

*Acta Cryst.* (1972). B28, 2329

## La Série $M^I M^{III} (XO_4)_2 \cdot nH_2O$ . Structure Cristalline du Chromate de Fer et d'Ammonium, $NH_4Fe(CrO_4)_2\beta$

PAR ANTOINE HARDY ET FRANÇOIS GABORIAUD

*Laboratoire de Cristallographie Minérale, Groupe de Recherche de Chimie-Physique de la Combustion, Université de Poitiers, 40 av. Recteur Pineau, 86 Poitiers, France*

(Reçu le 21 février 1972)

$\beta$ - $NH_4Fe(CrO_4)_2$  crystallizes in the orthorhombic system, space group  $Pnma$ . Lattice parameters are:  $a = 14.508$ ,  $b = 5.471$ ,  $c = 8.667$  Å and  $Z = 4$ . The structure was solved by the heavy-atom method and refined by a simplex method. The final  $R$  value for the 420 observed reflexions is 0.113. The structure is formed by a three-dimensional frame of  $FeO_6$  octahedra linked by  $CrO_4$  tetrahedra with preferential bonds in the  $b$  direction. The ammonium ions are arrayed in the interstices of this frame. The  $\beta$ - $NH_4Fe(CrO_4)_2$  structure, like  $Tl^I Tl^{III}(CrO_4)_2$ , belongs to the fourth type in the chromate family, beside the  $KCr_3O_8$ ,  $LiCr_3O_8$  and  $CsCr_3O_8$  types.

La détermination de la structure cristalline du composé  $NH_4Fe(CrO_4)_2\beta$  s'inscrit dans le cadre plus large d'une investigation systématique des composés

$M^I Fe(CrO_4)_2 \cdot nH_2O$  entreprise par Bonnin, Hardy & Lecerf (1968) où  $M^I$  est un cation monovalent ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Tl^+$ ) et  $n$  le degré d'hydratation. Une série de composés de formule  $M^I Cr(CrO_4)_2$  a été étudiée par Wilhelmi (1966a) avec  $M^I = Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Tl^+$  et  $Cs^+$ , correspondant à trois types structuraux distincts; la structure étudiée pouvait correspondre à l'un d'eux ou s'en écarter radicalement. Ce mémoire expose cette recherche, d'abord par isotypie, puis sur des données nouvelles et situe ce composé parmi les chromates de chrome et, plus généralement, parmi les composés  $M^I M^{III}(CrO_4)_2$ .

### Données expérimentales

Le chromate double de fer et d'ammonium  $NH_4Fe(CrO_4)_2$  a été préparé par Bonnin (1970). C'est un composé rouge foncé translucide, dont les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles prismatiques dont les faces sont  $\{100\}$  et  $\{101\}$ . Les dimensions de la maille orthorhombique ont été obtenues à partir de diagrammes de cristal tournant autour de l'axe d'allongement  $b$  puis de l'axe  $a$ . Les paramètres de la maille sont:

$$\begin{aligned} a &= 14,508 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 5,471 \pm 0,006 \\ c &= 8,667 \pm 0,003 \\ \text{d'où } V &= 687 \pm 2 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Le nombre de groupements formulaires par maille est de 4. La densité expérimentale est 2,95, la densité calculée 2,96. Les règles d'existence des taches de diffraction ont été obtenues à partir des clichés de précession réalisés en chambre de Buerger. Le groupe spatial est  $Pnma$  ou  $Pn2_1a$ .

Sur 1186 réflexions indépendantes possibles, 420 ont

été observées sur les clichés obtenus avec un goniomètre de Weissenberg et réalisés pour différents temps de pose; les intensités ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité étalon. Compte tenu des dimensions du cristal ( $185 \times 20 \times 15 \mu$ ), du rayonnement utilisé ( $Mo K\alpha$ ) et de l'intensité relative des taches, nous avons négligé les corrections d'absorption, de dispersion anormale et d'extinction secondaire. Les facteurs de diffusion atomique employés pour les ions  $Fe^{3+}$  sont ceux calculés par Cromer & Waber (1964). Ceux de l'ion  $Cr^{6+}$  ont été obtenus par extrapolation à partir des valeurs indiquées pour les ions isoélectroniques. Pour  $NH_4^+$ , nous avons utilisé les données proposées par Davis & Whitaker (1966), et pour  $O^{2-}$  celles fournies par Tokonami (1965).

