

La Série $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$: Structure Cristalline de la Variété α du Chromate Double de Fer et d'Ammonium $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$

PAR PIERRE GRAVEREAU ET ANTOINE HARDY

Laboratoire de Cristalochimie Minérale, Groupe de Recherche de Chimie Physique de la Combustion, Université de Poitiers, 40 av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex, France

ET ANDRÉ BONNIN

Laboratoire de Chimie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 20 av. des Buttes de Coësmes, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 24 septembre 1976, accepté le 20 octobre 1976)

α - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1$. Lattice parameters are: $a = 8.1924$ (4), $b = 15.136$ (3), $c = 5.5204$ (9) Å, $\beta = 90.59$ (1)°, $Z = 4$. Data were collected on a Nonius CAD-4 automatic diffractometer. The structure was solved with the heavy-atom method, and refined with the estimation optimal algorithm of Tournarie. A simplex method of minimizing was used. The final R value for the 864 observed reflexions is 0.048. (FeO_6) octahedra and (CrO_4) tetrahedra are arranged in layers held together by NH_4^+ ions which have a twelfold coordination of O atoms. This structure completes the study of the $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$ series.

Introduction

Certains chromates de fer de la série $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$, où $M^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ (Bonnin, 1970a), s'apparentent sur le plan structural aux composés $M^ICr^{III}(\text{CrO}_4)_2$ étudiés par Wilhelmi (1966a). Ils possèdent des structures en feuillets (Gravereau, 1975) dont la cohésion est assurée par les ions monovalents. $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2\beta$ apparaît comme original dans cette série puisque sa structure (Hardy & Gaboriaud, 1972), isotype de celle de $\text{Tl}^I\text{Tl}^{III}(\text{CrO}_4)_2$ (Koz'min & Surazhskaya, 1968), est tridimensionnelle. Dans le but de poursuivre l'étude comparée de ces composés il a paru intéressant de déterminer la structure de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2\alpha$ dont la symétrie monoclinique, pseudo-orthorhombique, empêche d'envisager une isotypie évidente avec un type structural déjà connu.

Données expérimentales

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$ a été mis en évidence lors de l'étude du quaternaire $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le facteur prépondérant qui gouverne l'apparition de l'une ou de l'autre de ses variétés est la température.

La variété α n'est observée qu'exceptionnellement au-dessus de 50°C tandis qu'à l'opposé, au-dessous de cette température la variété β n'est que très rarement mise en évidence. La température limite semble dépendre de la composition du système de départ.

Le système suivant: $(\text{NH}_4)_2\text{O}$: 0,88%; Fe_2O_3 : 2,71%; CrO_3 : 12,1%; H_2O : 84,31% porté un mois à 30°C donne naissance à $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2\alpha$. Le système peut

être réalisé à l'aide d'une solution de CrO_3 qui a dissous de l'hydroxyde ferrique fraîchement préparé et à laquelle une quantité convenable de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a été ajoutée.

La symétrie est monoclinique pseudo-orthorhombique.

Les monocristaux isolés sont de qualité relativement médiocre, l'étude du profil des taches de diffraction laissant apparaître un léger dédoublement. Ce sont des prismes tronqués de dimension moyenne 50 à 100 μm . Les faces développées sont en zone avec la direction $[001]$ et sont parallèles aux plans $\{010\}$ et $\{110\}$. Aucun clivage particulier n'est observé.

Les valeurs obtenues pour les paramètres de la maille ont été affinées à partir d'un ensemble de 52 réflexions (34 $hk0$ et 18 $h0l$) observées sur les deux strates équatoriales de cristal tournant autour des axes $[001]$ et $[010]$. La densité a été mesurée par picnométrie dans le bromobenzène. Les résultats obtenus sont les suivants: $a = 8.1924$ (4), $b = 15.136$ (3), $c = 5.5204$ (9) Å, $\beta = 90.59$ (1)°; $V = 684,5 \pm 0,2$ Å³, $Z = 4$, $d_o = 2,98$, $d_x = 2,97$ g cm⁻³; $F(000) = 596$.

La seule règle d'existence observée pour les réflexions est $k = 2n$ pour les plans $(0k0)$. Les groupes spatiaux compatibles sont $P2_1$ et $P2_1/m$.

Les intensités observées ont été relevées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius. Les paramètres de l'enregistrement sont les suivants: rayonnement $\text{Mo K}\alpha = 0,7107$ Å isolé à l'aide d'un monochromateur graphite; balayage $\omega/2\theta$; angle de balayage: $S = 0,75 + 0,20 \text{ tg } \theta$ (en degrés); ouverture du compteur: $D = 2,70 + 0,00 \text{ tg } \theta$ (en mm).

