

Structure du Tripolychromate de Potassium $K_2Cr_3O_{10}$

PAR D. BLUM, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 5 juillet 1978, accepté le 8 novembre 1978)

Abstract. $K_2Cr_3O_{10}$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 7.618$ (3), $b = 17.791$ (8), $c = 7.354$ (3) Å, $\beta = 99.20$ (5)°, $Z = 4$, $D_x = 2.69$ Mg m⁻³. The crystal structure of this salt has been solved by using 1904 independent reflections with a final R value of 0.049 corresponding to the 1586 highest values. The structure is made up of Cr_3O_{10} polyanions and is held together by K atoms surrounded by irregular O tetradecahedra.

Introduction. A ce jour, les structures des tripolychromates suivants ont été déterminées: $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, orthorhombique $Pbca$ (Seiter, 1957), $Cs_2Cr_3O_{10}\beta$, trigonal $R3c$ (Mattes & Meschede, 1973), $Rb_2Cr_3O_{10}$, isomorphe de $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ (Löfgren, 1974), $(CN_3H_6)_2Cr_3O_{10}$, monoclinique $C2/c$ (Stępień & Grabowski, 1977). D'après Mattes & Meschede (1973), il existe également une forme α de $Cs_2Cr_3O_{10}$, isomorphe de $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$.

Dans sa thèse Seiter (1957) fournit les données cristallographiques concernant $K_2Cr_3O_{10}$, monoclinique $P2_1/n$, sans en préciser la structure cristalline qui fait l'objet du présent travail.

Tableau 1. Dépouillement d'un diagramme du poudre de $K_2Cr_3O_{10}$

Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu mesurées sur un diffractogramme effectué à vitesse lente $|\frac{1}{8}^\circ$ (θ) min⁻¹ en utilisant la longueur d'onde du cuivre $K\alpha_1\alpha_2$.

hkl	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}	hkl	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
0 2 0	8,87	8,85	30	1 5 0	3,206	3,207	64
0 1 1	6,70	6,68	30	2 3 0	3,161	3,158	24
1 2 0	5,72	5,72	39	0 3 2	3,085	3,084	66
1 0 1	5,71			2 3 1	3,063	3,061	76
1 1 1	5,43	5,44	29	1 5 1	3,013	3,012	36
1 0 1	4,81	4,80	46	1 1 2	3,013		
1 2 1	4,80			1 3 2	3,010		
1 3 0	4,64	4,63	12	2 2 1	2,937	2,938	46
1 1 1	4,64			2 0 2	2,855	2,855	17
0 4 0	4,43	4,43	43	1 5 1	2,854	2,823	16
1 3 1	4,11	4,10	17	2 1 2	2,818		
1 3 1	3,729	3,728	23	0 6 1	2,737	2,737	16
2 1 1	3,510	3,511	54	2 2 2	2,717	2,716	52
1 4 1	3,502	3,502	40	1 3 2	2,716		
2 2 0	3,446	3,447	96	1 6 1	2,625	2,627	15
0 2 2	3,348	3,349	100	2 5 1	2,520	2,522	9
1 4 1	3,259	3,257	79	0 1 3	2,388	2,388	49
1 2 2	3,254						

Ce composé a été préparé en introduisant du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ dans de l'acide nitrique HNO_3 dilué et chaud. La solution ainsi obtenue est ensuite abandonnée à température ambiante jusqu'à l'obtention de cristaux orangés de $K_2Cr_3O_{10}$.

L'étude de la structure d'un de ces cristaux a confirmé le groupe $P2_1/n$ donné par Seiter (1957). Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel, effectué à vitesse lente $|\frac{1}{8}^\circ$ (θ) min⁻¹ à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco à la longueur d'onde $K\alpha_1\alpha_2$ (1,5418 Å) du cuivre. L'affinement par moindres carrés des données angulaires conduit à une maille: $a = 7,592$ (3); $b = 17,740$ (5); $c = 7,339$ (3) Å; $\beta = 99,83$ (5)°.

Ces paramètres sont légèrement différents de ceux obtenus à l'aide du diffractomètre automatique et utilisés pour la détermination de la structure.

Le cristal utilisé était un fragment approximativement sphérique dont le diamètre moyen mesurait environ 0,16 mm. 1904 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la longueur d'onde de l'argent $K\alpha_1\alpha_2$ (0,5608 Å) monochromatisée par une lame de graphite. Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1,40^\circ$ à la vitesse de $0,03^\circ$ s⁻¹. Le fond continu était mesuré durant 5 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à 26° (θ). Les deux réflexions de référence utilisées (064 et 064) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure.