### Détermination de la structure

Les données cristallographiques de  $CsCr(CrO_4)_2$ , dont la structure a été déterminée par Wilhelmi (1966b), nous ont laissé supposer, dans un premier temps, une isotypie de  $NH_4Fe(CrO_4)_2\beta$  et de ce chromate.

$$\begin{aligned} a &= 15,957 \pm 0,003 \text{ \AA}, \\ b &= 5,505 \pm 0,002 \\ c &= 8,264 \pm 0,001 \end{aligned}$$

Le groupe spatial est le même,  $Pnma$ , et il existe également 4 groupements formulaires par maille. Cette structure consiste en des couches de composition  $Cr_3O_8$  parallèles au plan (100) liées entre elles par des atomes de césium. Ces couches sont constituées d'octaèdres  $Cr^{III}O_6$  et de tétraèdres  $Cr^{VI}O_4$  liés par un sommet de façon à former un enchaînement bidimensionnel. Les nombreuses hypothèses de structure réalisées pour  $NH_4Fe(CrO_4)_2\beta$  et visant à reproduire le type de structure de  $CsCr(CrO_4)_2$  ont abouti à des indices de fiabilité  $R$  ( $R = \sum |KF_o - |F_c|| / \sum KF_o$ ) voisins de 0,50, ce qui n'était absolument pas satisfaisant.

Nous avons alors repris à la base la recherche de notre structure en utilisant essentiellement la méthode de l'atome lourd. En tenant compte de l'enchaînement possible octaédres-tétraédres rencontré dans les chromates doubles, de l'environnement octaédrique du fer et tétraédrique du chrome, ces atomes ont été placés en position 4(c) (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Les coordonnées réduites  $x$  et  $z$  étaient donc seules à déterminer en ce qui concerne les atomes lourds. Leurs valeurs approchées ont été obtenues à partir d'une fonction de Patterson bidimensionnelle  $P(u, w)$ . Un premier calcul effectué avec les seuls atomes lourds à partir de cette hypothèse de coordonnées conduisait à un coefficient  $R$  de 0,22. Une synthèse de Fourier a fait apparaître les sites des oxygènes et de l'ion ammonium; l'étude de fonctions différence de Cochran a précisé ces sites. Le calcul réalisé alors avec l'ensemble des atomes a conduit à un coefficient  $R$  de 0,19, point de départ valable pour un affinement.

A ce stade, nous avons mis à profit les conclusions

d'une étude plus générale de Tournarie (1969) sur les évaluations optimales des inconnues d'un système statistique non linéaire; nous en avons fait la mise au point pour les calculs cristallographiques (Tournarie & Hardy, 1972). La méthode de minimisation utilisée est une méthode à simplexe adaptée par Bibian (1965). Avec les 420 taches indépendantes observées l'affinement se stabilise pour  $R=0,113$ . Notons qu'un affinement effectué dans le groupe moins symétrique  $Pn2_1a$  n'améliore pas le résultat.

Nous avons aussi calculé, avec le schéma proposé, les intensités des 766 taches indépendantes possibles mais non observées: 36 valeurs seulement sont du même ordre de grandeur que l'intensité minimale dépouillée, les autres sont inférieures.

Le Tableau 1 donne les coordonnées réduites  $x, y, z$  et le coefficient d'agitation thermique  $B$  des divers atomes ainsi que leurs écarts types  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  et  $\sigma_B$ . Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure calculés et observés,  $K$  étant un facteur d'échelle.