La moitié de l'espace réciproque a été explorée pour des valeurs de $\sin \theta/\lambda$ inférieures à 0,7 soit pour des réflexions hkl telles que: $0 < l < 7$; $-10 < h < +10$; $-20 < k < +20$.

Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées après correction de Lorentz-polarisation. Compte tenu des petites dimensions du monocristal utilisé et de la faible valeur du coefficient d'absorption linéaire [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 36,7 \text{ cm}^{-1}$] les corrections d'absorption ont été négligées.

864 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont finalement été retenues.

Détermination et affinement de la structure

La symétrie est pseudo-orthorhombique ($\beta = 90,59^\circ$). Si nous faisons l'hypothèse d'une symétrie orthorhombique nous pouvons considérer que la règle d'existence ($h + l = 2n$ pour les plans $(h0l)$) est vérifiée à quelques réflexions faibles près. Dans ce cas, les groupes d'espace compatibles sont $Pmnm$ et $P2_1nm$. Il est alors possible d'interpréter la fonction de Patterson à l'aide d'une hypothèse structurale proche du type CsCr_3O_8 (Wilhelmi, 1966b), dans le groupe $P2_1nm$. Cette hypothèse, transposée dans le groupe monoclinique $P2_1$ permet d'obtenir pour le facteur $R(= \Sigma |F_c| - KF_o|/\Sigma KF_o)$ une valeur égale à 0,30. Ce schéma structural est incompatible avec le groupe centrosymétrique $P2_1/m$. Il a été utilisé comme point de départ de l'affinement.

Les facteurs de diffusion utilisés pour les ions Fe^{3+} et Cr^{6+} sont issus des valeurs calculées par Cromer & Waber (1964). Pour O^{2-} nous nous sommes servis des résultats publiés par Tokonami (1965) et pour NH_4^+ de ceux proposés par Davis & Whitaker (1966). Ces facteurs ont été corrigés de l'effet de dispersion anormale, les termes de corrections étant ceux indiqués dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Dans le stade de l'affinement nous avons minimisé une 'fonction de coût' (Tournarie & Hardy, 1972) reproduisant l'algorithme optimal de Tournarie (1969). Le mode de minimisation est une méthode à simplexe. Le programme utilisant ces résultats est référencé sous le vocable *SPSRM 386* (numéro 78 dans *World List of Crystallographic Computer Programs*, 1973).

En fin d'affinement nous avons obtenu des coefficients d'agitation thermique isotrope B dont les valeurs moyennes sont habituelles, mais qui présentent une forte disparité autour de ces valeurs moyennes, en particulier pour les atomes de chrome et d'oxygène. D'autre part, les atomes apparaissent très fortement corrélés par paires: $\text{Fe}(1)$ avec $\text{Fe}(2)$, $\text{Cr}(1)$ avec $\text{Cr}(2)$, $\text{Cr}(3)$ avec $\text{Cr}(4)$, $\text{NH}_4(1)$ avec $\text{NH}_4(2)$, $\text{O}(1)$ avec $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ avec $\text{O}(4)$, $\text{O}(5)$ avec $\text{O}(6)$, $\text{O}(7)$ avec $\text{O}(8)$, $\text{O}(9)$ avec $\text{O}(10)$, $\text{O}(11)$ avec $\text{O}(12)$, $\text{O}(13)$ avec $\text{O}(16)$ et $\text{O}(14)$ avec $\text{O}(15)$. Il existe un pseudoplan de glisse-

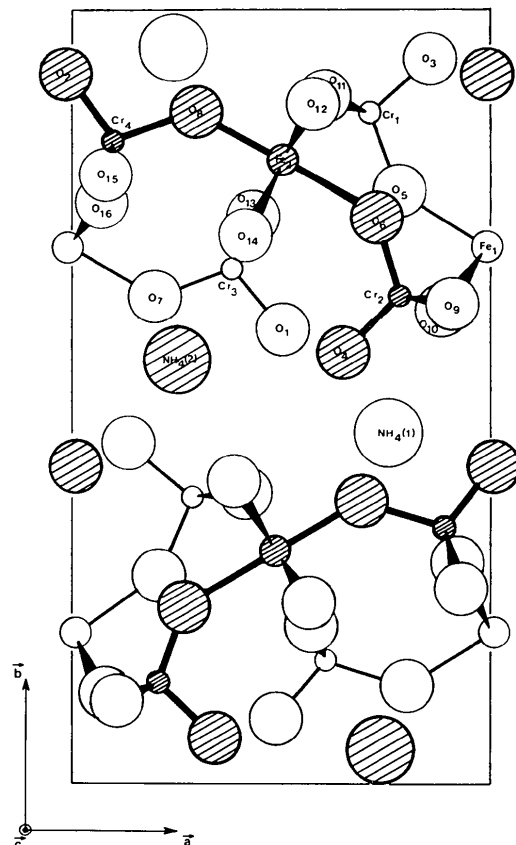


Fig. 1. Projection de la structure suivant la direction $[001]$.