L'analyse structurale a été effectuée selon des méthodes directes. Le programme *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) a permis d'obtenir une synthèse de Fourier rendant possible la localisation des atomes de chrome et de potassium. Les pics interatomiques déduits de ces positions ont pu être vérifiés par l'examen de la fonction de Patterson. Après quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) de ces positions, une première synthèse de Fourier-différence fournit sept des dix sites d'oxygène puis, après de nouveaux cycles d'affinement, une seconde synthèse de Fourier-différence donne les trois sites restant.

Les 15 sites ainsi trouvés, situant la totalité de l'arrangement atomique, sont alors affinés en utilisant d'abord des paramètres thermiques isotropes, ce qui conduit à une valeur du résidu cristallographique R de

0,089, puis, après élimination de 318 raies très faibles et mal mesurées ($F_o < 8$ dans notre échelle de mesure), avec des paramètres thermiques anisotropes qui amènent finalement à $R = 0,049$.*

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34048: 11 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. Paramètres des positions atomiques et B_{eq} pour $K_2Cr_3O_{10}$

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

Sites	x	y	z	B_{eq} (Å ²)	
Cr(1)	4(e)	0,9658 (2)	0,27747 (6)	0,0435 (2)	1,90
Cr(2)	4(e)	0,6679 (1)	0,40709 (6)	0,9091 (2)	1,72
Cr(3)	4(e)	0,8380 (1)	0,49915 (7)	0,2583 (2)	1,89
K(1)	4(e)	0,3662 (2)	0,41376 (9)	0,3457 (2)	2,37
K(2)	4(e)	0,0733 (2)	0,6965 (1)	0,4651 (2)	2,98
O(E11)	4(e)	0,119 (1)	0,3079 (4)	0,2037 (9)	5,27
O(E12)	4(e)	0,5463 (8)	0,2776 (3)	0,4065 (7)	3,40
O(E13)	4(e)	0,3166 (8)	0,2636 (3)	0,6379 (8)	4,04
O(L12)	4(e)	0,3567 (6)	0,1459 (3)	0,4017 (6)	2,48
O(E21)	4(e)	0,0373 (7)	0,1403 (3)	0,5139 (7)	2,92
O(E22)	4(e)	0,0736 (7)	0,0751 (3)	0,2037 (7)	3,08
O(L23)	4(e)	0,2816 (6)	0,5083 (3)	0,9817 (6)	2,36
O(E31)	4(e)	0,0417 (7)	0,4762 (4)	0,2572 (9)	4,61
O(E32)	4(e)	0,1709 (8)	0,4170 (3)	0,6676 (8)	3,74
O(E33)	4(e)	0,2432 (9)	0,0585 (4)	0,8785 (8)	4,38

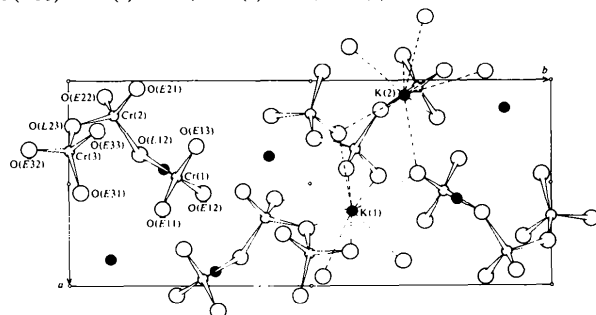


Fig. 1. Projection sur le plan (ab) de l'arrangement atomique de $K_2Cr_3O_{10}$.

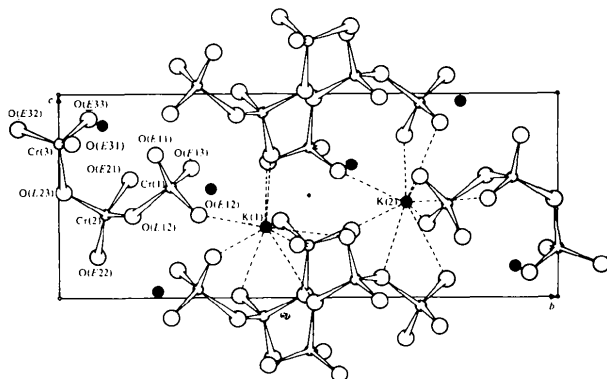


Fig. 2. Projection sur le plan (bc) de l'arrangement atomique de $K_2Cr_3O_{10}$.