Tableau 1. Coordonnées atomiques réduites, facteurs d'agitation thermique isotrope et leurs écarts types

Notation de Wyckoff		$x$	$(10^4\sigma_x)$	$y$	$(10^4\sigma_y)$	$z$	$(10^4\sigma_z)$	$B$ (Å <sup>2</sup> )	$(10\sigma_B)$ (Å <sup>2</sup> )
Fe	4(c)	0,3432	4	0,2500	—	0,4959	6	0,8	1
Cr(1)	4(c)	0,3411	4	0,7500	—	0,2425	6	0,9	1
Cr(2)	4(c)	0,4361	4	0,7500	—	0,6857	7	0,6	1
NH <sub>4</sub>	4(c)	0,3723	20	0,2500	—	0,9662	30	1,0	5
O(1)	4(c)	0,4657	20	0,7500	—	0,8651	40	2,2	6
O(2)	4(c)	0,0540	20	0,2500	—	0,7167	30	1,4	5
O(3)	4(c)	0,4752	20	0,2500	—	0,4249	40	1,8	5
O(4)	4(c)	0,2119	20	0,2500	—	0,5629	30	0,9	4
O(5)	8(d)	0,3123	10	0,9981	40	0,3428	30	1,2	4
O(6)	8(d)	0,1419	20	0,9978	50	0,1537	30	2,6	5