Tableau 1. Coordonnées atomiques réduites ($\times 10^4$), facteurs d'agitation thermique isotrope et leurs écarts types

		x	y	z	B (\AA^2)
Fe(1)	2(a)	9884 (14)	6941 -	60 (22)	1,14 (0,3)
Fe(2)	2(a)	5082 (14)	8060 (2)	4930 (22)	1,14 (0,3)
Cr(1)	2(a)	7133 (15)	8707 (9)	68 (20)	0,92 (0,3)
Cr(2)	2(a)	7899 (15)	6324 (10)	4978 (21)	0,92 (0,3)
Cr(3)	2(a)	3915 (12)	6706 (8)	9780 (18)	0,92 (0,3)
Cr(4)	2(a)	1053 (13)	8324 (8)	5151 (18)	0,92 (0,3)
$\text{NH}_4(1)$	2(a)	7500 (69)	4586 (41)	9888 (74)	5,72 (1,0)
$\text{NH}_4(2)$	2(a)	2514 (68)	5479 (39)	4862 (72)	5,72 (1,0)
O(1)	2(a)	5068 (50)	5862 (30)	240 (60)	2,57 (0,8)
O(2)	2(a)	-135 (50)	9147 (30)	4874 (60)	2,57 (0,8)
O(3)	2(a)	8558 (47)	9356 (28)	9784 (58)	2,57 (0,8)
O(4)	2(a)	6519 (47)	5603 (28)	5297 (58)	2,57 (0,8)
O(5)	2(a)	7811 (38)	7637 (19)	8 (46)	1,51 (0,6)
O(6)	2(a)	7131 (37)	7272 (18)	4876 (48)	1,51 (0,6)
O(7)	2(a)	2050 (37)	6264 (20)	9951 (45)	1,51 (0,6)
O(8)	2(a)	3004 (36)	8678 (22)	4842 (43)	1,51 (0,6)
O(9)	2(a)	9210 (33)	6188 (27)	7323 (53)	1,51 (0,6)
O(10)	2(a)	8945 (34)	6081 (27)	2351 (50)	1,51 (0,6)
O(11)	2(a)	6178 (35)	8881 (27)	2632 (51)	1,51 (0,6)
O(12)	2(a)	5919 (34)	8801 (28)	7642 (52)	1,51 (0,6)
O(13)	2(a)	4285 (27)	7361 (14)	2093 (35)	1,51 (0,6)
O(14)	2(a)	4222 (39)	7091 (25)	7037 (52)	1,51 (0,6)
O(15)	2(a)	842 (39)	7858 (26)	7847 (50)	1,51 (0,6)
O(16)	2(a)	749 (28)	7499 (14)	3171 (37)	1,51 (0,6)

ment diagonal n , parallèle au plan (010) en $y \simeq 0$. Ceci est à rapprocher du caractère pseudo-orthorhombique de notre composé. Compte-tenu des sources d'erreurs non corrigées (en particulier la mauvaise qualité du cristal utilisé) et de la faible valeur obtenue pour le minimum de la fonction de coût, nous nous sommes limités à un affinement des valeurs moyennes des coefficients B pour les divers types d'atomes. Pour les atomes d'oxygène nous avons distingué ceux mis en commun entre octaèdres FeO_6 et tétraèdres CrO_4 [O(5) à O(16)] de ceux non partagés [O(1) à O(4)]. La valeur

finale obtenue pour le facteur R est alors égale à 0,048.*

Les coordonnées atomiques réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le Tableau 1. On constate que le minimum obtenu est bas mais qu'il est aussi très 'plat', les écarts types observés

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32232: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons ($^\circ$)

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses. Les indices romains signalent des positions atomiques équivalentes distinctes des positions de base données dans le Tableau 1.

