (10) Å dans la structure de  $Na_2AlBAS_4O_{14}$  (Driss & Jouini, 1988). L'on peut alors supposer que la répartition des deux éléments a été influencée par leurs rayons respectifs. La courte distance dans  $X(1)O_6$  y favorisant la présence de l'arsenic.

**Ions sodium.** Ils se disposent en deux piles légèrement décentrées (0,16 Å du centre de symétrie) (Fig. 1). En se décentrant ils réalisent un environnement de six atomes d'oxygène formant un octaèdre déformé. On y relève trois atomes d'oxygène  $O(3^{II})$ ,  $O(7^{III})$  et  $O(7^V)$  liés à  $X(1)$  [ $d[Na-OX(1)]_{\text{moy}} = 2,53$  (1) Å] et trois appartenant à l'environnement de  $X(2)$  [ $d[Na-OX(2)]_{\text{moy}} = 2,71$  (1) Å]. L'écart important de ces moyennes est dû à des causes stériques: Il provient de la disposition des octaèdres  $X(1)O_6$  et  $X(2)O_6$  par rapport à la section de forme allongée du canal (Fig. 1), les premiers se plaçant selon la plus petite dimension et les seconds selon la plus grande. Si l'ion  $Na^+$  avait occupé le centre de symétrie il n'aurait eu dans un rayon de 3 Å, que quatre atomes d'oxygène voisins. En se décentrant il se rapproche à la fois de  $O(3^{II})$  (2,69 au lieu de 3,00 Å) et de  $O(5^V)$  (2,92 au lieu de 3,08 Å).

**Composé défini  $Na(Al_{1,5}As_{0,5})(As_2O_7)_2$ .** La formule générale établie précédemment  $Na_{2x}(Al_{1+x}As_{1-x})(As_2O_7)_2$  conduit à s'interroger sur l'existence d'une série de solutions solides. Une indication est fournie par le fait que les clichés de poudre de ce sel obtenus à partir de mélanges de compositions différentes amenés à l'équilibre à des températures où apparaît une phase liquide en présence de solide, demeurent inchangés. Ceci se traduit dans le diagramme de phases correspondant par l'existence de lignes de conjugaison convergeant vers un même point représentatif du solide. L'allure en fuseau qui en résulte est caractéristique d'un composé défini et exclut l'hypothèse de la solution solide. Cette stoechiométrie correspond au rapport  $As_{\text{Oct}}/Al$  minimum en présence d'un cation monovalent: autrement dit l'arsenic ne s'est substitué à l'aluminium qu'en quantité juste nécessaire pour réaliser la neutralité électrique, le sodium ayant assuré une

occupation maximale de son site. Par conséquent des rapports As<sub>oct</sub>/Al encore plus faibles sont envisageables si le sodium pouvait être partiellement remplacé par un cation bivalent. On aurait alors dans ce nouveau diagramme d'ordre cinq, une série de solutions solides dont le présent composé serait l'une des limites. Des essais dans ce sens sont en cours.

L'arsenic révèle dans cette structure un comportement nouveau en adoptant la coordinence 6 en même temps qu'un autre élément (Al). En effet la comparaison du présent hétéropolyanion avec ceux connus renfermant l'arsenic(V) en présence d'un élément de coordinence 6: Sb<sup>V</sup>, Nb<sup>V</sup>, V<sup>V</sup> ou Al<sup>III</sup> dans les structures de Na<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (Haddad, Jouini & Ghedira, 1988), K<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (Zid, Jouini, Jouini & Omezzine, 1988), (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(As<sub>6</sub>V<sub>4</sub>O<sub>30</sub>) (Durif & Averbuch-Pouchot, 1969) et NaAlAs<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Driss & Jouini, 1989d) montre que dans tous ces cas l'arsenic exerce exclusivement la coordinence 4 en laissant tous les sites octaédriques à l'hétéroélément.

Dans les structures des pyroarséniates et pyrophosphates de sodium NaAlAs<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Driss & Jouini, 1989d) et NaAlP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Gamondes, d'Yvoire & Boullé, 1971) l'organisation des groupements P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et des octaèdres AlO<sub>6</sub> diffère de celle dans la présente structure. En effet ces deux derniers sont formés, bien que n'étant pas isotypes entre eux, par l'alternance de couches contenant respectivement les groupements pyro et les octaèdres AlO<sub>6</sub>, laissant libre des cages allongées pour loger les ions sodium.

La substitution partielle d'un élément par l'arsenic n'a été réalisée jusqu'ici, à notre connaissance que pour le phosphore (Thilo & Schulz, 1951). Signalons que des tentatives de substitution arsenic-phosphore dans le

composé du titre ont réussi, comme le prouve le décalage des raies des clichés de poudre obtenus, conduisant à la solution solide Na(Al<sub>1,5</sub>As<sub>0,5</sub>)(As<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. Une étude complète est en cours.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1979). *ORXFLS4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- DRISS, A. & JOUINI, T. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 791–794.
- DRISS, A. & JOUINI, T. (1989a). *J. Solid State Chem.* **78**. Sous presse.
- DRISS, A. & JOUINI, T. (1989b). *J. Solid State Chem.* **78**. Sous presse.
- DRISS, A. & JOUINI, T. (1989c). *C. R. Acad. Sci. Paris*. Sous presse.
- DRISS, A. & JOUINI, T. (1989d). *J. Solid State Chem.* En préparation.
- DRISS, A., JOUINI, T., DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1507–1510.
- DRISS, A., JOUINI, T. & OMEZZINE, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 788–791.
- DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1969). *Acta Cryst.* **B35**, 1441–1444.
- GAMONDES, J. P., D'YVOIRE, F. & BOULLÉ, A. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **272**, 49.
- HADDAD, A., JOUINI, T. & GHEDIRA, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1155–1157.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- NAM NG, H. & CALVO, C. (1972). *Can. J. Chem.* **51**, 2613–2620.
- NGUYEN, HUY-DUNG & JOUINI, T. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3727–3729.
- THILO, V. E. & SCHULZ, G. (1951). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **266**, 34–48.
- ZID, M. F., JOUINI, T., JOUINI, N. & OMEZZINE, M. (1988). *J. Solid State Chem.* **74**, 337–342.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 360–363

### Structure of Bis(hexamethylenetetramine)diiodozinc(II)\*

BY J. PICKARDT AND P. DROAS

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17 Juni 135, D-1000 Berlin 12, Federal Republic of Germany*

(Received 3 June 1988; accepted 17 October 1988)

**Abstract.** [ZnI<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], *M<sub>r</sub>* = 599.57, orthorhombic, *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, *a* = 18.267 (1), *b* = 6.978 (3), *c* = 7.186 (1) Å, *V* = 916.0 (3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D<sub>m</sub>* = 2.13, *D<sub>x</sub>* = 2.17 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å, μ =

4.464 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 576, room temperature, final *R* = 0.0310, *wR* = 0.0307 for 2046 reflections with *I* ≥ 2σ(*I*) and 153 variables. The compound consists of monomeric molecules. The Zn atom lies on a crystallographic twofold axis and is approximately tetrahedrally coordinated to two I atoms and, *via* N atoms, to two molecules of hexamethylenetetramine.

\* Hexamethylenetetramine is 1,3,5,7-tetraazatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]-decane.