Tableau 2. Facteurs de structure calculés et observés

h	l	F <sub>c</sub>	K <sub>o</sub>	h	l	F <sub>c</sub>	K <sub>o</sub>	h	l	F <sub>c</sub>	K <sub>o</sub>	h	l	F <sub>c</sub>	K <sub>o</sub>	h	l	F <sub>c</sub>	K <sub>o</sub>	h	l	F <sub>c</sub>	K <sub>o</sub>	h	l	F <sub>c</sub>	K <sub>o</sub>	h	l	F <sub>c</sub>	K <sub>o</sub>								
0	0	70,25	70,77	11	2	55,47	44,92	6	3	-76,65	75,45	17	4	33,13	2,48	11	2	-27,34	40,71	10	2	52,70	52,11	4	4	55,56	60,10	4	4	-57,81	63,56	4	4	55,56	60,10	4	4	-57,81	63,56
0	0	73,77	70,86	12	0	-58,88	53,75	6	5	15,18	20,19	17	4	-41,49	36,33	11	4	41,13	46,50	10	3	-36,11	3,77	4	4	55,56	60,10	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
0	0	25,03	70,86	12	0	10,13	110,10	6	6	6	6	17	5	-47,02	50,65	11	4	44,24	63,08	10	3	36,73	3,06	4	4	55,56	60,10	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
0	0	46,16	49,08	12	1	34,06	25,41	7	2	70,60	70,47	20	2	4,02	47,20	12	4	-56,46	48,53	10	6	12,18	26,50	7	1	10,40	26,50	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
1	4	26,88	30,73	12	4	60,07	24,70	7	2	35,51	40,12	21	3	37,08	31,04	11	1	-52,40	56,23	10	7	-43,95	3,01	7	3	63,07	60,63	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
1	5	58,30	42,11	12	5	22,17	33,40	7	4	-49,44	49,56	21	3	37,08	31,04	11	7	-44,90	43,34	11	7	31,05	31,05	7	3	63,07	60,63	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
1	7	30,83	34,42	12	7	49,64	11,88	7	4	-49,44	49,56	21	3	37,08	31,04	11	7	-44,90	43,34	11	7	31,05	31,05	7	3	63,07	60,63	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
1	8	29,90	32,42	12	8	43,01	41,97	7	5	20,79	21,12	21	3	37,08	31,04	11	8	-44,90	43,34	11	8	-44,90	43,34	7	3	63,07	60,63	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
1	11	52,54	44,83	13	1	48,61	39,96	7	9	30,44	27,53	21	4	-154,47	118,14	14	0	-44,55	47,93	12	2	67,44	57,55	8	1	36,59	36,77	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
1	12	-40,03	51,84	13	2	50,60	46,48	7	10	-36,10	34,71	21	4	-137,81	34,97	14	0	41,44	56,34	12	3	26,15	32,40	8	1	36,59	36,77	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
2	2	89,09	94,46	13	3	31,38	16,94	8	0	28,17	34,18	21	5	-47,02	50,65	14	0	-45,18	49,48	12	7	31,43	33,51	8	5	40,23	38,00	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
2	2	51,02	63,16	13	5	42,24	43,63	8	1	28,78	34,23	21	6	20,67	28,62	14	0	41,05	44,37	13	0	34,27	37,37	8	6	-23,43	30,30	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
2	2	-49,26	48,72	13	7	31,07	34,03	8	2	134,08	110,78	21	11	-42,23	50,31	14	0	-41,05	44,37	13	1	-23,13	31,44	8	7	44,40	14,44	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
2	2	42,77	35,03	14	0	46,10	32,98	8	3	-77,33	30,98	22	4	4,71	42,66	14	0	-27,40	35,40	13	1	-40,99	24,30	8	7	44,40	14,44	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
3	3	134,40	116,69	14	1	43,23	56,03	8	6	67,37	50,40	22	5	-47,81	61,29	14	2	-39,67	42,33	14	2	-39,67	42,33	8	7	44,40	14,44	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
3	3	-90,41	54,99	15	1	-68,68	72,39	8	7	43,28	40,75	22	6	-15,55	33,02	14	3	-53,63	46,13	14	3	-53,63	46,13	8	7	44,40	14,44	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
3	3	21,47	26,38	16	4	-61,19	49,86	8	10	44,57	46,19	22	7	58,20	54,36	15	1	-34,51	34,44	14	4	-34,51	34,44	8	7	44,40	14,44	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
3	3	-403,01	60,46	16	8	-58,94	51,67	9	1	4,14	46,00	22	8	48,07	48,05	15	2	41,15	55,44	16	3	-34,75	39,01	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
4	3	25,03	35,06	17	3	-37,60	36,23	9	2	27,48	28,74	22	9	-45,64	53,03	16	1	-41,82	37,34	17	1	35,06	36,08	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
4	3	51,02	63,16	17	5	42,24	43,63	9	4	36,20	35,30	22	10	-1,94	56,60	16	4	-31,72	29,40	17	5	36,06	40,23	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
4	3	-37,50	32,71	18	1	-34,26	47,64	9	5	35,20	35,30	22	11	-4,71	42,66	16	5	-28,62	23,09	17	6	11,22	48,36	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
4	3	27,09	28,10	18	4	36,24	35,46	9	6	36,47	35,93	22	12	3,34	34,52	16	6	44,93	48,20	17	6	11,22	48,36	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
4	3	-53,30	47,07	18	8	-46,54	46,48	10	0	44,40	43,56	22	13	72,12	44,40	16	7	49,38	50,90	17	7	-2,13	36,24	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	22,97	47,26	22	0	45,52	49,17	10	1	-37,81	36,56	22	14	24,36	26,67	16	8	-24,76	28,44	17	8	-24,76	28,44	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	80,73	57,93	22	1	-43,46	72,14	10	2	45,52	49,17	22	15	104,82	98,82	16	9	-20,71	33,63	17	9	-20,71	33,63	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	-70,22	57,93	22	2	45,52	49,17	10	3	-37,81	36,56	22	16	24,36	26,67	16	10	21,44	23,65	17	10	-2,13	36,24	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	148,90	109,19	22	3	-73,22	63,33	10	4	-24,63	27,65	22	17	46,70	45,43	16	11	-26,12	30,88	17	11	23,22	26,42	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	36,18	48,08	22	4	-60,07	44,56	10	5	-29,13	28,07	22	18	46,70	45,43	16	12	23,22	26,42	17	12	-2,13	36,24	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	54,16	66,03	22	5	-31,10	29,48	11	1	-29,23	29,73	22	19	-40,76	46,43	16	13	23,22	26,42	17	13	23,22	26,42	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	72,38	92,97	22	6	34,29	36,27	11	2	-77,26	74,95	22	20	36,46	36,00	16	14	-23,70	26,66	17	14	-23,70	26,66	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	89,10	70,39	22	7	36,49	34,64	11	3	-29,18	23,70	22	21	-108,33	50,90	16	15	23,22	26,42	17	15	23,22	26,42	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56	4	4	-57,81	63,56				
5	3	60,49	55,23	22	8	-35,01	31,13	11	4	-35,01	31,13	22	22	39,47	32,23	16	16	23,22	26,42	17	16	23,22	26,42	10	4	-54,54	61,96	4	4	-57,81	63,56</								