Fe(1)—O(5)	2,00 (3)	Fe(1)—O(10)	1,98 (3)	Cr(1)—O(3 ^h)	1,54 (4)	Cr(1)—O(11)	1,65 (3)
Fe(1)—O(7 ⁱ)	2,05 (3)	Fe(1)—O(15 ^j)	2,02 (3)	Cr(1)—O(5)	1,71 (3)	Cr(1)—O(12 ^k)	1,67 (3)
Fe(1)—O(9 ^l)	1,97 (3)	Fe(1)—O(16 ^m)	2,04 (2)				
O(5)—Fe(1)—O(7 ⁱ)	176,9 (1,2)	O(3 ^h)—Cr(1)—O(5)	110,9 (1,5)				
O(5)—Fe(1)—O(9 ^l)	93,6 (1,1)	O(3 ^h)—Cr(1)—O(11)	110,7 (1,5)				
O(5)—Fe(1)—O(10)	91,2 (1,1)	O(3 ^h)—Cr(1)—O(12 ^k)	108,1 (1,5)				
O(5)—Fe(1)—O(15 ^j)	88,0 (1,1)	O(5)—Cr(1)—O(11)	109,0 (1,5)				
O(5)—Fe(1)—O(16 ^m)	94,7 (1,0)	O(5)—Cr(1)—O(12 ^k)	104,8 (1,5)				
O(7 ⁱ)—Fe(1)—O(9 ^l)	85,6 (1,1)	O(11)—Cr(1)—O(12 ^k)	113,1 (1,5)				
O(7 ⁱ)—Fe(1)—O(10)	91,8 (1,1)			Cr(2)—O(4)	1,58 (4)	Cr(2)—O(9)	1,69 (3)
O(7 ⁱ)—Fe(1)—O(15 ^j)	89,1 (1,1)			Cr(2)—O(6)	1,57 (3)	Cr(2)—O(10)	1,73 (3)
O(7 ⁱ)—Fe(1)—O(16 ^m)	86,5 (1,0)						
O(9 ^l)—Fe(1)—O(10)	90,1 (1,1)	O(4)—Cr(2)—O(6)	110,4 (1,5)				
O(9 ^l)—Fe(1)—O(15 ^j)	92,4 (1,1)	O(4)—Cr(2)—O(9)	106,8 (1,5)				
O(9 ^l)—Fe(1)—O(16 ^m)	168,9 (1,0)	O(4)—Cr(2)—O(10)	107,9 (1,5)				
O(10)—Fe(1)—O(15 ^j)	177,4 (1,2)	O(6)—Cr(2)—O(9)	113,1 (1,5)				
O(10)—Fe(1)—O(16 ^m)	82,4 (1,0)	O(6)—Cr(2)—O(10)	111,5 (1,5)				
O(15 ^j)—Fe(1)—O(16 ^m)	95,2 (1,0)	O(9)—Cr(2)—O(10)	107,5 (1,5)				
Fe(2)—O(6)	2,06 (3)	Fe(2)—O(12)	1,99 (3)	Cr(3)—O(1 ⁱ)	1,61 (4)	Cr(3)—O(13 ^h)	1,64 (2)
Fe(2)—O(8)	1,94 (3)	Fe(2)—O(13)	2,00 (2)	Cr(3)—O(7)	1,67 (3)	Cr(3)—O(14)	1,65 (3)
Fe(2)—O(11)	2,00 (3)	Fe(2)—O(14)	2,01 (3)				
O(6)—Fe(2)—O(8)	173,0 (1,2)	O(1 ⁱ)—Cr(3)—O(7)	102,0 (1,5)				
O(6)—Fe(2)—O(11)	88,8 (1,1)	O(1 ⁱ)—Cr(3)—O(13 ^h)	104,7 (1,4)				
O(6)—Fe(2)—O(12)	93,6 (1,1)	O(1 ⁱ)—Cr(3)—O(14)	109,4 (1,5)				
O(6)—Fe(2)—O(13)	86,6 (1,0)	O(7)—Cr(3)—O(13 ^h)	111,1 (1,4)				
O(6)—Fe(2)—O(14)	82,9 (1,1)	O(7)—Cr(3)—O(14)	110,0 (1,5)				
O(8)—Fe(2)—O(11)	94,8 (1,1)	O(13 ^h)—Cr(3)—O(14)	118,2 (1,4)				
O(8)—Fe(2)—O(12)	92,4 (1,1)			Cr(4)—O(2)	1,59 (4)	Cr(4)—O(15)	1,66 (3)
O(8)—Fe(2)—O(13)	87,5 (1,0)			Cr(4)—O(8)	1,70 (3)	Cr(4)—O(16)	1,68 (2)
O(8)—Fe(2)—O(14)	93,1 (1,1)						
O(11)—Fe(2)—O(12)	88,5 (1,1)	O(2)—Cr(4)—O(8)	108,6 (1,5)				
O(11)—Fe(2)—O(13)	88,7 (1,0)	O(2)—Cr(4)—O(15)	110,6 (1,5)				
O(11)—Fe(2)—O(14)	171,0 (1,1)	O(2)—Cr(4)—O(16)	115,8 (1,4)				
O(12)—Fe(2)—O(13)	177,1 (1,0)	O(8)—Cr(4)—O(15)	109,4 (1,5)				
O(12)—Fe(2)—O(14)	95,6 (1,1)	O(8)—Cr(4)—O(16)	107,7 (1,4)				
O(13)—Fe(2)—O(14)	87,3 (1,0)	O(15)—Cr(15)—O(16)	103,6 (1,4)				
NH ₄ (1)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,25 (6)	NH ₄ (1)—O(12 ⁱⁱ)	3,34 (6)	NH ₄ (2)—O(2 ⁱⁱ)	2,81 (6)	NH ₄ (2)—O(1)	3,37 (6)
NH ₄ (1)—O(2 ⁱ)	3,48 (6)	NH ₄ (1)—O(4)	3,07 (6)	NH ₄ (2)—O(3 ⁱⁱⁱ)	3,19 (6)	NH ₄ (2)—O(14)	3,05 (6)
NH ₄ (1)—O(15 ⁱⁱ)	3,22 (6)	NH ₄ (1)—O(4 ⁱ)	3,46 (6)	NH ₄ (2)—O(3 ^{iv})	3,53 (6)	NH ₄ (2)—O(7)	3,08 (6)
NH ₄ (1)—O(8 ⁱⁱ)	2,98 (6)	NH ₄ (1)—O(1 ⁱ)	2,79 (6)	NH ₄ (2)—O(12 ⁱⁱⁱ)	3,17 (6)	NH ₄ (2)—O(7 ^h)	2,98 (6)
NH ₄ (1)—O(8 ⁱⁱⁱ)	3,25 (6)	NH ₄ (1)—O(9)	3,15 (6)	NH ₄ (2)—O(11 ⁱ)	2,98 (6)	NH ₄ (2)—O(9 ⁱⁱ)	3,23 (6)
NH ₄ (1)—O(11 ⁱ)	3,48 (6)	NH ₄ (1)—O(10 ⁱ)	2,89 (6)	NH ₄ (2)—O(4)	3,29 (6)	NH ₄ (2)—O(10 ⁱⁱ)	3,35 (6)