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans l'anion Cr_3O_{10} et dans les polyèdres $K(1)O_9$ et $K(2)O_9$

Tétraèdre $Cr(1)O_4$		Tétraèdre $Cr(2)O_4$	
Cr(1)—O(E11)	1,614 (6)	Cr(2)—O(L12)	1,727 (5)
Cr(1)—O(E12)	1,597 (6)	Cr(2)—O(E21)	1,593 (5)
Cr(1)—O(E13)	1,600 (6)	Cr(2)—O(E22)	1,597 (5)
Cr(1)—O(L12)	1,834 (5)	Cr(2)—O(L23)	1,720 (5)
O(E11)—Cr(1)—O(E12)	111,1 (3)	O(L12)—Cr(2)—O(E21)	108,3 (2)
O(E11)—Cr(1)—O(E13)	108,5 (3)	O(L12)—Cr(2)—O(E22)	109,2 (2)
O(E11)—Cr(1)—O(L12)	112,0 (3)	O(L12)—Cr(2)—O(L23)	111,5 (2)
O(E12)—Cr(1)—O(E13)	111,4 (3)	O(E21)—Cr(2)—O(E22)	109,9 (3)
O(E12)—Cr(1)—O(L12)	106,4 (3)	O(E21)—Cr(2)—O(L23)	110,3 (2)
O(E13)—Cr(1)—O(L12)	107,3 (3)	O(E22)—Cr(2)—O(L23)	107,5 (3)
Tétraèdre $Cr(3)O_4$		Liaisons $Cr(1)O_4$ — $Cr(2)O_4$ — $Cr(3)O_4$	
Cr(3)—O(L23)	1,857 (4)	Cr(1)—O(L12)—Cr(2)	133,8 (3)
Cr(3)—O(E31)	1,606 (6)	Cr(2)—O(L23)—Cr(3)	123,0 (3)
Cr(3)—O(E32)	1,594 (6)		
Cr(3)—O(E33)	1,600 (7)		
O(L23)—Cr(3)—O(E31)	107,7 (3)		
O(L23)—Cr(3)—O(E32)	110,5 (3)		
O(L23)—Cr(3)—O(E33)	106,4 (3)		
O(E31)—Cr(3)—O(E32)	109,5 (3)		
O(E31)—Cr(3)—O(E33)	111,2 (3)		
O(E32)—Cr(3)—O(E33)	111,3 (3)		
Polyèdre $K(1)O_9$		Polyèdre $K(2)O_9$	
K(1)—O(E11)	2,748 (7)	K(2)—O(E11)	3,038 (8)
K(1)—O(E12)	2,784 (6)	K(2)—O(E12)	2,938 (6)
K(1)—O(E21)	3,098 (6)	K(2)—O(E12 ¹)	3,096 (6)
K(1)—O(E22)	2,853 (5)	K(2)—O(E13)	3,030 (6)
K(1)—O(E22 ¹)	2,939 (6)	K(2)—O(E13 ¹)	3,142 (6)
K(1)—O(L23)	3,140 (5)	K(2)—O(L12)	2,972 (5)
K(1)—O(E31)	2,693 (6)	K(2)—O(E21)	3,035 (6)
K(1)—O(E32)	2,992 (7)	K(2)—O(E32)	2,812 (6)
K(1)—O(E33)	2,886 (7)	K(2)—O(E33)	2,965 (6)

Le Tableau 2 donne les paramètres des positions atomiques de cet arrangement et les facteurs d'agitation thermique isotropes.

Discussion. Les Figs. 1 et 2 représentent les projections sur les plans ab et bc de l'arrangement atomique de $K_2Cr_3O_{10}$.

Les anions tripolychromates Cr_3O_{10} s'enroulent en spirale autour des axes 2_1 (non représentés sur les figures).

Les atomes de potassium assurent la cohésion de la structure en s'entourant chacun d'un tétraédraire irrégulier de neuf oxygènes. Chaque tétraédraire $K(1)O_9$ se lie à son centrosymétrique $K(1)O_9$ le plus proche par son arête $O(E22)$ — $O(E22^1)$ et à trois tétraédraires $K(2)O_9$ par ses arêtes $O(E12)$ — $O(E21)$, $O(E11)$ — $O(E32)$ et $O(E12)$ — $O(E33)$. Chaque tétraédraire $K(2)O_9$ se lie à cinq autres tétraédraires: deux tétraédraires $K(2)O_9$, par deux arêtes $O(E12)$ — $O(E13)$, et trois tétraédraires $K(1)O_9$, par ses arêtes $O(E12)$ — $O(E33)$, $O(E12)$ — $O(E21)$ et $O(E11)$ — $O(E32)$. Les polyèdres de coordination des cations potassium forment un enchaînement tridimensionnel.