## Description et discussion

La projection de la structure parallèlement à l'axe [010] est représentée sur la Fig. 1. Le fer est au centre d'un octaèdre  $\text{FeO}_6$  et le chrome au centre d'un tétraèdre

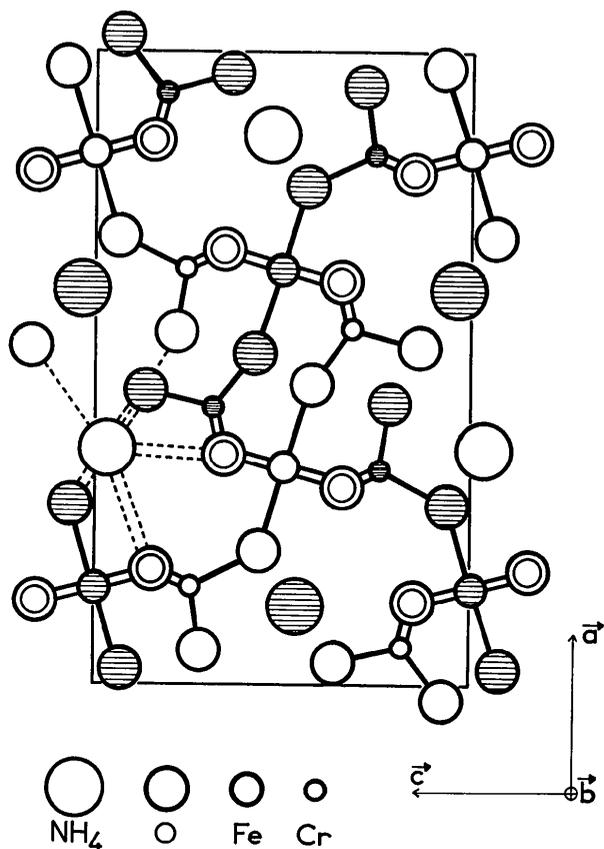


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe [010]. Les cercles représentant les atomes en cote  $\frac{1}{4}$ , les cercles rayés en cote  $\frac{3}{4}$  et les cercles doublés en cote 0 et  $\frac{1}{2}$ .

$\text{CrO}_4$ . Parallèlement à l'axe **b**, les octaèdres sont reliés entre eux par deux tétraèdres par mise en commun d'atomes d'oxygène, deux par octaèdre et deux par tétraèdre, de façon à former une chaîne de motif élémentaire  $\text{FeCr}_2\text{O}_{10}$  dont le pas est le paramètre *b*. Deux chaînes sont préférentiellement reliées entre elles par mise en commun de deux atomes d'oxygène appartenant l'un à l'octaèdre d'un motif, l'autre à un des tétraèdres du même motif. Les chaînes sont donc accolées deux par deux, à raison de deux liaisons par motif pour former une chaîne double ou colonne (Fig. 2). Chaque colonne est reliée à quatre colonnes semblables voisines par mise en commun d'atomes d'oxygène, à raison d'une liaison par colonne et par maille. Ainsi il apparaît une trame tridimensionnelle avec enchaînements octaèdres-tétraèdres dans les directions [010], [101] et [10 $\bar{1}$ ]. La présence de ces colonnes est à rapprocher du fait que **b** est l'axe de croissance du cristal. Notons que chaque tétraèdre  $\text{CrO}_4$  se trouve avoir trois sommets engagés dans trois octaèdres  $\text{FeO}_6$ . Les ions ammonium viennent s'insérer dans les lacunes existant entre les colonnes.

Dans le Tableau 3 nous indiquons les principales distances interatomiques ainsi que les principaux angles de liaison. L'octaèdre  $\text{FeO}_6$  s'écarte quelque peu de l'octaèdre idéal. La moyenne des distances Fe-O est de 1,973 Å. La dispersion angulaire est assez faible. L'écart le plus important se trouve pour l'angle O(4)-Fe-O'(6) ( $84^\circ 37'$ ). Cette déformation est probablement due à la tension créée au sein de la colonne par la liaison étroite formée par les tétraèdres entre les octaèdres de chaînes différentes.