restant relativement élevés. L'origine de la maille sur l'axe 2_1 du groupe spatial $P2_1$ est arbitraire. Nous l'avons choisie de telle façon que $Y_{\text{Fe}(1)} + Y_{\text{Fe}(2)} = 0,5$, ceci afin que les feuillets constitutifs de la structure apparaissent plus clairement sur la Fig. 1 et que la comparaison avec le type CsCr_3O_8 soit plus facile.

Description de la structure et discussion

Sur la Fig. 1 nous avons schématisé les environnements tétraédriques du chrome et octaédriques du fer. Tétraèdres (CrO_4) et octaèdres (FeO_6) sont reliés de façon à constituer des feuillets parallèles aux plans (010). Ces feuillets sont très semblables, bien que de symétrie inférieure, à ceux observés dans $\text{CsFe}(\text{CrO}_4)_2$ (Bonnin, Diaz-Caceres, Graveau & Hardy, 1974), composé de type CsCr_3O_8 .

Suivant la direction [001] les liaisons octaèdres-tétraèdres se font suivant des chaînes $n(\text{FeCr}_2\text{O}_{10})$, si bien que le paramètre de la maille dans cette direction est $c = 5,52 \text{ \AA}$, valeur habituellement rencontrées dans toutes les séries $M^1\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Graveau, 1975). Les feuillets sont obtenus par accollement de ces chaînes suivant la direction [100]. Ils sont espacés de $b/2$. Les ions NH_4^+ assurent la cohésion interfeuillets. Les valeurs principales des angles et longueurs de liaisons sont rassemblées dans le Tableau 2.

Environnements octaédriques des atomes de fer

On observe des environnements très semblables pour les atomes Fe(1) et Fe(2). Les octaèdres (FeO_6) sont quelque peu déformés, les angles O-Fe-O variant de $82,4$ à $95,5^\circ$. Les longueurs de liaisons Fe-O varient de $1,94$ à $2,05 \text{ \AA}$, avec une valeur moyenne de $2,00 \text{ \AA}$.