Le Tableau 3 donne les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'anion Cr_3O_{10} , ainsi que les distances potassium—oxygène.

Références

LÖFGREN, P. (1974). *Chem. Scr.* **5**, 91–96.MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, Angleterre.MATTES, R. & MESCHEDE, W. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **395**, 216–222.PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

SEITER, E. D. (1957). Thesis, Rutgers Univ., New Brunswick.

STĘPIEŃ, A. & GRABOWSKI, M. J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2924–2927.*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 456–457

Rubidium Tetrabromomanganate(II)

By J. GOODYEAR, E. M. ALI AND H. H. SUTHERLAND

Physics Department, The University, Hull HU6 7RX, England

(Received 1 November 1978; accepted 21 November 1978)

Abstract. $Rb_2[MnBr_4]$, tetragonal, $I4/mmm$, $a = 5.37$ (2), $c = 17.32$ (5) Å, $D_o = 3.60$, $D_x = 3.63$ Mg m^{-3} , $Z = 2$. The final R was 0.090 for 123 visually estimated data. $MnBr_6$ octahedra share equatorial vertices to form layers of linked octahedra perpendicular to [001], there being two such layers in the unit cell. The Rb ions lie in the same z planes as the Br ions at the unshared vertices. The structure is isomorphous with that of $K_2[NiF_4]$.

Introduction. This work forms part of an investigation of the structures of compounds in the systems $RbCl/MnCl_2$ and $RbBr/MnBr_2$. The structure of $Rb_2[MnCl_4]$ (Goodyear, Ali & Steigmann, 1977) was found to be isomorphous with that of $K_2[NiF_4]$ and the cell parameters and observed density of $Rb_2[MnBr_4]$ suggest that the latter also has the same structure.

Pink crystals of the material were prepared by heating stoichiometric amounts of $RbBr$ and $MnBr_2$ in an evacuated silica tube until molten and then cooling the sample to room temperature at a rate of about 5 K h^{-1} . The crystal selected for X-ray study was mounted in a sealed Lindemann-glass tube because of the hygroscopic nature of the material.

Cell dimensions were determined from $\alpha_1 - \alpha_2$ doublet separations on a zero-layer Weissenberg photograph taken with $Cu K\alpha$ radiation ($\lambda_{\alpha_1} = 1.54051$ Å).

Intensities were collected from equi-inclination Weissenberg photographs taken about a with $Mo K\alpha$ radiation. The intensities of 123 symmetrically independent reflexions were measured visually from layers 0–4 from accurately timed film exposures. The only systematically absent reflexions were of the type $h + k + l = 2n + 1$, consistent with the space group ($I4/mmm$) of $K_2[NiF_4]$. The observed data were

corrected for the Lorentz–polarization factor and for absorption by assuming the crystal to be cylindrical with a mean $\mu r = 0.96$.

Positional parameters and individual isotropic temperature factors suggested by the $Rb_2[MnCl_4]$ structure were assumed and after least-squares refinement $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ attained a minimum value of 0.090 at which stage the shift in each atomic parameter was $< 0.1\sigma$. The calculated values of the structure factors of the 100 unobserved reflexions were all less than the minimum observable value. Scattering factors for Rb^+ , Mn^{2+} and Br^- were taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Table 1. Final atomic parameters (origin at centre $4/mmm$)

	Equipoint	x	y	z	B (Å ²)
Mn	2(a)	0	0	0	1.65 (71)
Rb	4(e)	0	0	0.3505 (11)	1.56 (28)
Br(1)	4(e)	0	0	0.1495 (11)	1.72 (29)
Br(2)	4(c)	0	$\frac{1}{2}$	0	1.55 (22)

Table 2. Selected interatomic distances (Å)

		Multiplicity	Location of atoms		
Mn–Br octahedron					
Mn–Br(1 ^l)	2.589 (20)	2	Mn	0	0 0
Mn–Br(2 ^l)	2.685 (10)	4	Rb	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $-z$
Br(1 ^l)–Br(2 ^l)	3.730 (16)	8	Br(1 ^l)	0	0 z
Br(2 ^l)–Br(2 ^{ll})	3.797 (14)	4	Br(1 ^{ll})	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $-z$
			Br(2 ^l)	0	$\frac{1}{2}$ 0
Rb–Br distances					
Rb–Br(1 ^l)	3.797 (14)	4	Br(2 ^{ll})	$\frac{1}{2}$	0 0
Rb–Br(1 ^{ll})	3.481 (28)	1			
Rb–Br(2 ^l)	3.730 (16)	4			