Il faut distinguer entre deux sortes de tétraèdres. D'une part ceux qui effectuent la liaison entre deux octaèdres de la colonne et qui sont formés du chrome Cr(2) et des oxygènes O(1), O(3) et O(6). Dans ces tétraèdres, les angles O-Cr-O présentent une assez forte dispersion autour de la valeur idéale,  $109^\circ 28'$ , puisque les valeurs vont de  $99^\circ 47'$  à  $114^\circ 05'$ . Or ce

Tableau 3. Distances interatomiques et angles de liaisons

Fe—O(3)	2,007 Å	$\text{NH}_4$ -O'(1)	2,751 Å
Fe—O(4)	1,991	2 $\text{NH}_4$ -O'(6)	3,033
2 Fe—O(5)	1,966	$\text{NH}_4$ -O''(2)	3,071
2 Fe—O'(6)	1,955	2 $\text{NH}_4$ -O''(4)	3,113
Cr(1)-O'(2)	1,533	2 $\text{NH}_4$ -O(1)	3,184
Cr(1)-O'(4)	1,738	2 $\text{NH}_4$ -O'(5)	3,203
2 Cr(1)-O(5)	1,665	$\text{NH}_4$ -O'''(2)	3,638
Cr(2)-O(1)	1,607	<i>etc.</i>	<i>etc.</i>
Cr(2)-O'(3)	1,615		
2 Cr(2)-O'(6)	1,785		
O(3)-Fe-O(4)	$179^\circ 40'$	O'(2)-Cr(1)-O'(4)	$107^\circ 36'$
O(3)-Fe-O(5)	90 51	O'(2)-Cr(1)-O(5)	109 00
O(3)-Fe-O'(6)	95 37	O'(4)-Cr(1)-O(5)	110 55
O(4)-Fe-O(5)	88 54	O(5)-Cr(1)-O(5)	109 35
O(4)-Fe-O'(6)	84 37	O(1)-Cr(2)-O'(3)	111 10
O(5)-Fe-O'(6)	90 27	O(1)-Cr(2)-O'(6)	108 37
O(5)-Fe-O(5)	89 14	O'(3)-Cr(2)-O'(6)	114 05
O'(6)-Fe-O'(6)	89 17	O'(6)-Cr(2)-O'(6)	99 47

sont précisément les liaisons Cr(2)–O(6) et Cr(2)–O(3) qui assurent l'enchaînement entre octaèdres dans la colonne. Cette distorsion vient corroborer l'explication avancée quant à la faible valeur de l'angle O(4)–Fe–O(6) dans l'octaèdre. D'autre part, les tétraèdres qui font la liaison entre un octaèdre d'une colonne et un octaèdre d'une colonne voisine et qui sont formés du chrome Cr(1) et des oxygènes O(2), O(4) et O(5). Les angles de liaisons s'écartent peu de la valeur idéale, car ils sont compris entre  $107^{\circ}36'$  et  $110^{\circ}55'$ .

La moyenne des distances chrome–oxygène commun est de 1,709 Å; celle des distances chrome–oxygène libre est de 1,570 Å. Ces moyennes sont en accord avec les constatations de Stephens & Cruickshank (1969) qui ont remarqué, dans leur étude des oxyanions tétraédriques, que la distance centre du tétraèdre–oxygène libre est généralement inférieure à la distance centre du tétraèdre–oxygène commun.