Des mesures de susceptibilités magnétiques χ ont été faites de la température ambiante jusqu'à 78 K . La Fig. 2 représente le graphe $\chi^{-1} = f(T)$. La valeur $S \approx 2,53$ du spin du fer déduite de ces résultats indique des ions Fe^{3+} à l'état de spin fort avec cinq électrons $3d$

célibataires. Le fer est dans un champ de ligandes faible. La température de Curie paramagnétique ($\theta = 62 \pm 3 \text{ K}$) est positive [en prenant pour loi de Curie-Weiss $\chi = C/(T + \theta)$] et indique des 'échanges' relativement importants, de nature vraisemblablement antiferromagnétique.

Environnements tétraédriques du chrome

Chaque tétraèdre (CrO_4) possède trois atomes d'oxygène mis en commun avec trois octaèdres (FeO_6), le quatrième sommet n'étant pas partagé. Cette distinction d'ordre descriptif entre les atomes d'oxygène se trouve justifié par la considération des longueurs de liaisons: valeur moyenne des distances chrome-oxygène commun: $1,67 \text{ \AA}$; valeur moyenne des distances chrome-oxygène non partagé: $1,58 \text{ \AA}$.

La dispersion angulaire la plus élevée est observée dans le tétraèdre $\text{Cr}(3)\text{O}_4$ où les angles O-Cr-O varient de $102,0$ à $118,2^\circ$.

Environnements des ions ammonium

Les distances observées $\text{NH}_4\text{-O}$ invitent à considérer l'ion NH_4^+ comme un pseudo-alcalin avec un

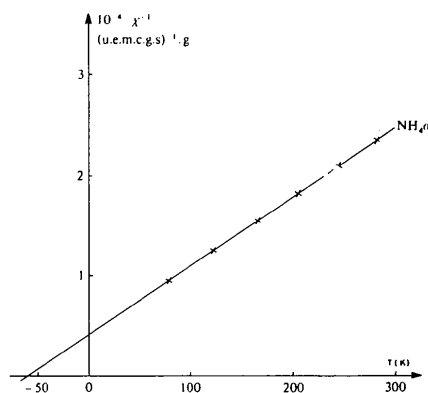


Fig. 2. Susceptibilités magnétiques de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \alpha$.

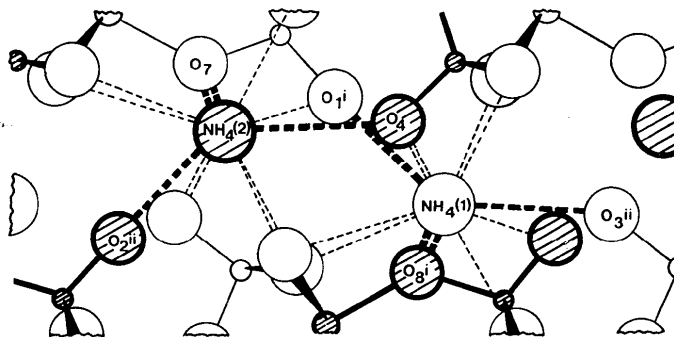


Fig. 3. Environnements des ions ammonium.

Tableau 3. Les angles ($^\circ$) et longueurs de liaisons (\AA) pour les atomes d'oxygène présentant une répartition pseudotétraédrique autour de l'ion NH_4^+

$\text{NH}_4(1)-\text{O}(1^i)$	2,78	$\text{NH}_4(1)-\text{O}(8^i)$	2,98
$\text{NH}_4(1)-\text{O}(3^{ii})$	3,25	$\text{NH}_4(1)-\text{O}(8^{ii})$	3,25
$\text{O}(1^i)-\text{NH}_4(1)-\text{O}(3^{ii})$	141,4		
$\text{O}(1^i)-\text{NH}_4(1)-\text{O}(8^i)$	106,8		
$\text{O}(1^i)-\text{NH}_4(1)-\text{O}(8^{ii})$	97,7		
$\text{O}(3^{ii})-\text{NH}_4(1)-\text{O}(8^i)$	97,4		
$\text{O}(3^{ii})-\text{NH}_4(1)-\text{O}(8^{ii})$	92,3		
$\text{O}(8^i)-\text{NH}_4(1)-\text{O}(8^{ii})$	124,9		
$\text{NH}_4(2)-\text{O}(2^{ii})$	2,81	$\text{NH}_4(2)-\text{O}(7^{ii})$	2,98
$\text{NH}_4(2)-\text{O}(4)$	3,29	$\text{NH}_4(2)-\text{O}(7)$	3,08
$\text{O}(2^{ii})-\text{NH}_4(2)-\text{O}(4)$	136,8		
$\text{O}(2^{ii})-\text{NH}_4(2)-\text{O}(7^{ii})$	104,6		
$\text{O}(2^{ii})-\text{NH}_4(2)-\text{O}(7)$	97,9		
$\text{O}(4)-\text{NH}_4(2)-\text{O}(7^{ii})$	99,3		
$\text{O}(4)-\text{NH}_4(2)-\text{O}(7)$	92,5		
$\text{O}(7^{ii})-\text{NH}_4(2)-\text{O}(7)$	131,3		

environnement à 12 atomes d'oxygène. La Fig. 3 montre cet environnement en pointillés. Pour l'ion $\text{NH}_4^+(1)$ les distances $\text{NH}_4(1)-\text{O}$ varient de 2,79 à 3,48 \AA (valeur moyenne 3,19 \AA). Pour l'ion $\text{NH}_4^+(2)$ l'intervalle correspondant est de 2,79 à 3,52 \AA (valeur moyenne 3,17 \AA). Dans ces environnements à 12 nous avons cherché à isoler quatre atomes d'oxygène présentant une répartition pseudotétraédrique autour de l'ion NH_4^+ . L'hypothèse la plus vraisemblable est représentée en pointillés plus larges sur la Fig. 3. Les angles et longueurs de liaisons seraient alors ceux dans le Tableau 3.

Afin de préciser l'éventualité de liaisons hydrogène, un spectre d'absorption infrarouge de ce composé a été réalisé à 120 K par la technique de pastillage en matrice de KBr, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 457. L'observation d'un massif large de 2940 à 3460 cm^{-1} , où les bandes d'absorption $\nu_{\text{N-H}}$ [$\nu_3(F_2)$ et $\nu_1(A_1)$] ne sont pas résolues, ne permet pas de conclure. On peut toutefois penser que c'est le caractère pseudo-alcalin de l'ion NH_4^+ qui est prédominant puisque, comme nous allons le voir, le composé $\text{RbFe}(\text{CrO}_4)_2\alpha$ serait isotype de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2\alpha$.

Le type structural de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2\alpha$ dans la série $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$

La variété α du composé $\text{RbFe}(\text{CrO}_4)_2$ présente une maille également monoclinique, pseudo-orthorhombique, très voisine de celle de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2\alpha$: $a = 8,189(3)$, $b = 15,291(8)$, $c = 5,539(2)$ \AA , $\beta = 90,45(5)^\circ$. La réalisation de réticulogrammes de Rinsky, quelques mesures d'intensité de réflexions au diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius permettent d'émettre l'hypothèse de l'isotypie de ces deux composés.

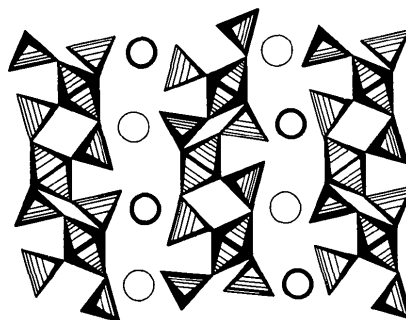
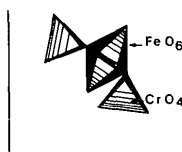


Fig. 4. Le type structural $\text{CsCr}(\text{CrO}_4)_2$.

De plus, un rapprochement s'impose avec $\text{CsFe}(\text{CrO}_4)_2$. Quand on passe de $M^I = \text{NH}_4$ à Rb et Cs, le volume de la maille prend les valeurs respectives 684,5, 691 et 737 \AA^3 . Le passage au cation Cs^+ s'accompagne, non seulement d'une augmentation du volume, mais aussi d'une augmentation de la symétrie: on passe du groupe d'espace $P2_1$ monoclinique au groupe d'espace $Pnma$ orthorhombique. Il est cependant raisonnable de ranger ces trois composés dans le même type cristallographique qui est celui de $\text{CsCr}(\text{CrO}_4)_2$. Ce type structural est schématisé sur la Fig. 4.

Pour compléter cette vue d'ensemble il est intéressant de noter que $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2$ semble différent des variétés α et β de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$. Les premières études réalisées sur ce composé (Bonnin, 1970b) permettent de penser à une isotypie avec $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$. Cette hypothèse devra être vérifiée par une étude sur monocristal.

Conclusion

Trois types structuraux ont actuellement été mis en évidence dans la série $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$:

– Le type monoclinique $\text{KCr}(\text{CrO}_4)_2$ (Wilhelmi, 1958): cette structure en feuillets est observée pour les composés $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2$ (Gravereau & Hardy, 1976) et la variété α de $\text{TlFe}(\text{CrO}_4)_2$.