Au vu des distances NH<sub>4</sub>–O indiquées au Tableau 3, un environnement à 10 oxygènes a été retenu pour l'ion ammonium. La moyenne de ces distances est de 3,09 Å. Dans cet environnement, il n'apparaît pas de conformation tétraédrique des oxygènes qui pourrait traduire des liaisons hydrogènes avec le tétraèdre NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

La structure de NH<sub>4</sub>Fe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>β est donc très différente de celle de CsCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> malgré ce que les données cristallographiques laissent supposer: même groupe spatial, paramètres voisins, même nombre de groupements formulaires par maille, rayons ioniques voisins. En effet, à la trame bidimensionnelle formant des feuillets parallèles au plan (100) reliés par les ions Cs<sup>+</sup> rencontrés dans CsCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> s'oppose la trame tridimensionnelle de NH<sub>4</sub>Fe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>β. Les autres chromates de chrome connus, tels que KCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Wilhelmi, 1958) et LiCr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Wilhelmi, 1966a), ne peuvent également être rapprochés de NH<sub>4</sub>Fe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>β en raison de leur structure en feuillets. Ces chromates forment trois types structuraux distincts englobant tous les chromates que nous connaissons. Le composé étudié appartient à un autre type. Au moment de publier ces résultats, nous avons pris connaissance de la structure de Tl<sup>I</sup>Tl<sup>III</sup>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Koz'min & Surazhkaya, 1968) qui présente un enchaînement tridimensionnel semblable à celui de NH<sub>4</sub>Fe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>β. Ces deux composés appartiennent donc à un quatrième type de la famille des chromates à côté des types KCr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiCr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et CsCr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Les calculs nécessaires à ce travail ont été effectués au DPh-G/PSRM du C.E.N. de Saclay.

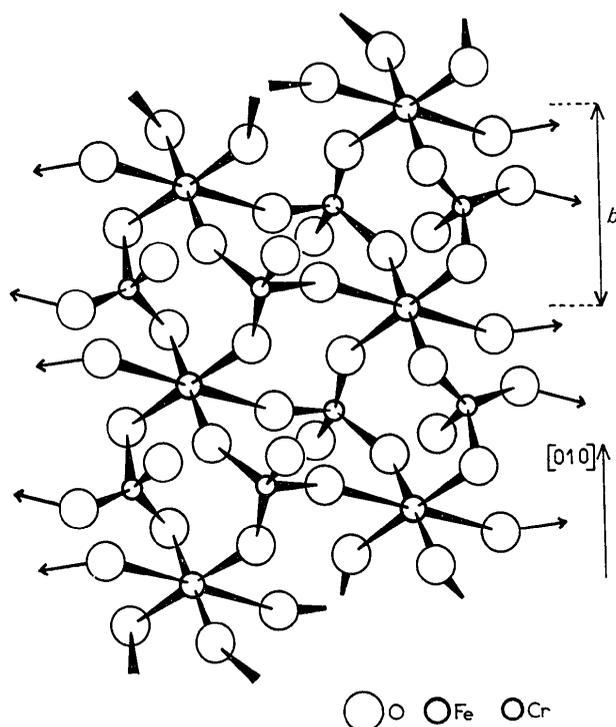


Fig. 2. Vue en perspective d'une colonne. Les ions ammonium n'ont pas été représentés. Les flèches représentent les liaisons avec les colonnes voisines.

### Références

- BIBIAN, F. (1965). Colloques sur les calculs cristallographiques, Grenoble.
- BONNIN, A., HARDY, A. & LECERF, A. (1968). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **266**, série C, 1227.
- BONNIN, A. (1970). Thèse, Rennes.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). *Los Alamos Scientific Laboratory Report*, LA-3056.
- DAVIS, M. F. & WHITAKER, A. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 822. *International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. 1, p. 151. Birmingham: Kynoch Press.
- KOZ'MIN, P. A. & SURAZHSKAYA, M. D. (1968). *Zh. Strukt. Khim.* **9**, 917.
- STEPHENS, J. S. & CRUICKSHANK, D. W. H. (1969). *Acta Cryst.* **B26**, 222.
- TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
- TOURNARIE, M. (1969). *J. Phys. Radium*, **30**, 737.
- TOURNARIE, M. & HARDY, A. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **274**, série B, 128.
- WILHELMI, K. A. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1965.
- WILHELMI, K. A. (1966a). *Ark. Kem.* **26**, 131.
- WILHELMI, K. A. (1966b). *Ark. Kem.* **26**, 141.