– Le type orthorhombique $\text{Tl}^I\text{Tl}^{III}(\text{CrO}_4)_2$: structure tridimensionnelle qui est celle des variétés β de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{RbFe}(\text{CrO}_4)_2$ (Bonnin, Hardy & Garnier, 1973) et $\text{TlFe}(\text{CrO}_4)_2$.

– Le type orthorhombique $\text{CsCr}(\text{CrO}_4)_2$: structure en feuillets d'un autre type qui est celui de $\text{CsFe}(\text{CrO}_4)_2$. Les variétés α de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$ et $\text{RbFe}(\text{CrO}_4)_2$ présentent un type monoclinique,

pseudo-orthorhombique, que nous venons de décrire et qui est très proche de ce dernier type structural.

Les calculs nécessaires à ce travail ont été effectués aux Centres de Calcul de l'Université de Poitiers (CICUP) et du CNRS (CIRCE).

Références

- BONNIN, A. (1970a). Thèse, Rennes.
 BONNIN, A. (1970b). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **271**, 818–821.
 BONNIN, A., DIAZ-CACERES, J., GRAVEREAU, P. & HARDY, A. (1974). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **279**, 939–942.
 BONNIN, A., HARDY, A. & GARNIER, E. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 1381–1384.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3056.
 DAVIS, M. F. & WHITAKER, A. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 822–823.
 GRAVEREAU, P. (1975). Thèse, Poitiers.
 GRAVEREAU, P. & HARDY, A. (1976). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **99**, 206–210.
 HARDY, A. & GABORIAUD, F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2329–2332.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
 KOZ'MIN, P. A. & SURAZHSKAYA, M. D. (1968). *Zh. Strukt. Khim.* **9**, 917.
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
 TOURNARIE, M. (1969). *J. Phys. Radium*, **30**, 737–750.
 TOURNARIE, M. & HARDY, A. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, **274**, 128–131.
 WILHELMI, K. A. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1965–1976.
 WILHELMI, K. A. (1966a). *Ark. Kem.* **26**, 131–139.
 WILHELMI, K. A. (1966b). *Ark. Kem.* **26**, 141–147.
World List of Crystallographic Computer Programs (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1367–1373

The Crystal and Molecular Structure of 2,*trans*-4,*cis*-6,*trans*-8-Tetramethoxy-1,3,5,7-tetramethyl-2,4,6,8-tetraoxocyclotetraphosphazane, [CH₃N.P(O)OCH₃]₄

BY G. J. BULLEN

Department of Chemistry, University of Essex, Colchester CO4 3SQ, England

AND N. L. PADDOCK AND D. J. PATMORE

Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada V6T 1W5

(Received 15 September 1976; accepted 22 October 1976)

The molecular rearrangement of the phosphazene [NP(OCH₃)₂]₄ by reaction with methyl iodide gives two isomers of the phosphazane [CH₃N.P(O)OCH₃]₄ which have similar ¹H NMR spectra but appreciably different IR spectra. Crystals of the more abundant isomer (the 2,*trans*-4,*cis*-6,*trans*-8 isomer, m.p. 216–218°C) are monoclinic, *a* = 17.31, *b* = 7.40, *c* = 15.60 Å, β = 110.54°, space group C2/c, Z = 4. The atomic positions were determined by least-squares refinement from X-ray diffractometer intensities, the final *R* being 0.053 for 1762 reflexions. The molecule has exact twofold symmetry and a close approximation to symmetry $\bar{4}$, the eight-membered phosphazane ring having a slightly distorted boat conformation. Mean bond lengths are: P–N 1.673, P=O 1.469, P–O 1.579, C–O 1.456, N–C 1.501 Å. The shortness of the P–N bonds and the near coplanarity of the bonds at N atoms indicate partial π-bonding in the phosphazane ring. Mean bond angles in the ring are: N–P–N 106.9 and P–N–P 122.5°.

Introduction

Cyclic P,N compounds in which the skeletal structure is based on formally single P–N bonds (phosphazanes) are less common than those with π-bonding within the ring (phosphazenes), but their structures are potentially just as informative. The oxophosphazanes

[RN.P(O)OR]_{*n*} are especially interesting, because (at least for *n* = 3, 4) they can be made (Fitzsimmons, Hewlett & Shaw, 1964) by rearrangement of the isomeric alkoxyphosphazenes [NP(OR)₂]_{*n*}, so making it possible to compare the structural effects of exocyclic and endocyclic π-bonding, other molecular changes being kept to a minimum. The structure of the